



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗΣ**

---

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

**<< ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ >>**

*" Σύνθεση Και Χαρακτηρισμός Νανοσωματιδίων ZnO Και Μελέτη  
Δομών M/ZnO NPs/Au (M: Au, Ag, Zn) Με Χαρακτηριστικά ReRAM "*

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΓΡΑΒΒΑΝΗ ΓΕΩΡΓΙΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

Δρ. ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΜΠΟΥΚΟΣ

ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Α

Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ Ι.Ν.Ν

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΗΣ**

---

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

**<< ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ >>**

*" Σύνθεση Και Χαρακτηρισμός Νανοδομημένων ZnO Και Μελέτη  
Δομών M/ZnO NPs/Au (M: Au, Ag, Zn) Με Χαρακτηριστικά ReRAM "*

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΓΡΑΒΒΑΝΗ ΓΕΩΡΓΙΑΣ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

ΙΩΑΝΝΗΣ ΡΑΠΤΗΣ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΜΠΟΥΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021

*27/11/18*

## ***ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ***

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών "Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις".

Η εργασία εκπονήθηκε με την συνεργασία δύο εργαστηρίων, του εργαστηρίου Ηλεκτρικού Χαρακτηρισμού με υπεύθυνο Καθηγητή τον Δρ. Δημήτρη Τσουκαλά που στεγάζεται στο Ε.Μ.Π και το εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας με υπεύθυνο τον Δρ. Νικόλαο Μπούκο, Ερευνητή Α στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Μπούκο για τη συνεχή καθοδήγηση του σε ότι ζήτημα προέκυψε κατά τη διάρκεια της μελέτης μου, καθώς και για το χρόνο που μου αφιέρωσε προκειμένου να βγει το βέλτιστο δυνατό αποτέλεσμα.

Θέλω να ευχαριστήσω τον Δρ. Ηλία Σακέλλη για τη καθοριστική συμβολή του στην εκπόνηση αυτής της εργασίας και για την υπομονή και καθοδήγηση του καθόλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου (Παναγιώτης, Παναγιώτα, Αντώνης, Δημήτρης) για τη συνεχή στήριξή τους στις επιλογές μου.

*Γραββάνη Γεωργία*

Ονοματεπώνυμο

© (2020) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται στο παρόν έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

# Πίνακας Περιεχομένων

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b> .....	5
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ</b> .....	7
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ</b> .....	9
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	13
<b>ABSTRACT</b> .....	14
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	15
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-ΜΝΗΜΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ</b> .....	16
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	16
2.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ .....	17
2.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΝΗΜΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ .....	20
2.3.1 Μονοπολική εναλλαγή αντίστασης.....	21
2.3.2 Διπολική εναλλαγή αντίστασης .....	22
2.3.3 Συνυπάρχουσα Διπολική/Μονοπολική εναλλαγή αντίστασης .....	23
2.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ .....	23
2.4.1 Μνήμη βασισμένη σε οξείδια.....	23
2.4.2 Μνήμη αλλαγής φάσης.....	24
2.4.3 Μνήμη μεταβαλλόμενης κατάστασης σθένους.....	26
2.4.4 Μνήμη ηλεκτροχημικής επιμετάλλωσης.....	27
2.4.5 Θερμο-χημική μνήμη .....	28
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	29
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ</b> .....	31
3.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ .....	31
3.2 ΧΗΜΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ.....	33
3.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ .....	34
3.4 ΕΝΔΟΓΕΝΕΙΣ ΑΤΕΛΕΙΕΣ .....	35
3.4.1 Εισαγωγή.....	35
3.4.2 Ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου.....	36
3.4.3 Κενές θέσεις οξυγόνου.....	37
3.4.4 Κενές θέσεις ψευδαργύρου.....	38
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	40
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΕΣ ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ</b> .....	42
4.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΕΝΟΙ ΑΠΟ ΤΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ .....	42
4.1.1 Αγωγιμότητα θερμοϊονικής εκπομπής ή εκπομπής Schottky.....	43
4.1.2 Αγωγιμότητα σήραγγας Fowler-Nordheim.....	44
4.1.3 Αγωγιμότητα εκπομπής θερμοϊονικού πεδίου .....	45
4.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΕΝΟΙ ΑΠΟ ΤΟΝ ΗΜΙΑΓΩΓΟ .....	46
4.2.1 Αγωγιμότητα Poole-Frenkel .....	46
4.2.2 Αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου .....	47
4.2.3 Αγωγιμότητα θερμικής διέγερσης.....	49
4.2.4 Αγωγιμότητα διαδοχικών αλμάτων φορέων φορτίου .....	50
4.2.5 Ωμική αγωγιμότητα .....	52
4.2.6 Ιοντική αγωγιμότητα.....	52
4.2.7 Αγωγιμότητα σήραγγας παγίδων .....	53
4.2.8 Σύνοψη μηχανισμών αγωγιμότητας .....	55

<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>56</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ .....</b>	<b>57</b>
5.1 ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ ΜΕ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗ .....	57
5.2 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΔΕΣΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ .....	57
5.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ .....	60
5.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ .....	62
5.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ .....	66
5.6 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟ-ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ .....	68
5.7 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ .....	71
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>73</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6-ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΝΗΜΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗΣ</b>	
<b>ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ <math>AU/Zn/Zn\ NPS/ZnO/Au/SiO_2/Si</math> .....</b>	<b>74</b>
6.1 ΒΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ $AU/Zn/Zn\ NPS/Au/SiO_2/Si$ .....	74
6.1.1 Παρασκευή εναιωρήματος νανοσωματιδίων $ZnO$ .....	74
6.1.2 Κατασκευή ηλεκτροδίων μέσω εναπόθεσης με δέσμη ηλεκτρονίων .....	75
6.1.3 Επικάλυψη με τη μέθοδο της περιστροφής .....	77
6.1.4 Ολοκλήρωση δομής MSM .....	78
6.2 ΔΟΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ .....	79
6.2.1 Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ.....	79
6.2.2 Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.....	81
6.2.3 Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης.....	82
6.2.4 Φάσμα εκπομπής φωτο-φωταύγειας.....	84
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>86</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7-ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΝΗΜΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗΣ</b>	
<b>ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ .....</b>	<b>87</b>
7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	87
7.2 ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ.....	90
7.3 ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ.....	93
7.4 ΣΥΝΥΠΑΡΕΧ ΣΥΝΗΘΟΥΣ ΚΑΙ ΑΣΥΝΗΘΟΥΣ ΔΙΠΟΛΙΚΗΣ ΕΝΑΛΛΑΓΗΣ .....	96
7.5 ΠΑΛΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ .....	101
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>105</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8-ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΝΗΜΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ</b>	
<b><math>AU/Zn/Zn\ NPS/Si/SiO_2</math> ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ</b>	
<b>ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....</b>	<b>106</b>
8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	106
8.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ .....	110
8.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ .....	114
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>129</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΕΙΣ.....</b>	<b>130</b>



## Πίνακας Σχημάτων

ΣΧΗΜΑ 2.1.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΜΝΗΜΗΣ ReRAM ΤΥΠΟΥ 0T1R ΣΕ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ CROSSBAR ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ $4 \times 5$ .	17
ΣΧΗΜΑ 2.2.1: Η ΘΕΜΕΛΙΩΣΗ ΤΗΣ ΙΔΕΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΕΝΟΣ MEMRISTOR ΟΠΩΣ ΠΡΟΤΑΘΗΚΕ ΑΠΟ ΤΟΝ LEON CHUA ΒΑΣΕΙ ΤΩΝ ΤΡΙΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΕΝΟΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΥ ΚΥΚΛΩΜΑΤΟΣ.	19
ΣΧΗΜΑ 2.3.1: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ-ΤΑΣΗΣ ΕΝΟΣ MEMRISTOR ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΙ (Α) ΜΟΝΟΠΟΛΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΝΑΛΛΑΓΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ (Β) ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΝΑΛΛΑΓΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ. “CC = COMPLIANCE CURRENT, ΡΕΥΜΑ ΣΥΜΜΟΡΦΩΣΗΣ”	20
ΣΧΗΜΑ 3.1.1: ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΒΟΥΡΤΣΙΤΗ.	32
ΣΧΗΜΑ 3.1.2: ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΣΦΑΛΛΕΡΙΤΗ.	32
ΣΧΗΜΑ 3.1.3: ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΟΡΥΚΤΟΥ ΑΛΑΤΟΣ.	33
ΣΧΗΜΑ 3.3.1: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΖΩΝΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ (Α) ΒΟΥΡΤΣΙΤΗ, (Β) ΣΦΑΛΛΕΡΙΤΗ ΚΑΙ (Γ) ΟΡΥΚΤΟΥ ΑΛΑΤΟΣ, ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΕΝΩΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΘΕΩΡΙΑΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ ΓΕΝΙΚΕΥΜΕΝΗΣ ΒΑΘΜΙΔΑΣ (DENSITY FUNCTIONAL THEORY, GENERALIZED GRADIENT APPROXIMATION, DFT-GGA).	35
ΣΧΗΜΑ 4.1.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΔΟΜΗΣ MSM ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΘΕΡΜΙΟΝΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ, ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΣΗΡΑΓΓΟΣ FOWLER-NORDHEIM ΚΑΙ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΘΕΡΜΙΟΝΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ.	42
ΣΧΗΜΑ 4.1.1.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΕΚΠΟΜΠΗΣ SHCOTTKY.	43
ΣΧΗΜΑ 4.1.2.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΣΗΡΑΓΓΟΣ FOWLER-NORDHEIM ΣΤΗ ΔΟΜΗ MSM.	45
ΣΧΗΜΑ 4.2.1.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ POOLE-FRENKEL. ΟΙ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ $\varphi_{PF}$ , $EC$ ΚΑΙ $Et$ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΟΥΝ ΤΟ ΥΨΟΣ ΤΟΥ ΦΡΑΓΜΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ POOLE-FRENKEL, ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΣΤΟ ΕΛΑΧΙΣΤΟ ΤΗΣ ΖΩΝΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΤΗΣ ΠΑΓΙΔΑΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ.	46
ΣΧΗΜΑ 4.2.4.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΔΙΑΔΟΧΙΚΩΝ ΑΛΜΑΤΩΝ ΦΟΡΕΩΝ ΦΟΡΤΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΠΗΔΗΣΕΩΝ NNH ΚΑΙ VRH.	50
ΣΧΗΜΑ 4.2.6.1: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΗΜΙΑΓΩΓΟΥ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (Α) ΑΠΟΥΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΚΑΙ (Β) ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ. ΟΙ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ $q\varphi_B$ , $E$ ΚΑΙ $d$ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΥΨΟΣ ΤΟΥ ΦΡΑΓΜΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ, ΤΟ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΟ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΠΕΔΙΟ ΚΑΙ Η ΑΠΟΣΤΑΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΔΥΟ ΔΙΑΔΟΧΙΚΩΝ ΑΛΜΑΤΩΝ.	53
ΣΧΗΜΑ 4.2.7.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΣΗΡΑΓΓΑΣ ΠΑΓΙΔΩΝ ΣΤΗ ΔΟΜΗ MSM.	54
ΣΧΗΜΑ 4.2.8.1: ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΤΟ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΠΕΔΙΟ Η ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΗ ΤΑΣΗ ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΕΝΑΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ.	55
ΣΧΗΜΑ 5.3.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ X ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ BRAGG-BRENTANO.	61
ΣΧΗΜΑ 5.4.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΒΑΘΟΥΣ ΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΔΕΣΜΗΣ.	64
ΣΧΗΜΑ 5.4.2: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΕΝΟΣ ΤΥΠΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΣΑΡΩΣΗΣ.	65
ΣΧΗΜΑ 5.5.2: ΠΛΕΓΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΜΜΕΝΟ ΜΕ ΔΥΟ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ, FORMVAR ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΑ.	67
ΣΧΗΜΑ 5.5.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΕΝΟΣ ΤΥΠΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ.	67
ΣΧΗΜΑ 5.6.1: ΑΠΛΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΝ JABLONSKI.	69
ΣΧΗΜΑ 5.6.2: ΣΧΕΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΕΚΠΟΜΠΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΜΗΚΟΣ ΚΥΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΠΟΥ ΕΚΠΕΜΠΕΤΑΙ (ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ).	70
ΣΧΗΜΑ 5.6.3: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΕΝΟΣ ΤΥΠΙΚΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟΥ ΦΩΤΟ-ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ.	71

ΣΧΗΜΑ 5.7.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΟΥ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΟΥ ΠΑΛΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΑΛΜΙΚΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΣΥΣΚΕΥΩΝ ReRAM.....	72
ΣΧΗΜΑ 6.1.1.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ZnO. ...	75
ΣΧΗΜΑ 6.1.2.1: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΞΑΧΝΩΣΗ. ....	76
ΣΧΗΜΑ 6.1.2.2: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΣΚΛΗΡΗΣ ΜΑΣΚΑΣ ΑΠΟ ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟ ΑΤΣΑΛΙ ΣΥΝΟΛΙΚΩΝ ΕΠΑΦΩΝ 13x13 ΜΕ ΚΑΘΕ ΕΠΑΦΗ ΝΑ ΕΧΕΙ ΕΜΒΑΔΟΝ 429x429 μm <sup>2</sup> . ....	76
ΣΧΗΜΑ 6.1.3.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗΣ ΕΞΕΛΙΞΗΣ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ. ....	77
ΣΧΗΜΑ 6.1.4.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΙΑΔΟΧΙΚΩΝ ΣΤΑΔΙΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ Zn/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si. ....	78
ΣΧΗΜΑ 6.2.1.1: ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ (Α) ΠΡΟΤΥΠΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ XRD ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΒΟΥΡΤΣΙΤΗ ΚΑΙ (Β) ΦΑΣΜΑΤΟΣ XRD ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ N44. ....	80
ΣΧΗΜΑ 6.2.3.1: ΕΓΚΑΡΣΙΑ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ Au/Zn/ZnO/Au/SiO <sub>2</sub> /Si ΣΕ ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ 20000x.....	81
ΣΧΗΜΑ 6.2.3.1: ΕΙΚΟΝΑ ΦΩΤΕΙΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΕΚΤΙΜΑΤΑΙ ΤΟ ΜΕΣΟ ΜΕΓΕΘΟΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ZnO ΠΕΡΙΠΟΥ 10 – 15 nm. ....	82
ΣΧΗΜΑ 6.2.3.2: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΕΠΙΠΕΔΩΝ (100) ΚΑΙ (001) ΣΕ ΕΙΚΟΝΑ ΥΨΗΛΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΜΕΣΩ ΓΡΗΓΟΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER (FAST FOURIER TRANSFORM, FFT).....	83
ΣΧΗΜΑ 6.2.4.2: ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ. ....	85
ΣΧΗΜΑ 6.2.4.1: ΦΑΣΜΑ ΦΩΤΟ-ΦΩΤΑΥΓΕΙΑΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ZnO. ....	85
ΣΧΗΜΑ 7.1.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΚΑΜΠΥΛΩΝ I-V ΜΕ ΚΥΚΛΟ ΣΑΡΩΣΗΣ <i>negative bias</i> → 0 → <i>positive bias</i> → 0 → <i>negative bias</i> . ....	88
ΣΧΗΜΑ 7.1.2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ I-V ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si. ....	89
ΣΧΗΜΑ 7.1.3: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΠΑΓΙΔΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΠΟΠΑΓΙΔΕΥΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΩΣ ΑΙΤΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΕΝΑΛΛΑΓΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΟΣ 7.1.1. ....	90
ΣΧΗΜΑ 7.2.1: ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ SCLC ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ I-V ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si. ....	92
ΣΧΗΜΑ 7.2.2: ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ SCLC ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ I-V ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si. ....	92
ΣΧΗΜΑ 7.2.3: ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ SCLC ΚΑΙ TAT ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ I-V ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si. ....	93
ΣΧΗΜΑ 7.3.1: (Α) ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΝΤΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΩΣΗΣ, (Β) ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ I-V ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si. ....	94
ΣΧΗΜΑ 7.3.2: (Α) ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΝΤΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΩΣΗΣ, (Β) ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ I-V ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si. ....	95
ΣΧΗΜΑ 7.3.3: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΝΤΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΑΣΗ ΑΡΝΗΤΙΚΗΣ ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΝΗΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΑΣΗ ΘΕΤΙΚΗΣ ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑΣ, ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΔΟΜΗ Ag/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si. ....	96
ΣΧΗΜΑ 7.4.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΡΕΥΜΑΤΟΣ-ΤΑΣΗΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΣΥΝΥΠΑΡΕΞΗΣ ΣΥΝΗΘΟΥΣ ΚΑΙ ΑΣΥΝΗΘΟΥΣ ΔΙΠΟΛΙΚΗΣ ΕΝΑΛΛΑΓΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ. ΤΟ ΜΠΛΕ ΒΕΛΟΣ ΤΑΥΤΙΖΕΤΑΙ ΜΕ ΤΗ ΣΤΑΔΙΑΚΗ ΑΥΞΗΣΗ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ, ΕΝΩ ΤΟ ΚΟΚΚΙΝΟ ΜΕ ΤΗΝ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΚΟΜΒΩΝ ΠΡΟΣ ΤΟ ΜΗΔΕΝ.....	98
ΣΧΗΜΑ 7.4.2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ I-V ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΣΥΝΥΠΑΡΕΞΗΣ ΣΥΝΗΘΟΥΣ ΚΑΙ ΑΣΥΝΗΘΟΥΣ ΔΙΠΟΛΙΚΗΣ ΕΝΑΛΛΑΓΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ (Α), (Β) ΚΑΙ (Γ) ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si, (Δ)-(Ε) ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si, (Η) ΚΑΙ (Θ) ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΔΟΜΗ Ag/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si. ....	99
ΣΧΗΜΑ 7.4.3: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΠΟΡΕΙΑΣ ΜΙΑΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΜΕ ΜΟΝΟΠΟΛΙΚΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ (ΚΟΚΚΙΝΟ ΒΕΛΟΣ) ΚΑΙ ΜΙΑΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΜΕ ΔΙΠΟΛΙΚΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑ (ΜΠΛΕ ΒΕΛΟΣ), ΟΙ ΟΠΟΙΕΣ ΕΧΟΥΝ ΚΟΙΝΗ ΑΡΧΗ ΓΙΑ ΑΡΝΗΤΙΚΗ ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑ ΤΑΣΗΣ.....	100
ΣΧΗΜΑ 7.5.1: ΠΑΛΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ReRAM <sup>[4]</sup> .....	101
ΣΧΗΜΑ 7.5.2: ΗΛΕΚΤΡΟ-ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ReRAM <sup>[4]</sup> . ....	102

ΣΧΗΜΑ 7.5.3: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΜΟΡΦΗ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΔΙΑΤΑΞΗΣ ReRAM ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΕΧΕΙ ΠΡΟΗΓΗΘΕΙ ΗΛΕΚΤΡΟ-ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ <sup>[4]</sup> .....	103
ΣΧΗΜΑ 7.5.4: ΠΑΛΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si, $V_{set} = 0.7 V$ , $V_{reset} = -0.7 V$ , $V_{read} = 0.1 V$ , ΧΡΟΝΙΚΟ ΠΡΟΦΙΛ ΠΑΛΜΟΥ: $rise\ time = 10\ us$ , $delay\ time = 10\ us$ , $width\ time = 50\ us$ .....	104
ΣΧΗΜΑ 7.5.5: ΠΑΛΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO <sub>2</sub> /Si, $V_{set} = 0.3 V$ , $V_{reset} = -0.3 V$ , $V_{read} = 0.1 V$ , ΧΡΟΝΙΚΟ ΠΡΟΦΙΛ ΠΑΛΜΟΥ: $rise\ time = 10\ us$ , $delay\ time = 10\ us$ , $width\ time = 50\ us$ .....	104
ΣΧΗΜΑ 8.1.1: Η ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ $u$ (ΣΥΝΕΧΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗ ΜΠΛΕ ΧΡΩΜΑΤΟΣ) ΕΚΦΡΑΖΕΤΑΙ ΜΕ ΤΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ $u_h$ (ΔΙΑΚΕΚΟΜΜΕΝΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΚΟΚΚΙΝΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ) ΠΟΥ ΑΠΟΤΕΛΕΙ ΓΡΑΜΜΙΚΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΒΑΣΗΣ $\psi_i$ (ΣΥΝΕΧΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗ ΜΑΥΡΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ). ΟΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΣΥΜΒΟΛΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ $u_0, u_1, \dots, u_7$ .....	107
ΣΧΗΜΑ 8.1.2: Η ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ $u$ (ΣΥΝΕΧΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗ ΜΠΛΕ ΧΡΩΜΑΤΟΣ) ΕΚΦΡΑΖΕΤΑΙ ΜΕ ΤΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ $u_h$ (ΔΙΑΚΕΚΟΜΜΕΝΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΚΟΚΚΙΝΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ) ΠΟΥ ΑΠΟΤΕΛΕΙ ΓΡΑΜΜΙΚΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΒΑΣΗΣ $\psi_i$ (ΣΥΝΕΧΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗ ΜΑΥΡΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ). ΟΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΣΥΜΒΟΛΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ $u_0, u_1, \dots, u_9$ .....	108
ΣΧΗΜΑ 8.2.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΚΥΚΛΟΥ ΑΝΑΤΡΟΦΟΔΟΤΟΥΜΕΝΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΤΗΣ ΠΡΟΣΟΜΙΩΣΗΣ.....	111
ΣΧΗΜΑ 8.2.2: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ (Α) ΠΡΟΕΚΘΕΤΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ $\sigma_0$ , (Β) ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ $k_{th}$ ΚΑΙ (Γ) ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ $E_{ac}$ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΑΤΕΛΕΙΩΝ $nd$ .....	113
ΣΧΗΜΑ 8.2.3: ΑΠΟ ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΠΡΟΣ ΤΑ ΔΕΞΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΟΥ ΤΡΙΓΩΝΙΚΟΥ ΠΑΛΜΟΥ, ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ, ΑΡΧΙΚΕΣ ΚΑΙ ΣΥΝΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ. .	114
ΣΧΗΜΑ 8.3.1: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΙΩΜΕΝΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO <sub>2</sub> , ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΟΤΥΠΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΔΟΘΕΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ $t = 0, 1, 3$ ΚΑΙ $4\ sec$ . .....	116
ΣΧΗΜΑ 8.3.2: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΙΩΜΕΝΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO <sub>2</sub> , ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΟΤΥΠΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΔΟΘΕΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ $t = 0, 1, 3$ ΚΑΙ $4\ sec$ . .....	117
ΣΧΗΜΑ 8.3.3: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΙΩΜΕΝΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO <sub>2</sub> , ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΟΤΥΠΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΔΟΘΕΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ $t = 0, 1, 3$ ΚΑΙ $4\ sec$ . .....	118
ΣΧΗΜΑ 8.3.4: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΙΩΜΕΝΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO <sub>2</sub> , ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΟΤΥΠΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΔΟΘΕΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ $t = 0, 1, 3$ ΚΑΙ $4\ sec$ . .....	119
ΣΧΗΜΑ 8.3.5: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΙΩΜΕΝΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO <sub>2</sub> , ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΟΤΥΠΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΔΟΘΕΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ $t = 0, 1, 3$ ΚΑΙ $4\ sec$ . .....	120
ΣΧΗΜΑ 8.3.6: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΙΩΜΕΝΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO <sub>2</sub> , ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΟΤΥΠΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΔΟΘΕΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ $t = 0, 1, 3$ ΚΑΙ $4\ sec$ . .....	121
ΣΧΗΜΑ 8.3.7: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΙΩΜΕΝΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO <sub>2</sub> , ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΟΤΥΠΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΔΟΘΕΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ $t = 0, 1, 3$ ΚΑΙ $4\ sec$ . .....	122
ΣΧΗΜΑ 8.3.8: ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΙΩΜΕΝΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO <sub>2</sub> , ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΟΤΥΠΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ	

ΕΝΔΟΘΕΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ $t = 0, 1, 3$ ΚΑΙ $4 \text{ sec}$ .....	123
<b>ΣΧΗΜΑ 8.3.9:</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ AU/ZN/ZNO/AU/SI/SiO <sub>2</sub> , ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΟΤΥΠΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΕΝΩΝ ΘΕΣΕΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ $t = 0, 1, 3$ ΚΑΙ $4 \text{ sec}$ .....	125
<b>ΣΧΗΜΑ 8.3.10:</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ AU/ZN/ZNO/AU/SI/SiO <sub>2</sub> , ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΟΤΥΠΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΕΝΩΝ ΘΕΣΕΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ $t = 0, 1, 3$ ΚΑΙ $4 \text{ sec}$ .....	126
<b>ΣΧΗΜΑ 8.3.11:</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ AU/ZN/ZNO/AU/SI/SiO <sub>2</sub> , ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΟΤΥΠΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΕΝΩΝ ΘΕΣΕΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ $t = 0, 1, 3$ ΚΑΙ $4 \text{ sec}$ .....	127
<b>ΣΧΗΜΑ 8.3.12:</b> ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ I-V ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΕ ΔΟΜΗ AU/ZN/ZNO/AU/SI/SiO <sub>2</sub> , ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΟΤΥΠΩΝ ΤΟΥ ΠΡΟΦΙΛ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΕΝΩΝ ΘΕΣΕΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΟΥ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ $t = 0, 1, 3$ ΚΑΙ $4 \text{ sec}$ .....	128

## **Περίληψη**

Στόχος, είναι η διερεύνηση της συνεισφοράς τόσο του ενεργού ηλεκτροδίου όσο και του ημιαγωγικού υποστρώματος νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου στους μηχανισμούς αγωγιμότητας που κυριαρχούν στις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης συσκευών μεταβαλλόμενης αντίστασης. Το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του ενεργού ηλεκτροδίου είναι ο ψευδάργυρος, ενώ το ημιαγωγικό υπόστρωμα είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου σε μορφή νανοσωματιδίων.

Στα πρώτα κεφάλαια, γίνεται μια εκτενής αναφορά στην κατηγοριοποίηση των μνημών μεταβαλλόμενης αντίστασης και τις εγγενείς ιδιότητες οξειδίου του ψευδαργύρου, βάσει των οποίων καθίσταται ως ημιαγωγός κατάλληλος για την κατασκευή μη πτητικών μνημών. Επίσης, αναφέρονται αναλυτικά οι κύριοι μηχανισμοί αγωγιμότητας που παρατηρούνται σε δομές μετάλλου-ημιαγωγού-μέταλλο, από τις οποίες συγκροτείται μία μη πτητική μνήμη. Στη συνέχεια, αναφέρεται το θεωρητικό υπόβαθρο των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της διάταξης, καθώς και τα επιμέρους στάδια της τελευταίας. Τέλος, παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα από τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό της διάταξης, συνοδευόμενα από προσομοιώσεις που εξήχθησαν με τη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων.

---

## **ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ**

---

Μη πτητική μνήμη, Μνήμη Μεταβαλλόμενης Αντίστασης, Οξείδιο Του Ψευδαργύρου, Νανοσωματίδια, Αγωγή νήμα, Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός, Ανάλυση Πεπερασμένων Στοιχείων.

## ***Abstract***

The interest of this thesis lies in the effect of active electrode material on the resistive switching behavior of a resistive random-access memory (ReRAM) based on zinc oxide nanoparticles. The main goal is examining the influence of the electrode and the semiconducting layer on the conduction mechanisms that dominate the I-V characteristic curves of the device. The material used for the active electrode is zinc, while the semiconducting layer consists of zinc oxide nanoparticles.

In the first chapters, an extensive review is being made, on the intrinsic properties of zinc oxide, due to which it is considered a semiconducting material suitable for the manufacture of non-volatile memories. Also, the main conduction mechanisms observed in metal-semiconductor-metal structures, from which a non-volatile memory is set up, are mentioned in detail. Next, the theoretical background of the experimental devices is reported, as well as the individual fabrication steps of the latter. Finally, the electrical characterization results of the device are discussed in depth, along with simulations extracted using the finite element method.

---

## **KEYWORDS**

---

Non Volatile Memory, ReRAM, Zinc Oxide, Nanoparticles, Filament, Electrical Characterization, Finite Element Analysis.

## Κεφάλαιο 1-Εισαγωγή

---

Οι ημιαγώγιμες μνήμες αποτελούν απαραίτητο στοιχείο στην επίτευξη μιας ολοκληρωμένης σύγχρονης ηλεκτρονικής διάταξης. Όλες οι αναγνωρίσιμες πλατφόρμες υπολογιστών, από φορητές συσκευές μέχρι μεγάλα συστήματα αποθήκευσης υπερυπολογιστών (*super-computer*), χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση δεδομένων, είτε προσωρινά είτε μόνιμα σύμφωνα με τις ανάγκες και τις απαιτήσεις ενός συγκεκριμένου σκοπού λειτουργίας. Με βάση το κύριο χαρακτηριστικό που είναι η αποθήκευση, οι μνήμες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις πτητικές (*volatile*) και μη πτητικές (*non volatile*). Σε μία πτητική μνήμη, τα δεδομένα που έχουν αποθηκευτεί χάνονται αμέσως μετά την απενεργοποίηση της τροφοδοσίας, ενώ σε μία μη πτητική μνήμη τα δεδομένα συγκρατούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα μετά την απενεργοποίησης της. Οι απαιτήσεις στην λειτουργία των μη πτητικών μνημών (*Non Volatile Memories, NVM*), ολοένα και αυξάνονται λόγω της τεράστιας δημοτικότητας και καταναλωτισμού ηλεκτρονικών φορητών συσκευών, όπως τα έξυπνα τηλέφωνα (*smartphones*), οι κάρτες μνήμης (*memory cards*), οι συσκευές αποθήκευσης ενιαίων σειριακών διαύλων (*Universal Serial Bus, USB*) κ.α., στα οποία οι *NVM* αποτελούν ένα από τα βασικότερα στοιχεία της δομής τους.

Οι μνήμες μεταβαλλόμενης αντίστασης-τυχαίας προσπέλασης (*Resistive Random Access Memories, ReRAM*), έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή χάρη στην αποδεδειγμένη δυνατότητα τους να αντικαταστήσουν τις μνήμες φλας (*flash memories*) σε εφαρμογές *NVM* επόμενης γενιάς. Το φαινόμενο εναλλαγής αντίστασης (*switching memory effect*) έχει παρατηρηθεί σε πληθώρα υλικών, όπως σε οξειδία των μετάλλων μετάβασης, σε περοβσκίτες και σε διάφορες ενώσεις χαλκογονιδίων. Μεταξύ αυτών των υλικών, οι δυαδικές ενώσεις οξειδίων καθίστανται ως οι πιο συμβατές με τη διαδικασία κατασκευής ημιαγώγιμων μνημών δομής μετάλλου-ημιαγώγου-μέταλλου (*Metal-Semiconductor-Metal, MSM*).

Πολλές πρόσφατες δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά διεθνούς κύρους, εστιάζουν στο οξείδιο του ψευδαργύρου (*Zinc Oxide, ZnO*), ως το ενεργό ημιαγώγιμο υπόστρωμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το οξείδιο του ψευδαργύρου φέρει πολλά πλεονεκτήματα, μερικά από τα οποία είναι η απλή χημική του σύνθεση, η μη τοξικότητα, τα πλούσια αποθέματα και το χαμηλό κόστος παρασκευής του. Ωστόσο οι συνθήκες κάτω από τις οποίες το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αντίστασης παρουσιάζεται σε λεπτά υμένια οξειδίου του ψευδαργύρου και πως αυτό μπορεί να καταστεί ελεγχόμενο, δεν έχει κατανοηθεί πλήρως. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιείται μία πρώτη προσέγγιση ερμηνείας αυτού του φαινομένου και πως αυτό επηρεάζεται από την παρουσία ενός ενεργού ηλεκτροδίου κατασκευασμένο αποκλειστικά από ψευδάργυρο.

## Κεφάλαιο 2-Μνήμες μεταβλητής αντίστασης

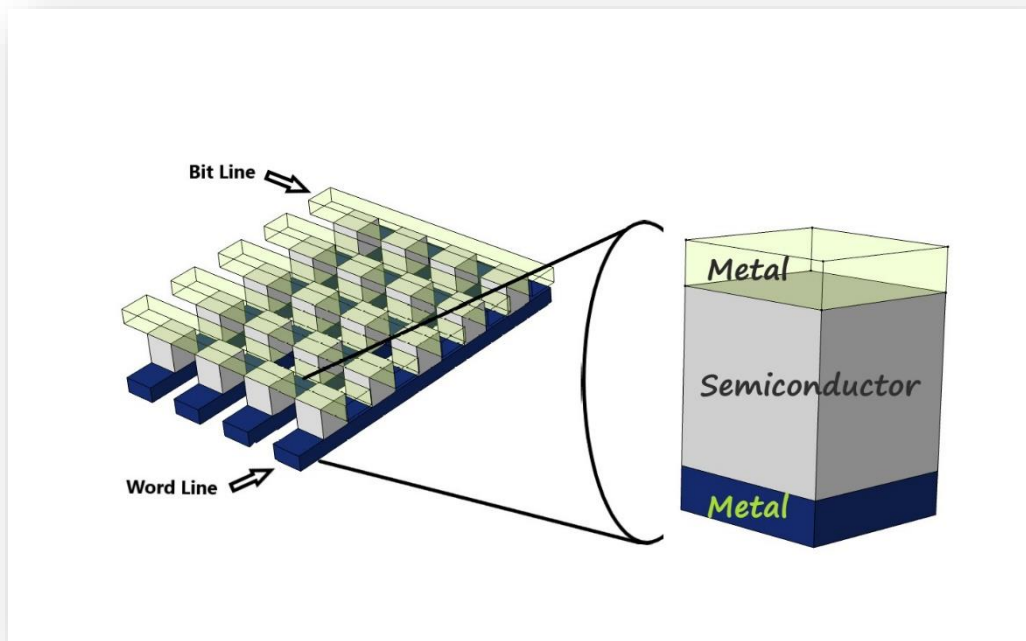
---

### 2.1 Εισαγωγή

Μία μνήμη μεταβαλλόμενης αντίστασης μπορεί να κατασκευαστεί με τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις. Ο κλασικός σχεδιασμός προβλέπει ότι κάθε κυψελίδα μνήμης περιλαμβάνει μία κρυσταλλοτρίοδο και έναν αντιστάτη (*Itransistor-Iresistor*, *ITIR*) ή μία δίοδο και έναν αντιστάτη (*Idiode-Iresistor*, *IDIR*) ή έναν και μόνο αντιστάτη (*Otransistor-Iresistor*, *OTIR*). Σε μια δομή τύπου *ITIR*, ο έλεγχος ενός κυττάρου μνήμης είναι εύκολος εξαιτίας της κρυσταλλοτρίοδου που λειτουργεί ως συσκευή πρόσβασης. Ωστόσο, αυτός ο σχεδιασμός δεν είναι προτιμητέος από τη βιομηχανία εξαιτίας του υψηλού κόστους κατασκευής που προκύπτει από το μέγεθος της διάταξης. Η παρουσία της κρυσταλλοτρίοδου αν και διευκολύνει το χειρισμό των κυττάρων μνήμης καταλαμβάνει αρκετό χώρο αυξάνοντας το μέγεθος της κυψελίδας και περιορίζοντας τις αποδόσεις της μνήμης. Οι μνήμες μεταβαλλόμενης αντίστασης με τον παραπάνω σχεδιασμό δεν χαρακτηρίζονται από υψηλή πυκνότητα εξαιτίας των ορίων που θέτονται αυτόματα από τις διαστάσεις της κρυσταλλοτρίοδου. Συνεπώς, το τελικό στάδιο της κατασκευής που είναι η τρισδιάστατη διαμόρφωση της μνήμης παρουσιάζει ένα αναπόφευκτο κατώφλι ως προς τις τελικές διαστάσεις της διάταξης. Η διαμόρφωση *OTIR*, από την άλλη δεν απαιτεί την ύπαρξη διάταξης πρόσβασης για κάθε μία κυψελίδα μνήμης. Σε αυτό το σχεδιασμό κάθε κελί εγκλωβίζεται πάνω και κάτω από μεταλλικά σύρματα, τα οποία είναι αμοιβαία κάθετα μεταξύ τους (*crossbar configuration*). Η λειτουργία της διάταξης πρόσβασης πραγματοποιείται από τα εγγενή χαρακτηριστικά της ίδιας της κυψελίδας, αντικαθιστώντας την κρυσταλλοτρίοδο. Η διαμόρφωση *OTIR* καταλαμβάνει πολύ μικρότερη περιοχή πυριτίου σε σύγκριση με τη διαμόρφωση *ITIR*, μειώνοντας το κόστος και τις διαστάσεις της διάταξης. Ωστόσο, η μη γραμμικότητα που χαρακτηρίζει μία κυψελίδα μνήμης *OTIR*, δεν είναι ικανή να διακόψει τη ροή του ρεύματος σε γειτονικά κελιά που δεν έχουν τεθεί σε λειτουργία αυξάνοντας τη συνολική ενέργεια της εκάστοτε συστοιχίας κελιών μνήμης. Η διαμόρφωση *IDIR*, έχει επίσης *crossbar* δομή με τη διαφορά ότι περιλαμβάνει μια αμφίδρομη δίοδο τοποθετημένη κατακόρυφα ώστε να είναι συνδεδεμένη σε σειρά με το κύτταρο μνήμης. Η δίοδος σε αυτή τη διαμόρφωση λειτουργεί ως συσκευή πρόσβασης. Αν και ο σχεδιασμός αυτού του τύπου μειώνει αποτελεσματικά τη ροή των ρευμάτων στις γειτονικές κυψελίδες, απαιτεί υψηλότερη εφαρμοζόμενη τάση λειτουργίας σε σύγκριση με τις διαμορφώσεις *ITIR* και *OTIR*.

Ο σχεδιασμός στον οποίο επικεντρώνεται η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία προβλέπει ότι κάθε κύτταρο μνήμης έχει δομή τύπου *MSM* ή διαφορετικά (*Otransistor-Iresistor*, *OTIR*), με το ημιαγώγιμο υπόστρωμα να είναι το οξειδίο του ψευδαργύρου, σε μορφή εναιωρήματος νανοσωματιδίων. Οι μνήμες αυτού του τύπου συχνά αναφέρονται και ως μνήμες μεταβαλλόμενης αντίστασης οξειδίων (*Oxide Resistive RAM*, *OxRRAM*). Στο σχήμα 2.3.1 που ακολουθεί φαίνεται η *crossbar* διαμόρφωση μιας μνήμης τύπου *OTIR*. Οι οριζόντιες γραμμές αναφέρονται ως *word lines* και οι κάθετες ως *bit lines*, κάθε σημείο τομής των οποίων αποτελεί ένα κύτταρο μνήμης. Ο συνολικός αριθμός των κελιών σε μια συσκευή εξαρτάται από τον εκάστοτε αριθμό των *word lines* και *bit lines*. Για παράδειγμα, αν  $M$  είναι ο αριθμός των *word lines* και  $N$  ο αριθμός των *bit lines*, ο συνολικός αριθμός των κελιών μνήμης είναι  $M \times N$ .





Σχήμα 2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση μνήμης ReRAM τύπου *OTIR* σε αρχιτεκτονική *crossbar* διαστάσεων  $4 \times 5$ .

## 2.2 Αρχή λειτουργίας

Οι τέσσερις θεμελιώδεις παράμετροι ενός ηλεκτρικού κυκλώματος είναι το ρεύμα ( $i$ ), η τάση ( $v$ ), το φορτίο ( $q$ ) και η ροή ( $\varphi$ ), όπου το φορτίο και η ροή εκφράζονται με το χρονικό ολοκλήρωμα του ρεύματος και της τάσης αντίστοιχα.

$$q(t) = \int_{-\infty}^t i(\tau) d\tau \quad (2.2.1)$$

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^t v(\tau) d\tau \quad (2.2.2)$$

Ένα συμβατικό κύκλωμα δύο ακροδεκτών περιλαμβάνει τρία βασικά στοιχεία, την αντίσταση ( $R$ ), τον πυκνωτή ( $C$ ) και το πηνίο ( $L$ ), τα οποία εκφράζονται μέσω των τεσσάρων προαναφερθέντων παραμέτρων ως εξής:

$$R = dv/di \quad (2.2.3)$$

$$C = dq/dv \quad (2.2.4)$$

$$L = d\varphi/di \quad (2.2.5)$$

Η ιδέα κατασκευής ενός *memristor* προτάθηκε αρχικά από τον *Leon Chua* το 1971, ως το τέταρτο βασικό στοιχείο ενός κυκλώματος. Η συσκευή προτάθηκε με την πεποίθηση ότι θα πρέπει να υπάρχει ένα στοιχείο που θα συνδέει τη ροή με το φορτίο, δεδομένου ότι μια τέτοια ιδιότητα δε μπορεί να επιτευχθεί με κανένα συνδυασμό των τριών προαναφερθέντων στοιχείων του συμβατικού κυκλώματος και ότι όλες οι υπόλοιπες ποσότητες συνδέονται ήδη μεταξύ τους μέσω των εξισώσεων (2.2.1 – 2.2.5). Ο *Chua*, ισχυρίστηκε την ύπαρξη μιας ποσότητας αντίστοιχης της αντίστασης με τη διαφορά ότι αυτή η καινούργια παράμετρος δε θα είναι σταθερή και θα εξαρτάται από το ηλεκτρικό φορτίο. Χαρακτηριστικό μέγεθος του *memristor* είναι η *memristance* ( $M$ ) και η *memductance* ( $W$ ), σε πλήρη αντιστοιχία με τον αντιστάτη του οποίου χαρακτηριστικό μέγεθος είναι η αντίσταση και η αγωγιμότητα. Ο όρος *memristance* αναφέρεται σε μία ηλεκτρική αντίσταση η οποία εξαρτάται από το φορτίο που ρέει την εκάστοτε συσκευή.

Σύμφωνα με τα παραπάνω ισχύει ότι:

$$\varphi = \varphi(q) \quad (2.2.6)$$

$$q = q(\varphi) \quad (2.2.7)$$

Εισάγοντας διαφορικό ως προς το χρόνο έχουμε ότι:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{d\varphi(q)}{dt} \Rightarrow \frac{d\varphi}{dt} = \frac{d\varphi(q)}{dq} \frac{dq}{dt} \Rightarrow \frac{d\varphi}{dt} = M(q) \frac{dq}{dt} \quad (2.2.8)$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq(\varphi)}{dt} \Rightarrow \frac{dq}{dt} = \frac{dq(\varphi)}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dt} \Rightarrow \frac{dq}{dt} = W(\varphi) \frac{d\varphi}{dt} \quad (2.2.9)$$

όπου

$$M(q) = \frac{d\varphi(q)}{dq} \quad (2.2.10)$$

και

$$W(\varphi) = \frac{dq(\varphi)}{d\varphi} \quad (2.2.11)$$

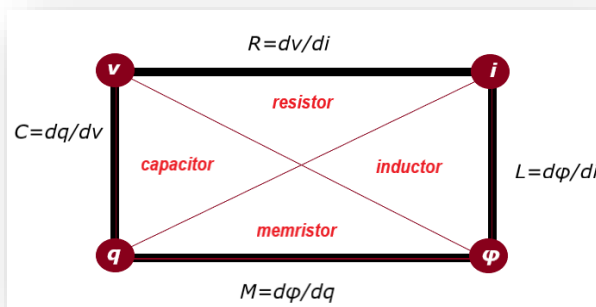
Οι ποσότητες  $M(q)$  και  $W(\varphi)$  έχουν μονάδες *Ohms* ( $\Omega$ ) και *Siemens* ( $S$ ) αντίστοιχα και βάσει των εξισώσεων (2.2.1) και (2.2.2) μπορούν να απλοποιηθούν ακολούθως:

$$v = M(q) \cdot i \quad (2.2.12)$$

$$i = W(\varphi) \cdot v \quad (2.2.13)$$

Στη πραγματικότητα, ένα *memristor* χαρακτηρίζεται από την καμπύλη φορτίου-ροής και η τιμή της ποσότητας  $M(q)$  για μια συγκεκριμένη τιμή  $q(\varphi)$ , ισούται με την κλίση της καμπύλης  $\varphi = \varphi(q)$ . Μία συσκευή για την οποία ισχύει ότι  $dM(q)/dq = 0$ , λειτουργεί ως γραμμικός αντιστάτης, ενώ μία συσκευή για την οποία ισχύει ότι  $dM(q)/dq \neq 0$ , λειτουργεί ως μεταβλητός αντιστάτης που παρουσιάζει συμπεριφορά διάταξης μεταβλητής αντίστασης.

Το *memristor* λειτουργεί ως ένας προγραμματιζόμενος αντιστάτης αφού η ηλεκτρική του αντίσταση εξαρτάται από το χρονικό ολοκλήρωμα της εφαρμοζόμενης τάσης. Στην ιδανική περίπτωση, όταν η συσκευή δεν



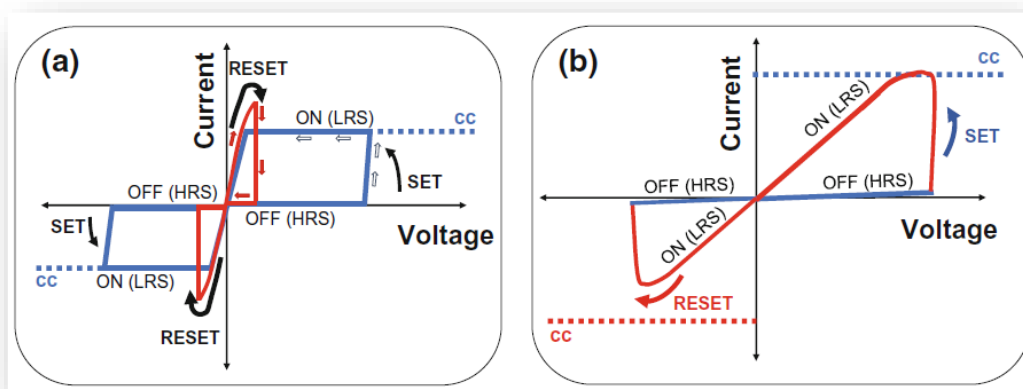
Σχήμα 2.2.1: Η θεμελίωση της ιδέας για την κατασκευή ενός *memristor* όπως προτάθηκε από τον *Leon Chua* βάσει των τριών βασικών στοιχείων ενός συμβατικού κυκλώματος.

τροφοδοτείται από ρεύμα ή τάση, το *memristor* διατηρεί τη τιμή της αντίστασής του για πάντα, καθώς οι τιμές των  $q$  και  $\varphi$  παραμένουν αμετάβλητες. Επομένως, καταγράφει το ιστορικό προφίλ της εφαρμοζόμενης τάσης ή ρεύματος στις αντίστοιχες τιμές των  $M(q)$  και  $W(\varphi)$  που μπορούν να αποκαλυφθούν ακαριαία μετρώντας την αντίσταση της διάταξης. Αυτή είναι μία μοναδική ιδιότητα των *memristors*, που δε μπορεί να επιτευχθεί με τα συμβατικά ηλεκτρικά κυκλώματα που συνδυάζουν αντιστάτες, πυκνωτές και πηνία. Η πιο απλή εφαρμογή των *memristors* είναι η μη πτητική μνήμη είτε ως αναλογική είτε ως ψηφιακός διακόπτης, ανάλογα με τους φυσικούς μηχανισμούς λειτουργίας με τους οποίους πραγματοποιείται το φαινόμενο εναλλαγής αντίστασης στη εκάστοτε συσκευή. Γενικά, υποστηρίζεται ότι ένα *memristor* λειτουργεί ως αναλογική συσκευή στην περιοχή χαμηλών τάσεων, ενώ στην περιοχή υψηλών τάσεων λειτουργεί ως ψηφιακός διακόπτης μεταξύ δύο καταστάσεων, αυτή της χαμηλής αντίστασης (*low resistance state*) και αυτή της υψηλής αντίστασης (*high resistance state*), που αντιστοιχούν στην ελάχιστη και στη μέγιστη δυνατή τιμή της αντίστασης περιοριζόμενες από τις φυσικές ιδιότητες και τα φυσικά χαρακτηριστικά της διάταξης.

Δεδομένου ότι το *memristor* είναι μια παθητική συσκευή, η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης εμφανίζει ένα βρόχο υστέρησης που περιορίζεται στο πρώτο και το τρίτο τεταρτημόριο των αξόνων. Στη πραγματικότητα όταν η τάση που εφαρμόζεται στη συσκευή τείνει στο 0 τη χρονική στιγμή  $t = t_0$ , το *memristor* λειτουργεί όπως ένας συμβατικός αντιστάτης με πεπερασμένη αντίσταση  $R = M_0$  και αγωγιμότητα  $G = W_0$  με αποτέλεσμα το ρεύμα της διάταξης να τείνει επίσης στο 0. Επομένως, η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης διέρχεται από την αρχή των αξόνων συμπιέζοντας το βρόχο υστέρησης του διάταξης. Είναι γεγονός ότι η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης ενός οποιουδήποτε μη γραμμικού αντιστάτη όπως ένα *memristor*, είναι αδύνατον να είναι μία ευθεία γραμμή που διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Σχεδόν τέσσερις δεκαετίες μετά τη δημοσίευση του για τα *memristors* ο *Leon Chua*, απέδειξε ότι όλες οι μορφές μη πτητικών μνημών που αποτελούνται από κυκλώματα δύο ακροδεκτών και βασίζονται σε φαινόμενα μεταβαλλόμενης αντίστασης, μπορούν να χαρακτηριστούν ως *memristor* δεδομένου ότι η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης έχει τη μορφή συμπιεσμένου βρόχου υστέρησης στην αρχή των αξόνων.

## 2.3 Κατηγορίες μνημών μεταβλητής αντίστασης

Δύο διαφορετικοί τύποι εναλλαγής αντίστασης διακρίνονται στις ανιονικές και κατιονικές διατάξεις μεταβαλλόμενης αντίστασης, η μονοπολική ή μη πολική και η διπολική. Στο σχήμα 2.3.1 απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες  $I-V$  μιας διάταξης που παρουσιάζει μονοπολική συμπεριφορά και μιας διάταξης που παρουσιάζει διπολική συμπεριφορά αντίστοιχα.



Σχήμα 2.3.1: Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης ενός memristor που παρουσιάζει (a) μονοπολική συμπεριφορά εναλλαγής αντίστασης (b) διπολική συμπεριφορά εναλλαγής αντίστασης. “cc = compliance current, ρεύμα συμμόρφωσης”

Στη μονοπολική συμπεριφορά (σχήμα 2.3.1 a) η αλλαγή στην αντίσταση εξαρτάται μόνο από την ένταση της τάσης που εφαρμόζεται και όχι από τη πολικότητα αυτής. Η μετάβαση από την κατάσταση υψηλής αντίστασης στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης ( $OFF \rightarrow ON, SET$ ), επιτυγχάνεται σε υψηλότερη τάση από αυτή που απαιτείται για την μετάβαση από την κατάσταση χαμηλής αντίστασης στην κατάσταση υψηλής αντίστασης ( $ON \rightarrow OFF, RESET$ ). Η τιμή του ρεύματος που καταγράφεται στο σημείο μετάβασης *reset* είναι υψηλότερη από αυτή που έχει τεθεί ως ρεύμα συμμόρφωσης για τη μετάβαση *set*. Στη διπολική συμπεριφορά (σχήμα 2.3.1 b) η εφαρμογή τάσεων αντίθετης πολικότητας είναι το “κλειδί” για τη μετάβαση από την κατάσταση υψηλής αντίστασης (*high resistance state, HRS*) στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (*low resistance state, LRS*) και το αντίστροφο. Η ασυμμετρία των καμπυλών  $I-V$  ως προς την αρχή των αξόνων είναι χαρακτηριστικό τόσο της μονοπολικής όσο και της διπολικής συμπεριφοράς και μπορεί να ρυθμιστεί μέσω του τρόπου κατασκευής της διάταξης ή μέσω της ηλεκτρο-διαμόρφωσης.

Αν και η εναλλαγή της αντίστασης προκαλείται ηλεκτρικά και στους δύο προαναφερθέντες τρόπους λειτουργίας, η κινητήρια δύναμη που τη προκαλεί είναι αρκετά διαφορετική και εξαρτάται από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και του φαινομένου *Joule-Heating* στον σχηματισμό και τη σταθερότητα των αγωγίμων καναλιών που δημιουργούνται. Γενικά, μια διάταξη μεταβαλλόμενης αντίστασης τείνει να έχει μονοπολική συμπεριφορά όταν το φαινόμενο που κυριαρχεί είναι το *Joule-Heating* και διπολική συμπεριφορά όταν το φαινόμενο που κυριαρχεί είναι αυτό του ηλεκτρικού πεδίου.

### 2.3.1 Μονοπολική εναλλαγή αντίστασης

Μία πιθανή εξήγηση για τα *memristor* μεταλλικών οξειδίων που παρουσιάζουν μονοπολική συμπεριφορά μεταβαλλόμενης αντίστασης, είναι ο μηχανισμός *fuse-antifuse*, ο οποίος στην ουσία περιλαμβάνει το σχηματισμό και τη ρήξη αγώγιμων νημάτων μέσω θερμοχημικών αντιδράσεων εντός του μονωτικού υποστρώματος του μεταλλικού οξειδίου. Ο μηχανισμός αυτός εντάσσεται στη νηματώδη συμπεριφορά μεταβαλλόμενης αντίστασης (*filamentary switching behavior*), για την οποία η μετάβαση από την κατάσταση χαμηλής αντίστασης στην κατάσταση υψηλής αντίστασης και το αντίστροφο οφείλεται στο σχηματισμό τοπικών μεταλλικών δρόμων, μέσω του φαινομένου *Joule-Heating*, στην ίδια αλλά και σε οποιαδήποτε πολικότητα (μη πολική λειτουργία μεταβαλλόμενης αντίστασης). Για παράδειγμα, ο σχηματισμός αγώγιμων νημάτων σε μονοπολικούς ανιονικούς διακόπτες της δομής  $Pt/TiO_2/Pt/Au$ , αποδίδεται σε μια απότομη βαθμίδα θερμοκρασίας στο εσωτερικό της διάταξης στην τιμή κατωφλίου της τάσης μετάβασης από την κατάσταση υψηλής αντίστασης στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (*set*) ή στην τιμή της τάσης ήλεκτρο-διαμόρφωσης, με αποτέλεσμα τη διάχυση ιόντων οξυγόνου παρουσία του φαινομένου *Soret* (βλ. 2.4.2) εντός του μονωτικού υποστρώματος. Μία θερμική χαρτογράφηση που πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη διερεύνηση μετάβασης από την κατάσταση χαμηλής αντίστασης στην κατάσταση υψηλής αντίστασης (*reset*) σε μονοπολικές ανιονικές διατάξεις της δομής  $Pt/NiO/Pt$ , υποστηρίζει ότι η θραύση του αγώγιμου νήματος επέρχεται με τη διάλυση ατόμων οξυγόνου εξαιτίας της θερμοκρασίας που παρατηρείται σε πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος (αυστηρά πολύ υψηλότερες από τη πυκνότητα ρεύματος συμμόρφωσης που τέθηκε αρχικά για τη μετάβαση *set*) εντός του μονωτικού υποστρώματος. Σύμφωνα με ένα καθολικό μοντέλο που περιγράφει το νηματώδη μηχανισμό μεταβαλλόμενης αντίστασης, το ρεύμα μετάβασης από την κατάσταση χαμηλής αντίστασης στην κατάσταση υψηλής αντίστασης καθώς και η αντίστοιχη τάση αυτού, εξαρτώνται κυρίως από την αντίσταση της διάταξης στην κατάσταση *set*, με αμελητέες επιδράσεις στη γεωμετρία της διάταξης και τη σύνθεση του μεταλλικού οξειδίου. Ο *lelmini* και οι συνεργάτες του κατέγραψαν την τιμή του ρεύματος στην κατάσταση υψηλής αντίστασης σαν συνάρτηση της αντίστασης στην κατάσταση *set* για αρκετές μονοπολικές και διπολικές μνήμες μεταβαλλόμενης αντίστασης. Αξιοσημείωτο είναι ότι η τιμή της αντίστασης *set*, είναι πειραματικά ελεγχόμενη μέσω του ρεύματος συμμόρφωσης που επιβάλλεται κατά τη λειτουργία χαμηλής αντίστασης της διάταξης.

Η μονοπολική συμπεριφορά μεταβαλλόμενης αντίστασης σπάνια παρατηρείται σε κατιονικές διατάξεις, καθώς ο μηχανισμός μετακίνησης ιόντων προκαλούμενος από το φαινόμενο *Joule-Heating* δεν έχει αναπτυχθεί πλήρως στις κυψελίδες ηλεκτροχημικής επιμετάλλωσης. Ως εκ τούτου, μόνο σε μερικά παραδείγματα κατιονικών συσκευών της δομής  $Cu/Ta_2O_5/Pt$  και  $Cu/Cu-doped-ZrO_2/Pt$ , έχει παρατηρηθεί μια διάχυση μεταλλικών ιόντων υποβοηθούμενη της θερμοκρασιακής βαθμίδας που συμβάλλει στην εκδήλωση του φαινομένου *reset*. Επιπλέον, η γεωμετρία των αγώγιμων νημάτων και η δυναμική ανάπτυξής τους παραμένει αμφισβητούμενη. Για παράδειγμα, μια πρόσφατη ηλεκτρονική απεικόνιση που πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια προγραμματισμού κατιονικών συσκευών έδειξε ότι η μορφολογία των σχηματιζόμενων αγώγιμων καναλιών είχαν περισσότερο τη μορφή νανονησίδων παρά συνεχόμενων νημάτων. Ως εκ τούτου, απαιτούνται περαιτέρω πειραματικές μελέτες για να αποσαφηνιστεί η κατευθυντικότητα της μετακίνησης των μεταλλικών ιόντων στις κατιονικές διατάξεις και το ποσοστό συνεισφοράς του ενεργού και αδρανούς ηλεκτροδίου στη δυναμική ρήξης του αγώγιμου νήματος κατά τη διαδικασία του *reset*.

### 2.3.2 Διπολική εναλλαγή αντίστασης

Η διπολική συμπεριφορά μεταβαλλόμενης αντίστασης παρατηρείται κυρίως σε κατιονικές διατάξεις μεταλλικών οξειδίων. Συχνά συνδέεται με ένα μηχανισμό μετακίνησης ιόντων εξαρτώμενο από την ανάγκη του συστήματος να επανέλθει σε οξειδοαναγωγική ισορροπία. Η εξάρτηση του φαινομένου διπολικής εναλλαγής αντίστασης από την πολικότητα της εφαρμοζόμενης τάσης, εξηγείται ικανοποιητικά μέσω της θεωρίας κυψελίδων ηλεκτροχημικής επιμετάλλωσης. Ο σχηματισμός αγώγιμων νημάτων με σκοπό τη μετάβαση από την κατάσταση υψηλής αντίστασης στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης απαιτεί την εφαρμογή θετικής τάσης στο ενεργό ηλεκτρόδιο της διάταξης. Η εφαρμογή θετικής τάσης στο ενεργό ηλεκτρόδιο της διάταξης προκαλεί την οξείδωση των ατόμων του μετάλλου και την κίνηση αυτών ως κατιόντα προς την επιφάνεια του αδρανούς ηλεκτροδίου. Τα κατιόντα του μετάλλου προσκολλώνται στην επιφάνεια του αδρανούς ηλεκτροδίου έχοντας αναχθεί σε μεταλλικά άτομα του ενεργού ηλεκτροδίου. Η εφαρμογή τάσης αντίθετης πολικότητας στο ενεργό ηλεκτρόδιο προκαλεί τη μετάβαση της διάταξης από την κατάσταση χαμηλής αντίστασης στην κατάσταση υψηλής αντίστασης. Τα άτομα του μετάλλου που συγκροτούν τα αγώγιμα νήματα που έχουν δημιουργηθεί κατά τη μετάβαση *set*, οξειδώνονται και κινούνται προς την επιφάνεια του ενεργού ηλεκτροδίου όπου επαναπροσλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια τους και γίνονται πάλι μέρος του ενεργού ηλεκτροδίου. Η δυναμική της ανάπτυξης αγώγιμων δρόμων σε κατιονικές διατάξεις μεταλλικών οξειδίων που παρουσιάζουν διπολική συμπεριφορά εναλλαγής αντίστασης σπάνια διερευνάται στην υπάρχουσα βιβλιογραφία. Ένα παράδειγμα κατιονικής διάταξης στην οποία χρησιμοποιείται διαφορετικό μονωτικό υπόστρωμα από αυτό των μεταλλικών οξειδίων, έχει τη δομή *Ag/Ag-GeSe/Pt*. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, κατά τη διαδικασία της μετάβασης *set*, τα μεταλλικά αγώγιμα νήματα παρουσιάζουν μία κατευθυντικότητα ως προς την ανάπτυξη τους, αντίθετη από αυτή της μετανάστευσης των κατιόντων του μετάλλου. Μόλις τα αγώγιμα νήματα αργύρου φτάσουν στην επιφάνεια του ενεργού ηλεκτροδίου της διάταξης, δημιουργούν μια γαλβανική μεταλλική επαφή μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων η οποία επιτρέπει στη διάταξη να μεταβεί στην κατάσταση *ON*. Αν εφαρμοστεί επαρκής τάση αντίθετης πολικότητας στο ενεργό ηλεκτρόδιο του αργύρου, θα προκληθεί ηλεκτροχημική διάλυση των υπάρχοντων αγώγιμων νημάτων και η διάταξη θα επανέλθει στην αρχική της κατάσταση *OFF*. Γενικά, η ταχύτητα εναλλαγής αντίστασης των συσκευών ηλεκτροχημικής επιμετάλλωσης, εξαρτάται κυρίως από την κινητική των ηλεκτροχημικών διεργασιών που εμπλέκονται στο σχηματισμό και τη ρήξη των αγώγιμων νημάτων.

Ο βασικός μηχανισμός διπολικής εναλλαγής αντίστασης στις ανιονικές διατάξεις διερευνάται καλύτερα στη βιβλιογραφία ως προς την κίνηση ανιόντων οξυγόνου στις κυψελίδες μεταβαλλόμενης κατάστασης σθένους. Κύρια ερμηνεία αυτού του φαινομένου είναι ότι η εκάστοτε κατάσταση αντίστασης μιας ανιονικής διάταξης εξαρτάται από τη συγγένεια του οξυγόνου με το μεταλλικό ηλεκτρόδιο και το ύψος του φραγμού *Schottky* που σχηματίζεται στη διεπαφή του ενεργού ηλεκτροδίου με το μονωτικό υπόστρωμα. Για ένα ημιαγώγιμο οξείδιο τύπου-*p*, όπου οι οπές είναι οι φορείς πλειονότητας, υπάρχουν λίγα κινούμενα ιόντα οξυγόνου κοντά σε ατέλειες του κρυστάλλου που περιλαμβάνουν όρια κόκκων. Όταν εφαρμόζεται τάση θετικής πολικότητας σε ένα ηλεκτρόδιο που έχει υψηλή συγγένεια ως προς το οξυγόνο, κινούμενα ιόντα οξυγόνου μεταναστεύουν προς το ηλεκτρόδιο και συσσωρεύονται προοδευτικά στην περιοχή του. Η περίσσεια αρνητικού φορτίου στη διεπαφή του ηλεκτροδίου με το μονωτικό υπόστρωμα, συμβάλλει στη μείωση του πλάτους της περιοχής απογύμνωσης, μειώνοντας το ύψος του φραγμού *Schottky*. Όταν το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης μειωθεί σημαντικά, τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από το ηλεκτρόδιο στο μονωτικό υπόστρωμα υποβοηθούμενα από το φαινόμενο σήραγγας έως ότου η διάταξη μεταβεί στην κατάσταση

χαμηλής αντίστασης. Για τη μετάβαση στην κατάσταση υψηλής αντίστασης, εφαρμόζεται τάση αρνητικής πολικότητας στο ίδιο ηλεκτρόδιο προκειμένου να δημιουργηθεί ένα φαινόμενο ηλεκτροστατικής άπωσης που αναγκάζει τα ανιόντα οξυγόνου να απομακρυνθούν από την διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου με το μονωτικό υπόστρωμα. Ο Gao και οι συνεργάτες του, πρότειναν ένα μοντέλο επανασύνδεσης όπως το ονόμασαν, που εξηγεί τη μετακίνηση ιόντων οξυγόνου πίσω στο μονωτικό υπόστρωμα. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, τα ανιόντα οξυγόνου απωθούνται από το αρνητικά πολωμένο ηλεκτρόδιο και επανασυνδέονται με κενές θέσεις οξυγόνου μέσω των οποίων τα υπάρχοντα αγώγιμα νήματα τελικά καταστρέφονται, μεταβαίνοντας στην κατάσταση υψηλής αντίστασης της διάταξης.

Η μορφολογία των χαρακτηριστικών  $I-V$  καμπυλών, γραμμική και μη, των ανιονικών συσκευών που παρουσιάζουν διπολική εναλλαγή αντίστασης εξαρτάται από την επίπτωση που έχει το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο στην κινητική των ιόντων. Διατάξεις τέτοιου είδους επιτυγχάνουν εναλλαγή αντίστασης χωρίς την ύπαρξη κάποιας τάσης κατωφλίου (*threshold*) εξαιτίας της μεγάλης εξάρτησης που παρουσιάζουν ακόμα και στη μικρότερη αλλαγή στη χημεία της διάταξης, γεγονός που οφείλεται στη πληθώρα διαφορετικών τεχνικών κατασκευής που έχουν ανακαλυφθεί. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι μία μη γραμμική καμπύλη ρεύματος-τάσης προβλέπει την επίτευξη γρήγορων χρόνων εναλλαγής αντίστασης και μεγάλων χρόνων συγκράτησης (*retention time*).

### 2.3.3 Συνυπάρχουσα Διπολική/Μονοπολική εναλλαγή αντίστασης

Πολλά συστήματα μεταλλικών οξειδίων συμπεριλαμβανομένων και αυτών που βασίζονται στα μέταλλα μετάπτωσης, εμφανίζουν μια συμπεριφορά εναλλαγής αντίστασης στην οποία φαίνεται ο μονοπολικός και ο διπολικός μηχανισμός να συνυπάρχουν. Μερικά παραδείγματα τέτοιων οξειδίων είναι η υπο-στοιχειομετρική ζirkονία ( $ZrO_x$ ), αλουμίνα ( $AlO_x$ ) και το διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ ). Σε αυτές τις διατάξεις το εξωτερικό ρεύμα είναι ο κρίσιμος παράγοντας που καθορίζει αν η διάταξη θα εκδηλώσει μονοπολική (συνήθως σε υψηλό ρεύμα λόγω φαινομένου *Joule-Heating*) ή διπολική συμπεριφορά (συνήθως σε χαμηλό ρεύμα). Ο κύριος λόγος που προκαλεί τη συνύπαρξη των δύο μηχανισμών στην ίδια διάταξη παραμένει ασαφής, αλλά μπορεί να εξηγηθεί σε όρους σχηματισμού και ρήξης αγώγιμων νημάτων. Πιο συγκεκριμένα, σε χαμηλά ρεύματα η διάταξη είναι αδύνατο να φτάσει σε μια θερμοκρασία ικανή που να επιτρέπει τη ρήξη αγώγιμων νημάτων, ενώ η μετακίνηση των κενών θέσεων οξυγόνου ενοείται με αποτέλεσμα το σχηματισμό τους. Το ρεύμα συμμόρφωσης φαίνεται να επηρεάζει εξίσου το μηχανισμό εναλλαγής αντίστασης σε μερικές από αυτές τις διατάξεις. Για παράδειγμα, σε λεπτά υμένα  $TiO_2$ , διαπιστώθηκε η ύπαρξη διπολικών φαινομένων εναλλαγής αντίστασης σε εύρος χαμηλών ρευμάτων συμμόρφωσης και μονοπολικών φαινομένων εναλλαγής αντίστασης σε εύρος υψηλών ρευμάτων συμμόρφωσης.

## 2.4 Μηχανισμοί μεταβλητής αντίστασης

### 2.4.1 Μνήμη βασισμένη σε οξείδια

Τα περισσότερα *memristor* κατασκευάζονται από απλές δομές πυκνωτών της μορφής ηλεκτρόδιο/στρώμα μεταβλητής αντίστασης/ηλεκτρόδιο. Το μεσαίο στρώμα, συνήθως κατασκευάζεται από κάποιο διηλεκτρικό υλικό. Τα κυριότερα διηλεκτρικά που χρησιμοποιούνται για μνήμες μεταβαλλόμενης αντίστασης είναι δυαδικές ενώσεις οξειδίων όπως το οξείδιο του πυριτίου<sup>[1]</sup> ( $SiO_2$ ), το οξείδιο του τιτανίου<sup>[2]</sup> ( $TiO_2$ ), το οξείδιο του χαλκού<sup>[3]</sup>

( $CuO$ ), το οξείδιο του νικελίου<sup>[4]</sup> ( $NiO$ ), το οξείδιο του αφνίου<sup>[6]</sup> ( $HfO_2$ ), το οξείδιο του ταντάλιου<sup>[7]</sup> ( $Ta_2O_5$ ), το οξείδιο του αλουμινίου<sup>[8]</sup> ( $Al_2O_5$ ) και το οξείδιο του ψευδαργύρου<sup>[5]</sup> ( $ZnO$ ). Τα *memristors*, που είναι κατασκευασμένα από τα προαναφερθέντα υλικά, έχουν δείξει ελπιδοφόρα αποτελέσματα σε ότι αφορά την ανάγκη για ικανότητα εναλλαγής αντίστασης από υψηλή σε χαμηλή και το αντίστροφο. Ανάλογα με τα υλικά που συγκροτούν τη διάταξη ενός *memristor*, η συμπεριφορά στην αλλαγή της αντίστασης μπορεί να είναι είτε απότομη (*binary*) είτε σταδιακή (*analog*). Η πρώτη συμπεριφορά είναι κατάλληλη κυρίως για την αποθήκευση και επεξεργασία δυαδικών δεδομένων, ενώ η δεύτερη είναι πιο κατάλληλη για την αποθήκευση πολλαπλών καταστάσεων αντίστασης σε αναλογικούς υπολογιστές. Υπάρχει αρκετή βιβλιογραφία<sup>[9]</sup> γύρω από τις διατάξεις μεταβλητής αντίστασης με βάση το  $NiO$ . Οι παραπάνω χαρακτηρίζονται από μεγάλη διαφορά μεταξύ των αντιστάσεων *set* και *reset* καθώς και από μονοπολική συμπεριφορά. Ωστόσο υπάρχουν πολλά προβλήματα που αφορούν τις διατάξεις μνήμης μεταβλητής αντίστασης με βάση το  $NiO$ . Ένα από τα σημαντικότερα αυτών, είναι πως οι διατάξεις αυτές “υποφέρουν” από υψηλά ρεύματα κατά της διαδικασίας καταστροφής του αγωγισμού του δρόμου (*reset*), γεγονός που τις καθιστά ακατάλληλες για εφαρμογές χαμηλής ισχύος. Επιπλέον, εξαιτίας της μονοπολικής τους συμπεριφοράς, ενδέχεται να προκύψουν ζητήματα αλληλοεπικάλυψης της τάσης για τις διαδικασίες *set* και *reset*, με αποτέλεσμα η ικανότητα εγγραφής/διαγραφής δεδομένων της διάταξης, να επιδεινώνεται. Σε αντίθεση με το  $NiO$ , το  $ZnO$  είναι ένα υλικό που χαρακτηρίζεται από υψηλό ενεργειακό χάσμα και διαθέτει μοναδικές οπτικές ιδιότητες.

Οι διατάξεις μνήμης μεταβλητής αντίστασης με βάση το  $ZnO$ , ευνοούν την κατασκευή σε διαφανή και εύκαμπτα υποστρώματα όπως το πολυϊμίδιο<sup>[10]</sup> (*polyimide, PI*) και το τereφθαλικό πολυαιθυλένιο<sup>[11]</sup> (*polyethylene terephthalate, PET*). Ο Wang<sup>[12]</sup> και η ομάδα του, κατασκεύασαν επιτυχώς μια διάταξη μνήμης μεταβλητής αντίστασης πάνω σε υπόστρωμα πολυϊμιδίου με στόχο τη χρήση του σε εύκαμπτες ηλεκτρονικές εφαρμογές. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήσαν ήταν φτιαγμένα από γραφένιο και το υλικό μεταβαλλόμενης αντίστασης ένα δισδιάστατο υλικό της μορφής  $MoS_2-xO_x$ . Ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα των *memristor* με βάση το  $CuO$  και το  $SiO_2$ , είναι ότι χαρακτηρίζονται από εξαιρετική συμβατότητα<sup>[13]</sup> με την τεχνολογία *CMOS* (*Complementary Metal-Oxide Semiconductor*), καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως το βασικό στρώμα μεταβαλλόμενης αντίστασης είτε ως το διηλεκτρικό στρώμα επιλογή για την εξασφάλιση μη γραμμικών  $I-V$ , σε μια διαμόρφωση μνήμης τύπου *crossbar ISIR* (*one-selector one-resistor*)<sup>[14]</sup>.

Οι λειτουργίες εγγραφής και διαγραφής ενός *memristor* εκτελούνται εφαρμόζοντας παλμούς τάσης/ρεύματος κατάλληλου πλάτους και πολικότητας στα ηλεκτρόδια. Υποστηρίζεται πως το φαινόμενο *Joule-Heating* που προκαλείται από την εφαρμογή τάσης στα ηλεκτρόδια, παίζει καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό και τη ρήξη των εντοπισμένων αγωγίμων δρόμων κενών θέσεων οξυγόνου μέσα στο στρώμα του οξειδίου. Αξιοσημείωτο είναι πως αν και στην αρχή της έρευνας γύρω από την κατασκευή μνημών μεταβαλλόμενης αντίστασης υπήρχαν πολλά υποψήφια υλικά, πολύ λίγα από αυτά παρουσίασαν τελικά συμβατότητα με την τεχνολογία *CMOS*. Σήμερα, τα κυρίως χρησιμοποιούμενα οξείδια ως διηλεκτρικό στρώμα, είναι αυτά που αναφέραμε στην αρχή του κεφαλαίου.

#### 2.4.2 Μνήμη αλλαγής φάσης

Εκτός από τις διατάξεις μνήμης μεταβλητής αντίστασης που βασίζονται σε μεταλλικά οξείδια, οι μνήμες αλλαγής φάσης (*phase change memory, PCM*) μπορούν να θεωρηθούν



εξίσου μνήμες μεταβλητής αντίστασης. Οι διατάξεις *PCM*, κατασκευάζονται κυρίως από υλικά που βασίζονται σε ενώσεις χαλκογονιδίων. Το κράμα  $Ge_2Sb_2Te_5$  (*GST*), είναι ένα από τα κυριότερα παραδείγματα ενός χαλκογονιδίου που χρησιμοποιείται εκτεταμένα για την κατασκευή συσκευών *PCM*. Εξαιτίας του φαινομένου *Joule-Heating*, που προκαλείται από την εφαρμοζόμενη τάση, το κράμα  $Ge_2Sb_2Te_5$  υφίσταται αναστρέψιμη αλλαγή φάσης από άμορφο σε κρυσταλλικό<sup>[15]</sup>. Όταν ένας σύντομος παλμός υψηλής έντασης ρεύματος εφαρμοστεί σε μια διάταξη *PCM* κατά τη διαδικασία του *reset*, ένα μέρος του κράματος  $Ge_2Sb_2Te_5$  αρχίζει να λιώνει. Όταν το πλάτος του εφαρμοζόμενου παλμού μειώνεται γρήγορα, η ατομική δομή του λιωμένου τμήματος  $Ge_2Sb_2Te_5$  βρίσκεται σε μια φάση μετασταθούς αταξίας, με αποτέλεσμα το μετασχηματισμό του συγκεκριμένου τμήματος σε άμορφο. Όταν το σύστημα ψυχθεί γρήγορα, η διάταξη μεταβαίνει στην κατάσταση υψηλής αντίστασης. Όταν ένας αργός παλμός χαμηλής έντασης ρεύματος εφαρμοστεί σε μια διάταξη *PCM* κατά τη διαδικασία του *set*, το λιωμένο τμήμα του κράματος  $Ge_2Sb_2Te_5$ , παραμένει σε ένα θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και της θερμοκρασίας τήξης αυτού. Στη συνέχεια, το άμορφο τμήμα του κράματος μετασχηματίζεται πάλι σε κρυσταλλικό με χαμηλή αντίσταση, εάν ψυχθεί με σχετικά χαμηλή ταχύτητα.

Όπως και η διάταξη *memristor* τύπου *RRAM*, έτσι και το *memristor* τύπου *PCM* μπορεί επίσης να επιτύχει δύο ή περισσότερες καταστάσεις αντίστασης αν ο εφαρμοζόμενος παλμός ρεύματος και το σημείο κατωφλίου της θερμοκρασίας ελέγχονται προσεκτικά. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν αρκετά προβλήματα με τις διατάξεις *PCM*. Δεδομένου, ότι ο μετασχηματισμός από την άμορφη στην κρυσταλλική φάση χρειάζεται χρόνο, η ταχύτητα μετάβασης στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης είναι εγγενώς αργή. Ένα επιπλέον πρόβλημα, είναι το υψηλό ρεύμα στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης ( $>100\mu A$ ) που παρατηρείται στις διατάξεις *PCM*, καθιστώντας αυτές μη συμβατές με τις κλασικές συσκευές πρόσβασης δεδομένης της υψηλής κατανάλωσης ισχύος που τις χαρακτηρίζει. Συνήθως, προκειμένου να μειωθεί το ρεύμα στην κατάσταση υψηλής αντίστασης, αυξάνουν το μήκος του μονωτικού υλικού ώστε να παράγεται όσο το δυνατόν περισσότερη θερμότητα με μικρότερο ρεύμα. Το ίδιο φαινόμενο μπορεί να επιτευχθεί μειώνοντας τη περιοχή επαφής μεταξύ του κράματος *GST* και του πάνω ηλεκτροδίου της διάταξης, χρησιμοποιώντας προηγμένες τεχνικές παρασκευής<sup>[16,17]</sup>. Ένας άλλος τρόπος είναι η προσθήκη προσμίξεων βορίου, άνθρακα, αζώτου, οξυγόνου, διοξειδίου του πυριτίου, νιτριδίου του πυριτίου ή καρβιδίου του πυριτίου στο *GST*, προκειμένου να αλλάξουν οι θερμικές ιδιότητες της κρυσταλλικής φάσης<sup>[18-23]</sup>.

Το ζήτημα αξιοπιστίας αυτών των συσκευών είναι εξίσου κρίσιμο, καθώς μπορούν να αποτύχουν είτε στην κατάσταση υψηλής αντίστασης είτε στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Υποστηρίζεται ότι αυξάνοντας και μειώνοντας τον όγκο του τηγμένου *GST* κατά της διάρκεια λειτουργίας της διάταξης είναι πιθανός ο σχηματισμός πόρων και κενών θέσεων στη διεπιφάνεια του *GST* και του ηλεκτροδίου. Τα κενά αυτά, μπορούν να προκαλέσουν την παραμονή κυψελίδων *PCM* στην κατάσταση υψηλής αντίστασης και για το περιορισμό τους χρησιμοποιούνται προσμίξεις άνθρακα μέσα στο *GST*<sup>[24]</sup>. Το πρόβλημα γήρανσης μιας διάταξης *PCM* πολλαπλών δυφίων κρίνεται επίσης πολύ σημαντικό, όταν η αντίσταση του άμορφου τμήματος *GST*, αυξάνεται με το χρόνο σε δεδομένη θερμοκρασία (*resistance drift effect*). Μια άλλη περίπτωση που οι διατάξεις *PCM* θα μπορούσαν να αποτύχουν, είναι στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης, όπου η υψηλή συγκέντρωση αντιμονίου που παρατηρείται με σκοπό την αύξηση του ρεύματος υψηλής αντίστασης εμποδίζει τον μετασχηματισμό αυτού στην άμορφη φάση.

Θερμικές διαταραχές μπορούν να παρουσιαστούν μεταξύ δύο γειτονικών *PCM* κυψελίδων, αν η απόσταση μεταξύ των διαδοχικών *word line* και *bit line* είναι μικρότερη των  $100\text{ nm}$ . Κατά τον προγραμματισμό μιας δεδομένης κυψελίδας *PCM* σε υψηλή θερμοκρασία, είναι πιθανόν θερμότητα να διαδοθεί και σε γειτονικές κυψελίδες επηρεάζοντας την τιμή της

αντίστασής τους. Το παραπάνω φαινόμενο γίνεται πιο έντονο όσο μειώνονται οι διαστάσεις της διάταξης. Η επιλογή ενός κατάλληλου διηλεκτρικού υλικού είναι καθοριστική για την αποφυγή θερμικών διαταραχών μεταξύ γειτονικών κυψελίδων.

### 2.4.3 Μνήμη μεταβαλλόμενης κατάστασης σθένους

Φαινόμενα μεταβαλλόμενης αντίστασης παρουσιάστηκαν για πρώτη φορά σε λεπτά μεταλλικά οξειδία, περίπου μισό αιώνα πριν<sup>[25,26]</sup>. Ωστόσο έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην κατανόηση του φαινομένου μέσω της παρατήρησης αυτού, τόσο σε απλές δυαδικές ενώσεις οξειδίων (βλ. 2.4.1) όσο και σε πιο σύνθετες όπως είναι οι περοβσκίτες (τιτανιούχο στρόντιο  $SrTiO_3$ , ζirkονικό στρόντιο  $SrZrO_3$ , φερριτικό βισμούθιο  $BiFeO_3$ , κ.α.) και τα διαφανή αγώγιμα οξειδία (*transparent conducting oxides, TCO*) (διοξείδιο του κασσιτέρου  $SnO_2$ , οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου *ITO*, κ.α.). Ο θεμελιώδης μηχανισμός μεταβαλλόμενης αντίστασης των οξειδίων αυτών που χαρακτηρίζονται και ως ανιονικές διατάξεις, βασίζεται στη μεταφορά αρνητικών ιόντων οξυγόνου υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου.

Στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται ένα στάδιο ηλεκτρο-διαμόρφωσης πριν τεθεί σε λειτουργία η διάταξη<sup>[27]</sup>. Η διαδικασία ηλεκτρο-διαμόρφωσης<sup>[28]</sup> επιτυγχάνεται με την εφαρμογή υψηλής τάσης στα ηλεκτρόδια της διάταξης για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, προκειμένου να δημιουργηθεί ένας πρώιμος αγώγιμος δρόμος μέσω του φαινομένου *Joule-Heating*. Η επιτυχία του παραπάνω σταδίου καθορίζεται από τη διαδικασία κατασκευής του διηλεκτρικού στρώματος και εναπόθεσης αυτού, καθώς τότε δημιουργούνται οι τυχόν κενές θέσεις οξυγόνου<sup>[29]</sup>.

Η κατανόηση του σχηματισμού ενός αγώγιμου δρόμου κατά το στάδιο της ηλεκτρο-διαμόρφωσης σε συνδυασμό με τη εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και την τοπική γένεση θερμότητας εξαιτίας του φαινομένου *Joule-Heating*, εξακολουθεί να είναι από τα πολυπλοκότερα ζητήματα του μηχανισμού λειτουργίας μνημών μεταβαλλόμενης κατάστασης σθένους (*valence change memory, VCM*). Ωστόσο, οι ακόλουθοι παράγοντες<sup>[30]</sup> είναι ικανοί να εξηγήσουν την κινητήρια δύναμη μετακίνησης ιόντων οξυγόνου κατά τη διάρκεια της ηλεκτρο-διαμόρφωσης:

- i. Ολίσθηση, λόγω της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.
- ii. Μετακίνηση ηλεκτρονίων, μέσω των κενών θέσεων οξυγόνου.
- iii. Διάχυση που υπακούει στο νόμο του *Fick*, εξαιτίας της βαθμίδας συγκέντρωσης των ιόντων.
- iv. Φαινόμενο *Soret*, δηλαδή μεταφορά θερμότητας εξαιτίας της θερμοκρασιακής βαθμίδας εντός του διηλεκτρικού.

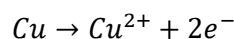
Η αλλαγή της κατάστασης σθένους στα *memristors* μεταλλικών οξειδίων, συχνά περιγράφεται από μια μετακίνηση ιόντων οξυγόνου που αλλάζει τη στοιχειομετρία του μονωτικού υποστρώματος, προκαλώντας έτσι τη βαθμίδα συγκέντρωσης κινούμενων ανιόντων εξαιτίας του παράλληλου σχηματισμού κενών θέσεων στην αντίθετη κατεύθυνση. Προκειμένου, η μεταβολή της αντίστασης από υψηλή σε χαμηλή και το αντίθετο να είναι εύκολα επιτεύξιμη στις ανιονικές διατάξεις, οι τυχόν υπάρχοντες αγώγιμοι δρόμοι πριν και μετά το στάδιο της ηλεκτρο-διαμόρφωσης μπορούν να ρυθμιστούν περαιτέρω μέσω της μεταβολής της έντασης του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου<sup>[31-33]</sup>.

#### 2.4.4 Μνήμη ηλεκτροχημικής επιμετάλλωσης

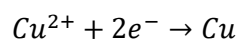
Ο μηχανισμός ηλεκτροχημικής επιμετάλλωσης συνήθως παρατηρείται σε μνήμες της μορφής μέταλλο/μονωτής/μέταλλο (*metal/insulator/metal, MIM*) και περιλαμβάνει ένα ηλεκτροχημικά ενεργό ηλεκτρόδιο, όπως είναι ο χαλκός ή ο άργυρος (*active electrode, AE*) και ένα αδρανές μέταλλο, όπως είναι ο λευκόχρυσος, ο χρυσός ή το βολφράμιο (*counter electrode, CE*)<sup>[34-37]</sup>. Όπως και στις ανιονικές διατάξεις, έτσι και στις κατιονικές διατάξεις η αλλαγή της αντίστασης βασίζεται στο σχηματισμό αγωγίμων δρόμων κατά μήκος του μονωτικού υλικού, που λειτουργεί ως στέρεος ηλεκτρολύτης. Στην περίπτωση των μνημών ηλεκτροχημικής επιμετάλλωσης (*electrochemical metallization memories, ECM*), οι αγωγιμοί δρόμοι σχηματίζονται μέσω της κίνησης μεταλλικών κατιόντων από τη διεπιφάνεια του *AE* στην περιοχή του μονωτικού υλικού. Η ανάγκη του σταδίου ηλεκτρο-διαμόρφωσης, πριν τη λειτουργία της διάταξης, είναι απαραίτητη και σε αυτή την κατηγορία μνημών μεταβαλλόμενης αντίστασης.

Κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στα άκρα της διάταξης, τα ιονισμένα άτομα του μετάλλου κινούνται προς το *CE*, αφήνοντας πίσω κενές μεταλλικές θέσεις. Ως εκ τούτου, η μετακίνηση των ιόντων μετάλλου μειώνει σταδιακά το πάχος του μονωτικού υποστρώματος εξαιτίας της προοδευτικής αύξησης των αγωγίμων δρόμων. Η ενέργεια σχηματισμού κενών θέσεων εξαρτάται από το υλικό του ενεργού ηλεκτροδίου. Τα παρακάτω βήματα, περιγράφουν συνοπτικά το μηχανισμό που παρατηρείται στις μνήμες *ECM*, όταν εφαρμόζεται επαρκής τάση θετικής πολικότητας στο ενεργό ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια της ηλεκτρο-διαμόρφωσης ή της μετάβασης από την κατάσταση υψηλής αντίστασης στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (*set*), ενός memristor  $Al/Cu/GeO_x/W$ <sup>[38]</sup>.

- i. Οξείδωση του ενεργού ηλεκτροδίου.



- ii. Μετακίνηση των ιόντων  $Cu^{2+}$  προς το αδρανές ηλεκτρόδιο βολφραμίου, εξαιτίας του εξωτερικού εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και του φαινομένου *Joule-Heating*. Η κίνηση των ιόντων χαλκού διευκολύνεται από τα υπάρχοντα όρια των κόκκων στο εσωτερικό του ημιαγωγίμου κρυστάλλου υποστοιχειομετρικού οξειδίου του γερμανίου  $GeO_x$ .
- iii. Τα ιόντα επαναπροσλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια που χάσανε κατά την οξείδωση του πρώτου βήματος, με αποτέλεσμα τη δημιουργία αγωγίμων δρόμων χαλκού που εκτείνονται από τη διεπιφάνεια του ενεργού ηλεκτροδίου με το μονωτικό υπόστρωμα κατά μήκος του μονωτικού υποστρώματος.



Μόλις δημιουργηθεί ένας αγωγίμος δρόμος από το υλικό του ενεργού ηλεκτροδίου κατά μήκος της επαφής, η διάταξη έχει μεταβεί επιτυχώς από την κατάσταση υψηλής αντίστασης στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Για την επίτευξη της αντίστροφης διαδικασίας, δηλαδή για τη μετάβαση από την κατάσταση χαμηλής αντίστασης στην κατάσταση υψηλής αντίστασης (*reset*), θα πρέπει να εφαρμοστεί μία τάση αντίστροφης πολικότητας από αυτή που χρειάστηκε για τη δημιουργία του αγωγίμου νήματος, στη

προκειμένη περίπτωση αρνητική. Κατά τη διαδικασία του *reset* το υπάρχον αγώγιμο νήμα θα διαλυθεί και τα ιονισμένα άτομα χαλκού τείνουν να επιστρέψουν στο ενεργό ηλεκτρόδιο.

#### 2.4.5 Θερμο-χημική μνήμη

Αν και τα θερμο-χημικά φαινόμενα συνυπάρχουν με το μηχανισμό μεταβαλλόμενης κατάστασης σθένους και ηλεκτροχημικής επιμετάλλωσης, είναι ικανά να προκαλέσουν αλλαγή στην αντίσταση του διηλεκτρικού υποστρώματος ανεξάρτητα των άλλων δύο μηχανισμών. Αυτός ο μηχανισμός μεταβαλλόμενης αντίστασης είναι αποτέλεσμα σχηματισμού και καταστροφής αγώγιμων δρόμων λόγω θερμότητας. Συνήθως, δεν εξαρτάται από τη πολικότητα της τάσης που εφαρμόζεται, οπότε παρουσιάζει μονοπολική ή μη πολική συμπεριφορά. Τα μεταλλικά οξειδία μετάπτωσης (*transition metal oxides, TMOs*), όπως το  $\text{CuO}$ <sup>[39]</sup>, το  $\text{NiO}$ <sup>[40]</sup> και το  $\text{HfO}_2$ <sup>[41]</sup>, εμφανίζουν τέτοιου είδους συμπεριφορά μεταβαλλόμενης αντίστασης και χρησιμοποιούνται στην κατασκευή θερμο-χημικών μνημών (*thermochemical memory, TCM*).

Η τοπική θερμότητα γεννάται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου στο *TMO*. Το σθένος του μετάλλου μετάπτωσης από το οποίο αποτελείται το οξείδιο μειώνεται ως αποτέλεσμα της διάχυσης οξυγόνου εκτός της περιοχής υψηλών θερμοκρασιών, λόγω του φαινομένου *Soret* (βλ.2.4.2). Το παραπάνω αντιστοιχεί στη λειτουργία *ON* της διάταξης δεδομένου ότι έχει επέλθει κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Εξαιτίας της διάχυσης *Fick*, προκαλείται θερμική διάσπαση του μεταλλικού αγώγιμου νήματος, με αποτέλεσμα η λειτουργία της διάταξης να μεταβαίνει στην κατάσταση *OFF*, δεδομένου ότι έχει επέλθει κατάσταση υψηλής αντίστασης.

Ο *Kwon*<sup>[42]</sup> και η ομάδα του, διαπίστωσαν τη δημιουργία αγώγιμων δρόμων σε μία διάταξη μονοπολικής μεταγωγής  $\text{TiO}_2$ , μέσω επί τόπου παρατήρησης αυτής με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (*transmission electron microscope, TEM*). Η διάταξη είχε δομή τύπου *MIM* ( $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$ ) με τα δύο ηλεκτρόδια να είναι κατασκευασμένα από λευκόχρυσο. Σύμφωνα με τον *Kwon*, κατά την εφαρμογή τάσης στα άκρα της διάταξης, ένα μέρος του διηλεκτρικού υποστρώματος  $\text{TiO}_2$  μετατράπηκε σε  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , μία φάση που ονομάζεται *Magneli* (φάση με γενικό μοριακό τύπο  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ,  $n = 4 - 10$  και τρικλινές κρυσταλλογραφικό σύστημα) που είναι αγώγιμη σε θερμοκρασία δωματίου. Η μετατροπή των αγώγιμων νημάτων από τη φάση *Magneli* στην αρχική φάση  $\text{TiO}_2$  και το αντίστροφο, είναι υπεύθυνη για τη μονοπολική συμπεριφορά μεταβαλλόμενης αντίστασης της διάταξης.

## Βιβλιογραφία

- [1]. J. Yao, Z. Sun, L. Zhong, D. Natelson, and J. M. Tour, *Nano Letters*. **10**(10), 4105 (2010).
- [2]. D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, *Nature Nanotechnology*. **5**, 148 (2010).
- [3]. J.-W. Han and M. Meyyappan, *AIP Advances*. **1**(3), 032162-1 (2011).
- [4]. V. Jousseume, J. Buckley, Y. Bernard, P. Gonon, C. Vallee, M. Mougnot, H. Feldis, S. Minoret, G. Chamiot-Maitral, A. Persico, A. Zenasni, M. Gely, J. P. Barnes, E. Martinez, H. Grampeix, C. Guedj, J. F. Nodin, and B. De Salvo, *2009 IEEE International Interconnect Technology Conference*, Sapporo, Hokkaido, Japan, 1-3 June 2009, pp. 41-43.
- [5]. Shih, W. Zhou, J. Qiu, H.-J. Yang, S. Chen, Z. Mi, and I. Shih, *Nanotechnology*. **21**(12), 125201 (2010).
- [6]. S. Z. Rahaman, Y.-D. Lin, H.-Y. Lee, Y.-S. Chen, P.-S. Chen, W.-S. Chen, C.-H. Hsu, K.-H. Tsai, M.-J. Tsai, and P.-H. Wang, *Langmuir*. **33**(19), 4654 (2017).
- [7]. M. Terai, Y. Sakotsubo, S. Kotsuji, and H. Hada, *IEEE Electron Device Letters*. **31**(3), 204 (2010).
- [8]. Y. Wu, B. Lee, and H.-S. P. Wong, *IEEE Electron Device Letters*. **31**(12), 1449 (2010).
- [9]. G. Ma, X. Tang, H. Su, Y. Li, H. Zhang, and Z. Zhong, *IEEE Transactions on Electron Devices*. **61**(5), 1237 (2014).
- [10]. S.-H. Liu, W.-L. Yang, C.-C. Wu, T.-S. Chao, M.-R. Ye, Y.-Y. Su, P.-Y. Wang, and M.-J. Tsai, *IEEE Electron Device Letters*. **34**(1), 123 (2013).
- [11]. M. Kim and K. C. Choi, *IEEE Transactions on Electron Devices*. **64**(8), 3508 (2017).
- [12]. M. Wang, S. Cai, C. Pan, C. Wang, X. Lian, Y. Zhuo, K. Xu, T. Cao, X. Pan, B. Wang, S.-J. Liang, J. J. Yang, P. Wang, and F. Miao, *Nature Electronics*. **1**, 130 (2018).
- [13]. H. Lv and T. Tang, *IEEE Electron Device Letters*. **31**(12), 1464 (2010).
- [14]. S. G. Kim, J. C. Lee, T. J. Ha, J. H. Lee, J. Y. Lee, Y. T. Park, K. W. Kim, W. K. Ju, Y. S. Ko, H. M. Hwang, B. M. Lee, J. Y. Moon, W. Y. Park, B. G. Gyun, B.-K. Lee, D. Yim, and S.-J. Hong, *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco, CA, USA, 2-6 Dec. 2017, pp. 2.1.1 - 2.1.4.
- [15]. B. Kim, Y. Song, S. Ahn, Y. Kang, H. Jeong, D. Ahn, S. Nam, G. Jeong, and C. Chung, *2011 9th IEEE International Conference on ASIC*, Xiamen, China, 25-28 Oct. 2011.
- [16]. P. Noe, C. Vallee, F. Hippert, F. Fillot, and J. Raty, *Semiconductor Science and Technology*. **33**(1), 013002 (2017).
- [17]. D. Lelmini, and A. L. Lacaita, *Materials today*. **14**(12), 600 (2011).
- [18]. M. Chen, K. A. Rubin, and R. W. Barton, *Applied Physics Letters*. **49**(9), 502 (1986).
- [19]. R. M. Shelby, and S. Raoux, *Journal of Applied Physics*. **105**(10), 104902 (2009).
- [20]. G. B. Beneventi, et al, *Solid-State Electronics*. **65**, 197 (2011).
- [21]. W. Zhou, et al, *Applied Physics Letters*. **105**(24), 243113 (2014).
- [22]. T. Y. Lee, et al, *Applied Physics Letters*. **94**(24), 243103 (2009).
- [23]. X. Zhou, et al, *Applied Materials Interfaces*, **6**(16), 14207 (2014).
- [24]. J. H. Park, et al, *AIP Advances*, **6**(2), 025013 (2016).
- [25]. T. Hickmott, *Journal of Applied Physics*. **33**, 2669–2682 (1962).
- [26]. G. Dearnaley, A. Stoneham, D. Morgan, *Reports on Progress in Physics*. **33**, 1129 (1970).
- [27]. S.D. Ha, *Journal of Applied Physics*. **110**, 071101 (2011).
- [28]. T. Menke, R. Dittmann, P. Meuffels, K. Szot, R. Waser, *Journal of Applied Physics*. **106**, 114507 (2009).
- [29]. W. Wang, S. Fujita, S. Simon Wong, *IEEE Electron Device Letters*. **30**, 763–765 (2009).
- [30]. J.J. Yang, D.B. Strukov, *Nature Nanotechnology*. **8**, 13–24 (2013).
- [31]. F. Gomez-Marlasca, N. Ghenzi, M. Rozenberg, *Applied Physics Letters*. **98**, 042901 (2011).
- [32]. J.J. Yang, F. Miao, M.D. Pickett, D.A. Ohlberg, D.R. Stewart, C.N. Lau et al., *Nanotechnology* **20**, 215201 (2009).
- [33]. D.S. Jeong, H. Schroeder, U. Breuer, R. Waser, *Journal of Applied Physics*. **104**, 123716–123716-8 (2008).
- [34]. I. Valov, R. Waser, J.R. Jameson, M.N. Kozicki, *Nanotechnology*. **22**, 254003 (2011).
- [35]. D. Liu, H. Cheng, X. Zhu, G. Wang, N. Wang, *ACS Applied Materials & Interfaces*. **5**, 11258–11264 (2013).

- [36]. D. Liu, N. Wang, G. Wang, Z. Shao, X. Zhu, C. Zhang et al., *Journals of Alloys and Compounds*. **580**, 354–357 (2013).
- [37]. D. Liu, N. Wang, G. Wang, Z. Shao, X. Zhu, C. Zhang et al., *Applied Physics Letters*. **102**, 134105 (2013).
- [38]. B. Medasani, M. Haranczyk, A. Canning, M. Asta, *Computational Material Science*. **101**, 96–107 (2015).
- [39]. R. Yasuhara, K. Fujiwara, K. Horiba, H. Kumigashira, M. Kotsugi, M. Oshima, and H. Takagi, *Applied Physics Letters*. **95** (2009) 012110.
- [40]. S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeung, D.-S. Suh, Y. S. Joung, and I. K. Yoo, *Applied Physics Letters*. **85** (2004) 5655–5657.
- [41]. M. Chan, T. Zhang, V. Ho, P. Lee, *Microelectronic Engineering*. **85** (2008) 2420–2424.
- [42]. D.-H. Kwon, et al., *Nature Nanotechnology*. **5** (2010) 148–153.

## Κεφάλαιο 3-Το οξείδιο του ψευδαργύρου

### 3.1 Κρυσταλλική δομή

Ο κρύσταλλος  $ZnO$  συγκροτείται από δύο εξαγωνικά κρυσταλλικά πλέγματα μέγιστης πυκνότητας (*hexagonal closed-packed structure, HCP*), που διεισδύει το ένα στο άλλο. Το ένα πλέγμα αποτελείται από άτομα ψευδαργύρου και το άλλο από άτομα οξυγόνου. Είναι γνωστό ότι κάθε κρύσταλλος σχηματίζεται από φορτισμένα άτομα, δηλαδή ιόντα. Συνεπώς, ο κρύσταλλος προκύπτει από το χημικό δεσμό ανιόντων  $O^{-2}$  και κατιόντων  $Zn^{2+}$ . Υπάρχει ένα ανιόν οξυγόνου για κάθε κατιόν ψευδαργύρου διατεταγμένα σε τετραεδρική γεωμετρία με κάθε κατιόν ψευδαργύρου να περιβάλλεται από τέσσερα ανιόντα οξυγόνου και το αντίστροφο. Αυτή η κρυσταλλική δομή αναφέρεται ως η δομή του βουρτσίτη (*wurtzite*) και επικρατεί σε συνθήκες περιβάλλοντος. Ωστόσο το οξείδιο του ψευδαργύρου συναντάται και σε άλλες δύο κρυσταλλικές δομές τον σφαλερίτη (*zinc blende*) και τη δομή του ορυκτού άλατος (*rock salt*). Η δομή του ορυκτού άλατος μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή υψηλής πίεσης στη δομή του βουρτσίτη, ενώ μία σταθερή δομή σφαλερίτη μπορεί να επιτευχθεί με την ανάπτυξη  $ZnO$  σε υπόστρωμα κυβικού κρυσταλλικού συστήματος. Το κρυσταλλικό πλέγμα *HCP* δεν ανήκει στα δεκατέσσερα βασικά πλέγματα *Bravais*, αλλά αποτελείται από δύο επιμέρους απλά εξαγωνικά πλέγματα *Bravais*. Το απλό εξαγωνικό πλέγμα *Bravais* αποτελείται από έναν άπειρο αριθμό δισδιάστατων τριγωνικών δικτύων που στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο. Τα τρία θεμελιώδη διανύσματα του απλού εξαγωνικού είναι τα ακόλουθα:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x},$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y},$$

$$\vec{a}_3 = c\hat{z}$$

Όπου  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  και  $\hat{z}$  είναι τα μοναδιαία διανύσματα του συστήματος συντεταγμένων με το  $\hat{z}$  να έχει κατεύθυνση στον άξονα ανάπτυξης,  $a$  είναι το μήκος μιας πλευράς του εξάγωνου και  $c$  το μήκος μιας μοναδιαίας κυψελίδας στον άξονα ανάπτυξης (*c-axis*). Στη δομή *HCP*, τα δύο εξαγωνικά πλέγματα *Bravais* είναι μετατοπισμένα το ένα από το άλλο κατά  $\frac{\vec{a}_1}{3} + \frac{\vec{a}_2}{3} + \frac{\vec{a}_3}{2}$ . Η δομή *HCP* μπορεί να αντιμετωπιστεί ως ένα απλό εξαγωνικό πλέγμα *Bravais* με βάση δύο ατόμων όπου το ένα είναι στη θέση  $\vec{r}_1 = 0$  και το άλλο στη θέση  $\vec{r}_2 = \frac{\vec{a}_1}{3} + \frac{\vec{a}_2}{3} + \frac{\vec{a}_3}{2}$ . Συνεπώς, η δομή του βουρτσίτη μπορεί να αντιμετωπιστεί ως ένα απλό εξαγωνικό πλέγμα *Bravais* με βάση τεσσάρων ατόμων, εκ των οποίων τα δύο είναι οξυγόνα και τα άλλα δύο είναι ψευδαργύροι με τα ακόλουθα διανύσματα βάσης:

$$\vec{d}_{1Zn^{2+}} = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{6}\hat{y} + \frac{c}{8}\hat{z}$$

$$\vec{d}_{2Zn^{2+}} = \frac{5c}{8}\hat{z}$$

$$\vec{d}_{1O^{2-}} = 0$$

$$\vec{d}_{1O^{2-}} = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{6}\hat{y} + \frac{c}{2}\hat{z}$$

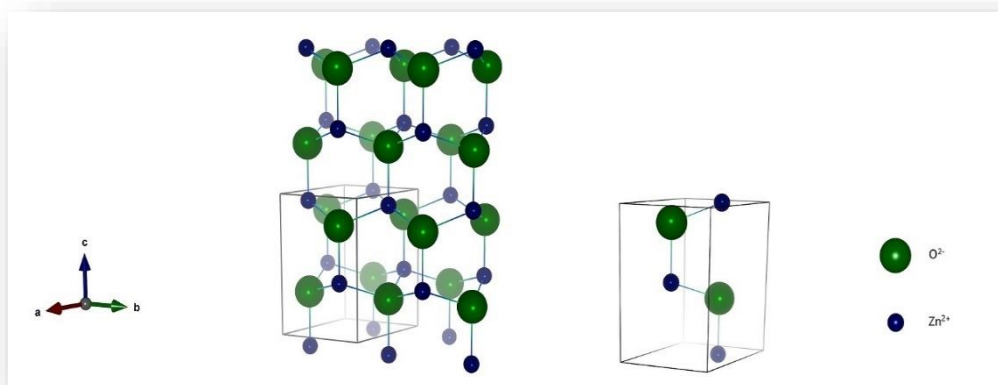
Στον αντίστροφο χώρο, το πλέγμα είναι επίσης απλό εξαγωνικό και ορίζεται από τα ακόλουθα θεμελιώδη διανύσματα:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \hat{y}$$

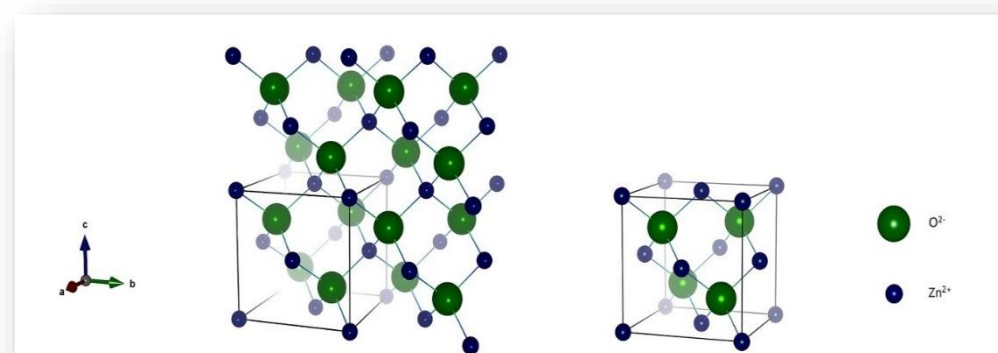
$$\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \hat{y},$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c} \hat{z}$$

Στη δομή του βουρτσίτη, οι πλεγματικές σταθερές  $a$  και  $b$  είναι ίσες με εύρος 3.2475 – 3.5201 Å και  $c$  με εύρος 5.2042 – 5.2075 Å.

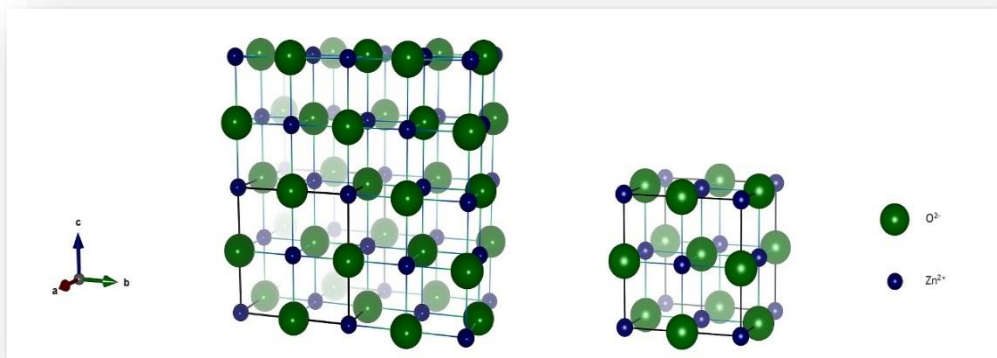


Σχήμα 3.1.1: Τρισδιάστατη σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του βουρτσίτη.



Σχήμα 3.1.2: Τρισδιάστατη σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του σφαλερίτη.





Σχήμα 3.1.3: Τρισδιάστατη σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του ορυκτού άλατος.

## 3.2 Χημικός δεσμός

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι μια ένωση που άλλοτε χαρακτηρίζεται ως ομοιοπολική και άλλοτε ως ιοντική, γεγονός που οφείλεται στη φύση του δεσμού που σχηματίζεται μεταξύ των κατιόντων ψευδαργύρου και των ανιόντων οξυγόνου. Γενικά, η διάκριση μεταξύ ομοιοπολικού και ιοντικού δεσμού μιας χημικής ένωσης δεν είναι σαφής. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες παραδοχές βάσει των οποίων μπορεί να γίνει σαφέστερη η συνεισφορά του κάθε δεσμού σε μία ένωση. Για παράδειγμα, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ( $\Delta x$ ) μεταξύ των ατόμων που συνδέονται με χημικό δεσμό, τόσο εντονότερος είναι ο ιοντικός χαρακτήρας του δεσμού που αναπτύσσεται μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα ισχύει ότι:

- $\Delta x < 0.5$ , μη πολικός ή ομοιοπολικός δεσμός
- $0.5 < \Delta x < 1.6$ , πολωμένος ή πολικός ομοιοπολικός δεσμός
- $\Delta x > 1.6$ , ιοντικός δεσμός

Στην περίπτωση του οξειδίου του ψευδαργύρου, η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας είναι ίση με  $\Delta x = 3.44 - 1.65 \Rightarrow \Delta x = 1.79$ , όπου 3.44 η ηλεκτραρνητικότητα του οξυγόνου και 1.65 η ηλεκτραρνητικότητα του ψευδαργύρου βάσει της κλίμακας *Pauling*. Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα κριτήρια (το εύρος των οποίων διαφέρει ανάλογα με τη βιβλιογραφική πηγή) η τιμή 1.79 υποδηλώνει πως κυρίαρχος είναι ο ιοντικός χαρακτήρας στο δεσμό μεταξύ ιόντων οξυγόνου και ψευδαργύρου στο κρύσταλλο *ZnO*.

Από την άλλη, όσο πιο ισχυρή είναι η πολωσιμότητα ενός δεσμού τόσο αυξάνεται ο ομοιοπολικός του χαρακτήρας. Ο *Kazimierz Fajans*, εισήγαγε τους παρακάτω κανόνες με σκοπό να μπορεί να προβλέψει τον χαρακτήρα ενός δεσμού μέσω της πολωσιμότητας που παρουσιάζει.

### 1. Μικρό μέγεθος κατιόντος

Τα κατιόντα που διαθέτουν μικρή ιοντική ακτίνα χαρακτηρίζονται από υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να τείνουν να παραμορφώσουν το ηλεκτρονιακό νέφος των ανιόντων αυξάνοντας την έκτασή του.

## 2. Μεγάλο μέγεθος ανιόντος

Όσο μεγαλύτερη είναι η ιοντική ακτίνα του ανιόντος, τόσο αυξάνεται η πολωσιμότητα του δεσμού και κατ' επέκταση ο ομοιοπολικός του χαρακτήρας. Αυτό συμβαίνει, καθώς όσο μεγαλύτερο είναι το ηλεκτρονικό νέφος του ανιόντος τόσο ασθενέστερα συγκρατείται από το πυρήνα, διευκολύνοντας τη μετακίνηση του προς το κατίον.

## 3. Υψηλό φορτίο κατιόντος ή ανιόντος

Όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο του κατιόντος τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του να πολώνει. Ταυτόχρονα όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο του ανιόντος τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του να πολώνεται.

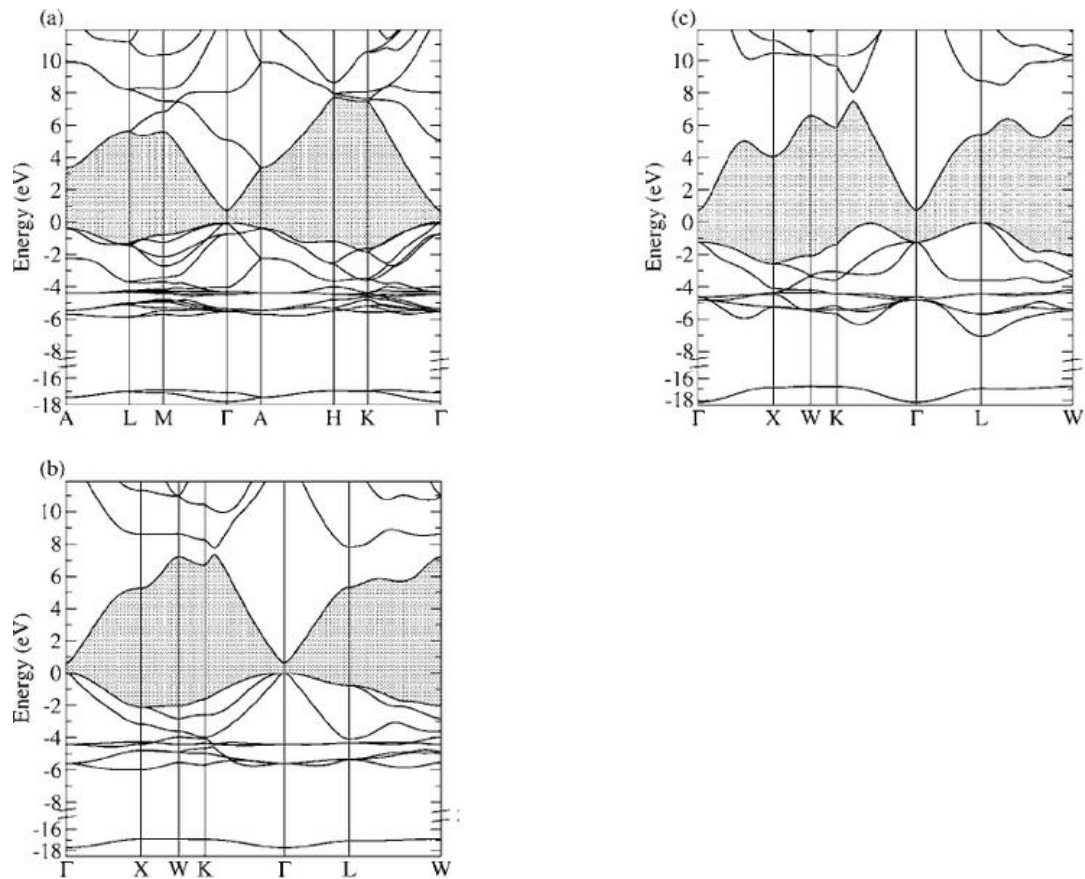
## 4. Ηλεκτρονική διαμόρφωση κατιόντος

Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων του κατιόντος, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του να πολώνει το ανιόν. Αυτό οφείλεται στην κατανομή των ηλεκτρονίων σε  $d$  τροχιακά, τα οποία δεν θωρακίζουν ικανοποιητικά το φορτίο του πυρήνα αυξάνοντας έτσι το δραστικό πυρηνικό φορτίο. Αυτά τα κατιόντα συμπεριφέρονται σαν να έχουν υψηλότερο φορτίο παραμορφώνοντας το ηλεκτρονικό νέφος των ανιόντων (βλ. κανόνα 1).

Γνωρίζοντας ότι η ηλεκτρονική δομή ενός ατόμου  $Zn$  είναι  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ , η ηλεκτρονική δομή ενός κατιόντος  $Zn^{2+}$  είναι  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ . Αντίστοιχα, ένα ουδέτερο άτομο οξυγόνου έχει ηλεκτρονική δομή  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ , ενώ το ανιόν  $O^{2-}$  έχει ηλεκτρονική δομή  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Το δραστικό πυρηνικό φορτίο των ηλεκτρονίων σθένους, όπως αυτό υπολογίζεται από τους κανόνες του Slater είναι  $Z_{eff} = 8.85$  και  $Z_{eff} = 4.45$  για το ιόν του ψευδαργύρου και οξυγόνου αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι το δραστικό πυρηνικό φορτίο του κατιόντος είναι αρκετά υψηλό εξαιτίας των  $d$  ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας, γεγονός που αυξάνει τη πολωσιμότητα του δεσμού μεταξύ του κατιόντος ψευδαργύρου και του ανιόντος οξυγόνου. Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει λαμβάνοντας υπόψιν και τις αντίστοιχες ιοντικές ακτίνες, ο λόγος των οποίων είναι:  $\frac{r_{Zn^{2+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0.74}{0.140} \approx \frac{1}{2}$ . Συνεπώς, ο δεσμός ανάμεσα στα ιόντα ψευδαργύρου και οξυγόνου εμφανίζει έντονη πολωσιμότητα, προκαλώντας την αύξηση του ομοιοπολικού χαρακτήρα του δεσμού.

### 3.3 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ένα υλικό άμεσου ενεργειακού χάσματος, δηλαδή το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας (*conduction band, CB*) και το μέγιστο της ζώνης σθένους (*valence band, VB*) βρίσκονται στο ίδιο κυματόνισμα της ζώνης Brillouin,  $k_{CB} = k_{VB} = 0$ . Σε ένα κρύσταλλο  $ZnO$  το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας οφείλεται στα κατειλημμένα  $2p$  τροχιακά των ανιόντων οξυγόνου  $O^{2-}$  και το μέγιστο της ζώνης σθένους στα άδεια  $4s$  τροχιακά των κατιόντων  $Zn^{2+}$ . Ωστόσο, η κατασκευή ενός τέλει κρυστάλλου  $ZnO$ , είναι αδύνατη σε πειραματικό επίπεδο εξαιτίας της ύπαρξης πλεγματικών ατελειών στο κρύσταλλο που δημιουργήθηκαν σε κάποιο από τα στάδια παρασκευής του. Οι ενεργειακές τους καταστάσεις εκτείνονται από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας μέχρι μερικά  $meV$  εντός του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού.



Σχήμα 3.3.1: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών οξειδίου του ψευδαργύρου στη δομή του (a) βουρτσίτη, (b) σφαλερίτη και (c) ορυκτού άλατος, υπολογισμένων μέσω της Θεωρίας Συναρτησιακού Παράγοντα Πυκνότητας με χρήση Προσέγγισης Γενικευμένης Βαθμίδας (*Density Functional Theory, Generalized Gradient Approximation, DFT-GGA*)

### 3.4 Ενδογενείς Ατέλειες

#### 3.4.1 Εισαγωγή

Στην κατασκευή ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών συσκευών, η επίτευξη υψηλής απόδοσης σχετίζεται άμεσα με τη ποιότητα της μεταλλικής επαφής του λεπτού υμενίου  $ZnO$ , καθώς οι ηλεκτρικές ιδιότητες μιας ημιαγώγιμης διάταξης επηρεάζονται δραστικά από την επαφή που χρησιμοποιείται. Η μεταλλική επαφή πάνω στο οξείδιο του ψευδαργύρου μπορεί να είναι είτε επαφή *Schottky* είτε ωμική επαφή, γεγονός που εξαρτάται από το έργο εξόδου του μετάλλου και την ηλεκτροσυγγένεια του ημιαγωγού με το μέταλλο. Για τη δημιουργία μιας επαφής *Schottky* σε λεπτά υμένια  $ZnO$  απαιτούνται μέταλλα με υψηλό έργο εξόδου, όπως είναι το παλλάδιο, η πλατίνα, το ταντάλιο και ο χρυσός, εκ των οποίων ο χρυσός και λευκόχρυσος έχουν αναφερθεί ότι σχηματίζουν τη πιο σταθερή επαφή με αντίστοιχα έργα εξόδου  $\Phi_m = 5.1 eV$  και  $\Phi_m = 5.12 eV$ .

Η ωμική επαφή παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση συσκευών όπως τα ηλιακά πάνελ, οι κρυσταλλοτρίοδοι λεπτών υμενίων (*Thin Film Transistor, TFT*) και οι δίοδοι εκπομπής φωτός (*Light Emitting Diode, LED*). Μία καλή ωμική επαφή χαρακτηρίζεται από γραμμική εξάρτηση ρεύματος-τάσης και αμελητέα αντίσταση. Για τη δημιουργία ωμικής επαφής σε λεπτό υμένιο  $ZnO$ , απαιτείται ένα μέταλλο του οποίου η τιμή του έργου εξόδου είναι

κοντά στην τιμή της ηλεκτροσυγγένειας του οξειδίου του ψευδαργύρου ( $X = 4.35 \text{ eV}$ ). Το αλουμίνιο, το ίνδιο και το τιτάνιο είναι μέταλλα με έργο εξόδου κοντά στην τιμή των  $4.28 \text{ eV}$ , η τιμή της αντίστασής τους είναι πολύ μικρή και η τιμή της αντίστασης της επαφής που σχηματίζουν με το ημιαγώγιμο οξείδιο αμελητέα. Συνεπώς, τα παραπάνω μέταλλα αποτελούν μία καλή επιλογή για την κατασκευή ωμικών επαφών με λεπτά υμένα οξειδίου του ψευδαργύρου.

Οι ενδογενείς ατέλειες ενός κρυστάλλου επηρεάζουν την απόδοση των ωμικών επαφών και των επαφών *Schottky*. Η δημιουργία σημειακών ατελειών στη διεπιφάνεια του μετάλλου με το  $ZnO$  που παρατηρήθηκε σε φάσματα καθοδοφωταύγειας (*Cathodoluminescence, CL*), προκάλεσε αλλαγές στις ιδιότητες του φράγματος *Schottky*. Η εναπόθεση των μετάλλων στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σημειακών ατελειών με αντίστοιχες ενέργειες *CL* κοντά στα  $2.1, 2.5$  και  $3 \text{ eV}$ . Οι συνθήκες κατασκευής της εκάστοτε μεταλλικής επαφής είναι πολύ σημαντικές. Για παράδειγμα, ο σχηματισμός ενός ευτηκτικού μείγματος χρυσού-ψευδαργύρου στους  $625 \text{ }^\circ\text{C}$  μπορεί να προκαλέσει σοβαρή έλλειψη ψευδαργύρου στο παρακείμενο υλικό οξειδίου του ψευδαργύρου.

Οι ενδογενείς ατέλειες ενός ημιαγωγού, συχνά εισάγουν ενεργειακά επίπεδα στη ζώνη χάσματος των ημιαγωγών, τα οποία περιλαμβάνουν μεταβάσεις μεταξύ διαφορετικών καταστάσεων φόρτισης της ίδιας ατέλειας και μπορούν να προσδιοριστούν από τις εκάστοτε ενέργειες σχηματισμού της ατέλειας αυτής. Το επίπεδο μετάβασης  $\varepsilon(q/q')$ , ορίζεται ως η θέση του επιπέδου *Fermi* για την οποία οι ενέργειες σχηματισμού των καταστάσεων  $q$  και  $q'$  είναι ίσες. Το ενεργειακό επίπεδο  $\varepsilon(q/q')$ , μπορεί να εξαχθεί μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$\varepsilon(q/q') = \frac{E^f(D^q; E_F=0) - E^f(D^{q'}; E_F=0)}{q' - q} \quad (3.4.1.1)$$

, όπου  $E^f(D^q; E_F = 0)$  η ενέργεια σχηματισμού της ατέλειας  $D$  όταν αυτή βρίσκεται στην κατάσταση φόρτισης  $q$  και το επίπεδο *Fermi* είναι στο μέγιστο της ζώνης σθένους ( $E_F = 0$ ). Η πειραματική σημασία αυτών των επιπέδων είναι ότι για θέσεις του επιπέδου *Fermi* κάτω από το  $\varepsilon(q/q')$  η κατάσταση φόρτισης  $q$  είναι σταθερή, ενώ για θέσεις του επιπέδου *Fermi* πάνω από το  $\varepsilon(q/q')$  η κατάσταση φόρτισης  $q'$  είναι σταθερή.

### 3.4.2 Ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου

Οι *Vlasenko* και *Watkins*, δημιούργησαν ατέλειες στο κρύσταλλο του οξειδίου του ψευδαργύρου με ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων σε θερμοκρασίες υγρού ηλίου, για την ανίχνευση των οποίων χρησιμοποιήθηκε οπτική ανίχνευση μαγνητικού συντονισμού (*Optical Detected Magnetic Resonance, ODMR*). Τα ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου ( $Zn_i$  *interstitials*) χαρακτηρίζονται ως ιόντα δότες των οποίων οι ενεργειακές καταστάσεις είναι αρκετά κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας (*shallow donors*), με χαρακτηριστική ενεργό μάζα και παράγοντα  $g \sim 1.96$ . Με τη μέθοδο ατομιστικής προσομοίωσης πρώτων αρχών αποδεικνύεται ότι, σε συμφωνία με τους *Vlasenko* και *Watkins*, τα  $Zn_i$  είναι *shallow donors* με υψηλή ενέργεια σχηματισμού στο οξείδιο του ψευδαργύρου  $n -$  τύπου και χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης  $\sim 0.57 \text{ eV}$ , με αποτέλεσμα να διαχέονται εύκολα και γρήγορα. Παθητικοποιούνται σε θερμοκρασίες κοντά στους  $170 \text{ K}$  και είναι ασταθή σε θερμοκρασίες δωματίου.

Η πιθανότητα τα ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου να προκαλούν ημιαγωγιμότητα  $n$  – τύπου, αμφισβητήθηκε περαιτέρω από μετρήσεις εξαύλωσης ποζιτρονίων, οι οποίες έδειξαν ότι η ανόπτηση σε ατμούς ψευδαργύρου δεν είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των κενών θέσεων ψευδαργύρου. Εάν τα ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου είχαν διαχυθεί στο κρύσταλλο του  $ZnO$  το αναμενόμενο θα ήταν οι υπάρχουσες κενές θέσεις να έχουν μειωθεί. Αντιθέτως, οι συγγραφείς υποστηρίζαν πως ο ατμός ψευδαργύρου προκάλεσε την αύξηση των κενών θέσεων οξυγόνου στο κρύσταλλο δημιουργώντας νέο  $ZnO$  στην επιφάνεια. Παρότι είναι γνωστό ότι τα ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου είναι ασταθή, υπάρχει μία πεποίθηση ότι σύμπλοκα προσμίξεων αζώτου με  $Zn_i$  θα μπορούσαν να είναι σταθεροί *shallow donors*.

### 3.4.3 Κενές θέσεις οξυγόνου

Η μέθοδος ατομιστικής προσομοίωσης πρώτων αρχών, αποδεικνύει επανειλημμένα ότι οι ενεργειακές καταστάσεις των κενών θέσεων οξυγόνου ( $V_O^{2+}$  vacancies) είναι μακριά από τη ζώνη αγωγιμότητας και συγκεκριμένα η κατάσταση στην οποία το φορτίο της ατέλειας είναι  $1+$ , είναι θερμοδυναμικά ασταθής. Όταν το επίπεδο της ενέργειας *Fermi* είναι κάτω από το ενεργειακό επίπεδο  $0/2+$ , η ατέλεια έχει φορτίο  $+2e$ , ενώ όταν είναι πάνω από το ενεργειακό επίπεδο  $0/2+$ , η ατέλεια έχει ουδέτερο φορτίο. Το ενεργειακό επίπεδο  $0/2+$  των κενών θέσεων οξυγόνου υπολογίστηκε να είναι  $0.5 - 0.8$  eV πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους. Σύμφωνα με υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν μέσω της προσέγγισης τοπικής πυκνότητας (*Local Density Approximation, LDA*) με σκοπό τη μείωση του σφάλματος στον προσδιορισμό του ενεργειακού χάσματος, το ενεργειακό επίπεδο  $0/2+$  εκτιμάται ότι βρίσκεται περίπου  $1 - 2$  eV κάτω από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας. Οι επιστήμονες διαφωνούν για το αν η παρουσία κενών θέσεων οξυγόνου είναι απαραίτητη στο οξείδιο του ψευδαργύρου  $n$ -τύπου. Για παράδειγμα, οι *Lany* και *Zunger* προβλέπουν συγκεντρώσεις της τάξης  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  και μεγαλύτερες, ενώ οι *Janotti* και *Van de Walle* ισχυρίζονται ότι η ενέργεια σχηματισμού των κενών θέσεων οξυγόνου είναι πολύ υψηλή για να υπάρχουν σημαντικές συγκεντρώσεις κενών θέσεων οξυγόνου όταν ο κρύσταλλος βρίσκεται σε ισορροπία.

Μετρήσεις ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (*Electron Paramagnetic Resonance, EPR*) σε οξείδιο ψευδαργύρου που έχει ακτινοβοληθεί με δέσμη ηλεκτρονίων, δείχνουν ότι οι κενές θέσεις οξυγόνου με φορτίο 0 μεταβαίνουν στην κατάσταση με φορτίο  $1+$  μέσω ακτινοβόλησης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η ατέλεια  $V_O^{1+}$  έχει σπιν  $\frac{1}{2}$  και  $g \sim 1.955$ . Οι κενές θέσεις οξυγόνου είναι θερμοδυναμικά σταθερές μέχρι και τους  $400$  °C. Από το μήκος κύματος του φωτός που απαιτείται για τη μετάβαση μιας ατέλειας από την κατάσταση στην οποία το φορτίο είναι 0 στην κατάσταση  $1+$ , ο *Evans* και οι συνεργάτες του συμπεράναν ότι η θεμελιώδης κατάσταση για μία κενή θέση οξυγόνου με φορτίο  $1+$ , είναι  $2.1$  eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας. Η παραπάνω ηλεκτρονική μετάβαση, αντιστοιχεί σε μία ευρεία ζώνη κοντά στα  $3$  eV ( $409$  nm) στο φάσμα απορρόφησης, προσδίδοντας στους κρυστάλλους  $ZnO$  ένα κιτρινωπό ή κοκκινωπό χρώμα.

Η ευρεία ζώνη που παρατηρείται στο φάσμα φωτο-φωταύγειας (*photoluminescence, PL*) και εκτείνεται στα μήκη κύματος του ορατού με κέντρο το πράσινο ( $510$  nm/ $2.4$  eV), έχει αποδοθεί στην ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου. Η ανόπτηση σε αέριο οξυγόνου ή ψευδαργύρου, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δύο κορυφών στο φάσμα *PL* στα  $2.35$  και  $2.53$  eV αντίστοιχα, και η ανόπτηση σε σκόνη  $ZnO$  εξαφανίζει και τις δύο αυτές κορυφές. Οι παραπάνω παρατηρήσεις, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η εκπομπή στα  $2.35$  eV, οφείλεται στην παρουσία κενών θέσεων ψευδαργύρου, ενώ η εκπομπή στα  $2.53$  eV οφείλεται στην παρουσία κενών θέσεων οξυγόνου. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί πως σε πολλές ατέλειες

πέραν των κενών θέσεων έχει αποδοθεί η πράσινη φωταύγεια στο φάσμα *PL*. Η ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία προκαλεί το σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου και άλλων ατελειών, οδηγεί σε μείωση της πράσινης φωταύγειας και αύξηση της έντασης κοντά στην περιοχή του κόκκινου (600-700 nm). Συνεπώς, ο ισχυρισμός πως η πράσινη φωταύγεια στο φάσμα *PL* οφείλεται στην παρουσία κενών θέσεων οξυγόνου και σε τυχόν μεταβάσεις αυτών είναι αυθαίρετος.

#### 3.4.4 Κενές θέσεις ψευδαργύρου

Οι κενές θέσεις ψευδαργύρου ( $V_{Zn}^{2-}$  vacancies) χαρακτηρίζονται ως διπλοί αποδέκτες. Η μέθοδος ατομιστικής προσομοίωσης πρώτων αρχών δείχνει ότι τα ενεργειακά επίπεδα 0/1 – και 1 –/2 – είναι 0.1 – 0.2 και 0.9 – 1.2 eV αντίστοιχα, πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους. Υπό την επίδραση ακτινοβολίας σε χαμηλές θερμοκρασίες οι κενές θέσεις ψευδαργύρου μπορούν να μεταβούν στη ενεργειακή κατάσταση όπου το φορτίο είναι 1 – ή 0. Στην κατάσταση όπου το φορτίο είναι 1 – η ατέλεια έχει σπιν  $\frac{1}{2}$ , ενώ στην κατάσταση όπου το φορτίο είναι 0 η ατέλεια έχει σπιν 1. Από το μήκος κύματος του φωτός που απαιτείται για τη μετάβαση μιας ατέλειας από την κατάσταση στην οποία το φορτίο είναι 1 – στην ουδέτερη κατάσταση όπου το φορτίο είναι 0, ο Evans και οι συνεργάτες του συμπεράναν ότι η θεμελιώδης κατάσταση για μία κενή θέση ψευδαργύρου με φορτίο 1 –, είναι 0.9 eV πάνω από τη ζώνη σθένους.

Οι κενές θέσεις ψευδαργύρου ενδέχεται να ευθύνονται για τη πράσινη φωταύγεια σε μερικά από τα δείγματα οξειδίου του ψευδαργύρου. Σύμφωνα με τους Janotti και Van de Walle, η μετάβαση από έναν δότη του οποίου η ενεργειακή κατάσταση είναι κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας σε έναν αποδέκτη ενεργειακού επιπέδου 1 –/2 –, θα μπορούσε να αυξήσει την ένταση του φάσματος φωτο-φωταύγειας κοντά στα 2.5 eV. Επίσης, η έκθεση δειγμάτων ZnO σε πλάσμα υδρογόνου προκαλεί τη μείωση της έντασης της κορυφής που αντιστοιχεί στη πράσινη φωταύγεια σε συμφωνία με την αδρανοποίηση των κενών θέσεων ψευδαργύρου. Ωστόσο, η ακτινοβολία με δέσμη ηλεκτρονίων τείνει να μειώσει την ένταση ακτινοβολίας του πράσινου στο φάσμα φωτο-φωταύγειας, ακόμη κι αν συνοδεύετε με τη δημιουργία κενών θέσεων ψευδαργύρου.

Μελέτες εξαύλωσης ποζιτρονίων απέδωσαν χρήσιμες πληροφορίες για την ύπαρξη κενών θέσεων στο κρύσταλλο του ZnO. Στο συμπαγές ZnO, τα ποζιτρόνια έχουν χρόνο ζωής περίπου 169 ps σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, η φασματοσκοπία εξαύλωσης ποζιτρονίων δεν είναι εξίσου αποτελεσματική στην ανίχνευση κενών θέσεων οξυγόνου και στην ανίχνευση κενών θέσεων ψευδαργύρου. Οι κενές θέσεις ψευδαργύρου είναι πολύ πιο εύκολο να ανιχνευτούν από τα ποζιτρόνια εξαιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους τους σε σχέση με το μέγεθος των κενών θέσεων οξυγόνου αλλά και του φορτίου τους που είναι αρνητικό σε αντίθεση με τις κενές θέσεις οξυγόνου των οποίων το φορτίο είναι θετικό. Ο Tuomisto και η ομάδα του, έδειξαν ότι οι κενές θέσεις ψευδαργύρου είναι ιόντα αποδεκτών με ενεργειακά επίπεδα αρκετά μακριά από τη ζώνη αγωγιμότητας (*deep level acceptors*) και χαρακτηρίζονται από χρόνος ζωής παγιδευμένων ποζιτρονίων περίπου ίσο με 230 ps. Οι κενές θέσεις ψευδαργύρου που σχηματίζονται με ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων, εξαφανίζονται σε θερμοκρασίες από 200 K μέχρι 300 K.

Άλλες ενδογενείς ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO, είναι όταν ένα ιόν ψευδαργύρου καταλαμβάνει μία πλεγματική θέση οξυγόνου μέσα στο κρύσταλλο (*zinc antisites*) ή το αντίθετο, δηλαδή ένα ιόν οξυγόνου καταλαμβάνει μία πλεγματική θέση

ψευδαργύρου μέσα στο κρύσταλλο (*oxygen antisites*) ή τα ενδόθετα άτομα οξυγόνου. Ωστόσο, αυτές οι ατέλειες έχουν αρκετά υψηλές ενέργειες σχηματισμού και υπό κανονικές συνθήκες πιθανότατα δεν υπάρχουν σε μεγάλες συγκεντρώσεις, αν και τα ενδόθετα άτομα οξυγόνου ενδέχεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στην αυτο-διάχυση του οξυγόνου μέσα στο κρύσταλλο.

## Βιβλιογραφία

- [1]. I. M. D. McCluskey, S. J. Jokela, Defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*. **106** (2009), p. 071101.
- [2]. F. Tuomisto, K. Saarinen, D. C. Look, G. C. Farlow, Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO. *Physical Review B*. **72** (2005), doi:10.1103/physrevb.72.085206.
- [3]. Z. Q. Chen, K. Betsuyaku, A. Kawasuso, Vacancy defects in electron-irradiated ZnO studied by Doppler broadening of annihilation radiation. *Physical Review B*. **77** (2008), doi:10.1103/physrevb.77.113204.
- [4]. F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, D. C. Look, Evidence of the Zn Vacancy Acting as the Dominant Acceptor in Type ZnO. *Physical Review Letters*. **91** (2003), doi:10.1103/physrevlett.91.205502.
- [5]. R. M. de la Cruz, R. M. de la Cruz, R. Pareja, R. González, L. A. Boatner, Y. Chen, Effect of thermochemical reduction on the electrical, optical-absorption, and positron-annihilation characteristics of ZnO crystals. *Physical Review B*. **45** (1992), pp. 6581–6586.
- [6]. T. Sekiguchi, N. Ohashi, Y. Terada, Effect of Hydrogenation on ZnO Luminescence. *Japanese Journal of Applied Physics*. **36** (1997), pp. L289–L291.
- [7]. T. Chanier, I. Opahle, M. Sargolzaei, R. Hayn, M. Lannoo, Magnetic State around Cation Vacancies in II–VI Semiconductors. *Physical Review Letters*. **100** (2008), doi:10.1103/physrevlett.100.026405.
- [8]. D. Galland, A. Herve, ESR spectra of the zinc vacancy in ZnO. *Physics Letters A*. **33** (1970), pp. 1–2.
- [9]. M. G. Wardle, J. P. Goss, P. R. Briddon, Theory of Fe, Co, Ni, Cu, and their complexes with hydrogen in ZnO. *Physical Review B*. **72** (2005), doi:10.1103/physrevb.72.155108.
- [10]. A. Janotti, C. G. Van de Walle, Oxygen vacancies in ZnO. *Applied Physics Letters*. **87** (2005), p. 122102.
- [11]. M. A. Reshchikov, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, A. Osinsky, Luminescence properties of defects in ZnO. *Physica B: Condensed Matter*. **401-402** (2007), pp. 358–361.
- [12]. Y. W. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton, Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*. **98** (2005), p. 073502.
- [13]. D. M. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B. K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, T. Frank, G. Pensl, Properties of the oxygen vacancy in ZnO. *Applied Physics A*. **88** (2007), pp. 147–151.
- [14]. K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics*. **79** (1996), pp. 7983–7990.
- [15]. L. A. Kappers, O. R. Gilliam, S. M. Evans, L. E. Halliburton, N. C. Giles, EPR and optical study of oxygen and zinc vacancies in electron-irradiated ZnO. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **266** (2008), pp. 2953–2957.
- [16]. L. E. Halliburton, N. C. Giles, N. Y. Garces, M. Luo, C. Xu, L. Bai, L. A. Boatner, Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor. *Applied Physics Letters*. **87** (2005), p. 172108.
- [17]. S. M. Evans, N. C. Giles, L. E. Halliburton, L. A. Kappers, Further characterization of oxygen vacancies and zinc vacancies in electron-irradiated ZnO. *Journal of Applied Physics*. **103** (2008), p. 043710.
- [18]. L. S. Vlasenko, G. D. Watkins, Optical detection of electron paramagnetic resonance in room-temperature electron-irradiated ZnO. *Physical Review B*. **71** (2005), doi:10.1103/physrevb.71.125210.
- [19]. J. Carrasco, N. Lopez, F. Illas, First Principles Analysis of the Stability and Diffusion of Oxygen Vacancies in Metal Oxides. *Physical Review Letters*. **93** (2004), doi:10.1103/physrevlett.93.225502.

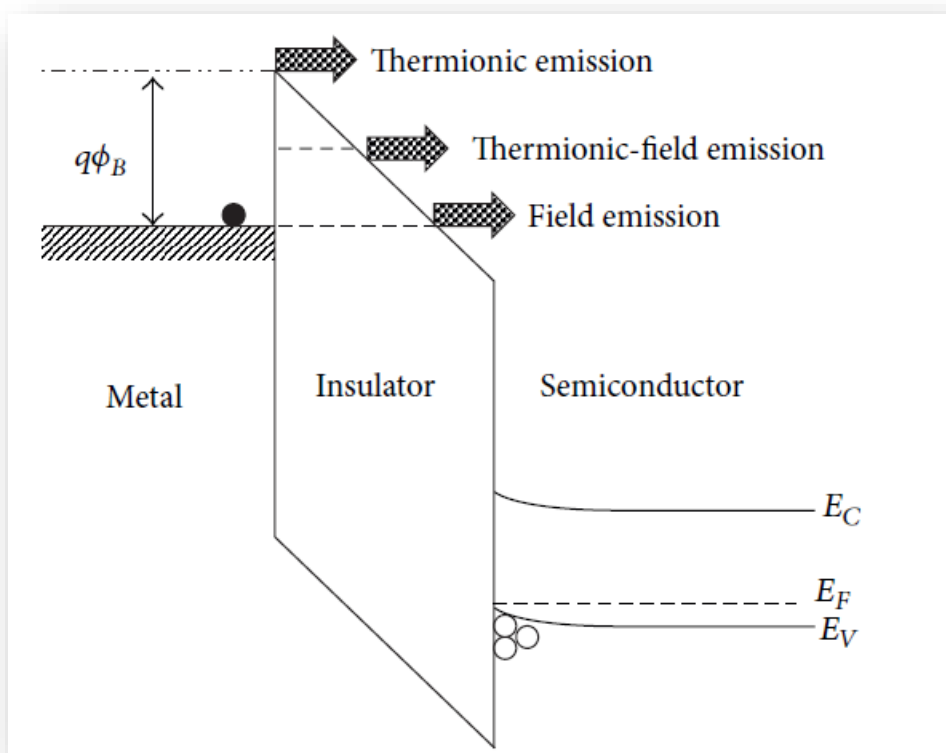


- [20]. F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, J. Paier, G. Kresse, Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study. *Physical Review B*. **77** (2008), doi:10.1103/physrevb.77.245202.
- [21]. A. Janotti, C. G. Van de Walle, Hydrogen multicentre bonds. *Nature Materials*. **6** (2007), pp. 44–47.
- [22]. S. Lany, A. Zunger, Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides. *Physical Review Letters*. **98** (2007), doi:10.1103/physrevlett.98.045501.
- [23]. P. Erhart, K. Albe, A. Klein, First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects. *Physical Review B*. **73** (2006), doi:10.1103/physrevb.73.205203.
- [24]. P. Erhart, A. Klein, K. Albe, First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide. *Physical Review B*. **72** (2005), doi:10.1103/physrevb.72.085213.
- [25]. T. R. Paudel, W. R. L. Lambrecht, First-principles study of phonons and related ground-state properties and spectra in Zn-IV-N<sub>2</sub> compounds. *Physical Review B*. **78** (2008), doi:10.1103/physrevb.78.115204.
- [26]. F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isotani, H. Adachi, I. Tanaka, Energetics of native defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*. **90** (2001), pp. 824–828.
- [27]. A. Janotti, C. G. Van de Walle, Native point defects in ZnO. *Physical Review B*. **76** (2007), doi:10.1103/physrevb.76.165202.
- [28]. D. C. Look, G. C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S. B. Zhang, K. Nordlund, Evidence for Native-Defect Donors in ZnO. *Physical Review Letters*. **95** (2005), doi:10.1103/physrevlett.95.225502.
- [29]. F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov, K. G. Lynn, Nature of Native Defects in ZnO. *Physical Review Letters*. **99** (2007), doi:10.1103/physrevlett.99.085502.
- [30]. P. Erhart, K. Albe, Diffusion of zinc vacancies and interstitials in zinc oxide. *Applied Physics Letters*. **88** (2006), p. 201918.
- [31]. W. E. Carlos, E. R. Glaser, D. C. Look, Magnetic resonance studies of ZnO. *Physica B: Condensed Matter*. **308-310** (2001), pp. 976–979.
- [32]. L. S. Vlasenko, G. D. Watkins, Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K. *Physical Review B*. **72** (2005), doi:10.1103/physrevb.72.035203.
- [33]. S. T. Pantelides, *Deep Centers in Semiconductors* (CRC Press, 1992).
- [34]. J. Bourgoin, M. Lannoo, Point Defects in Semiconductors II. *Springer Series in Solid-State Sciences* (1983), doi:10.1007/978-3-642-81832-5.
- [35]. M. Lannoo, J. Bourgoin, Point Defects in Semiconductors I. *Springer Series in Solid-State Sciences* (1981), doi:10.1007/978-3-642-81574-4.
- [36]. S. Vyas, A Short Review on Properties and Applications of Zinc Oxide Based Thin Films and Devices: ZnO as a promising material for applications in electronics, optoelectronics, biomedical and sensors. *Johnson Matthey Technology Review*. **64** (2020), pp. 202–218.
- [37]. L. J. Brillson, Y. Lu, ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts. *Journal of Applied Physics*. **109** (2011), p. 121301.
- [38]. C. Periasamy, P. Chakrabarti, Fabrication and Characterization of Au/ZnO Nano-Schottky Contacts. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. **5** (2010), pp. 38–42.
- [39]. D. Somvanshi, S. Jit, Analysis of I–V Characteristics of Pd/ZnO Thin Film/n-Si Schottky Diodes with Series Resistance. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. **9** (2014), pp. 21–26.

## Κεφάλαιο 4-Μηχανισμοί αγωγιμότητας σε ημιαγωγικές νανοδομές

### 4.1 Μηχανισμοί αγωγιμότητας περιορισμένοι από το ηλεκτρόδιο

Ένας ημιαγωγός σε ισορροπία διαθέτει λίγα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας. Συνεπώς τα ηλεκτρόνια θα πρέπει να τροφοδοτούνται από το ηλεκτρόδιο της καθόδου, ώστε να υπάρχει ένα αισθητό ρεύμα ολίσθησης που να διαρρέει το ημιαγωγικό υπόστρωμα. Σε αυτή τη συνεισφορά η μετακίνηση των ηλεκτρονίων θεωρείται ότι είναι κυρίαρχη και η μεταφορά των οπών αγνοείται. Το ρεύμα ολίσθησης που οφείλεται σε αυτό το τύπο ηλεκτρονικής μετακίνησης συγκροτεί τη πρώτη κατηγορία μηχανισμών αγωγιμότητας, δηλαδή τους μηχανισμούς αγωγιμότητας που περιορίζονται από τις ιδιότητες του εκάστοτε ηλεκτροδίου (*electrode limited conduction or injection limited conduction*). Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1.1, η έγχυση ηλεκτρονίων μπορεί να επιτευχθεί είτε υπερπηδώντας το φραγμό δυναμικού (θερμιονική εκπομπή), είτε παρακάμπτοντας το φραγμό δυναμικού (σήραγγα *Fowler-Nordheim*) είτε μέσω ενός συνδυασμού θερμικής εκπομπής και επακόλουθης σήραγγος μέσω ενός λεπτότερου φραγμού δυναμικού (εκπομπή θερμιονικού πεδίου).



Σχήμα 4.1.1: Σχηματική απεικόνιση ενεργειακού διαγράμματος δομής MSM για τους μηχανισμούς αγωγιμότητας θερμιονικής εκπομπής, φαινομένου σήραγγος *Fowler-Nordheim* και εκπομπής θερμιονικού πεδίου.

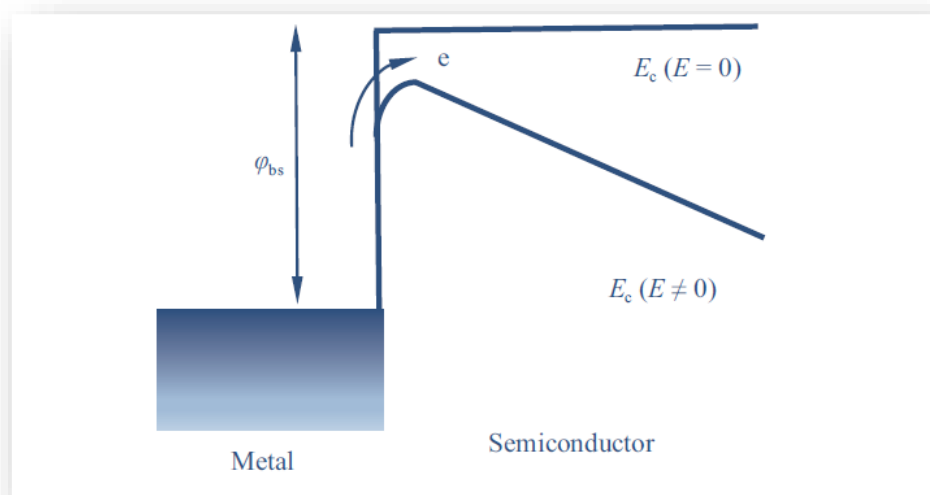
#### 4.1.1 Αγωγιμότητα θερμοϊονικής εκπομπής ή εκπομπής *Schottky*

Η θερμοϊονική εκπομπή ή εκπομπή *Schottky* (*thermionic field emission, TFE*) όπως αποκαλείται, είναι ένας μηχανισμός αγωγιμότητας που παρατηρείται όταν τα ηλεκτρόνια του μεταλλικού ηλεκτροδίου αποκτήσουν αρκετή ενέργεια ώστε να ξεπεράσουν το ενεργειακό φραγμό στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου με το ημιαγώγιμο υπόστρωμα. Η ενέργεια αυτή προέρχεται από θερμική ενεργοποίηση, γεγονός που δικαιολογεί την ισχυρή εξάρτηση του συγκεκριμένου μηχανισμού από τη θερμοκρασία. Η εκπομπή *Schottky* είναι από τους συνηθέστερους μηχανισμούς αγωγιμότητας που παρατηρούνται σε ημιαγώγιμα υποστρώματα, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Η εξίσωση που περιγράφει τη πυκνότητα ρεύματος στο μηχανισμό θερμοϊονικής εκπομπής είναι η ακόλουθη:

$$J = A^* T^2 \exp \left[ \frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_r\epsilon_0})}{k_B T} \right] \quad (4.1.1.1)$$

$$A^* = \frac{4\pi q k^2 m_e^*}{h^3} = \frac{120 m_e^*}{m_0} \quad (4.1.1.2)$$

, όπου  $J$  η πυκνότητα ρεύματος,  $A^*$  η ενεργή σταθερά *Richardson* με τη ποσότητα 120 να δίνεται σε μονάδες  $\frac{A}{cm^2 K^2}$ ,  $T$  η θερμοκρασία,  $q$  το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $m_e^*$  η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου στον ημιαγωγό,  $m_0$  η ελεύθερη μάζα του ηλεκτρονίου,  $q\phi_B$  το ύψος του φραγμού δυναμικού (απόσταση από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας),  $E$  το ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του ημιαγωγού,  $k_B$  η σταθερά του *Boltzmann*,  $h$  η σταθερά του *Planck*,  $\epsilon_0$  η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και  $\epsilon_r$  η σχετική διαπερατότητα του ημιαγώγιμου υποστρώματος.



Σχήμα 4.1.1.1: Σχηματική αναπαράσταση εκπομπής *Schottky*.

Ο *Simmons* ανέφερε πως αν η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στο ημιαγωγό οξειδίο είναι μικρότερη από το πάχος αυτού, τότε η εξίσωση (4.1.1.1) θα πρέπει να τροποποιηθεί στην ακόλουθη μορφή:

$$J = aT^{3/2} E \mu_n \left( \frac{m_e^*}{m_0} \right)^{3/2} \exp \left[ \frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_r\epsilon_0})}{k_B T} \right] \quad (4.1.1.3)$$

, όπου  $\mu_n$  η ευκινησία των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό και  $a$  μια σταθερά ίση με  $3 \cdot 10^{-4} \text{ As/cm}^3 \text{ K}^{3/2}$

#### 4.1.2 Αγωγιμότητα σήραγγος *Fowler-Nordheim*

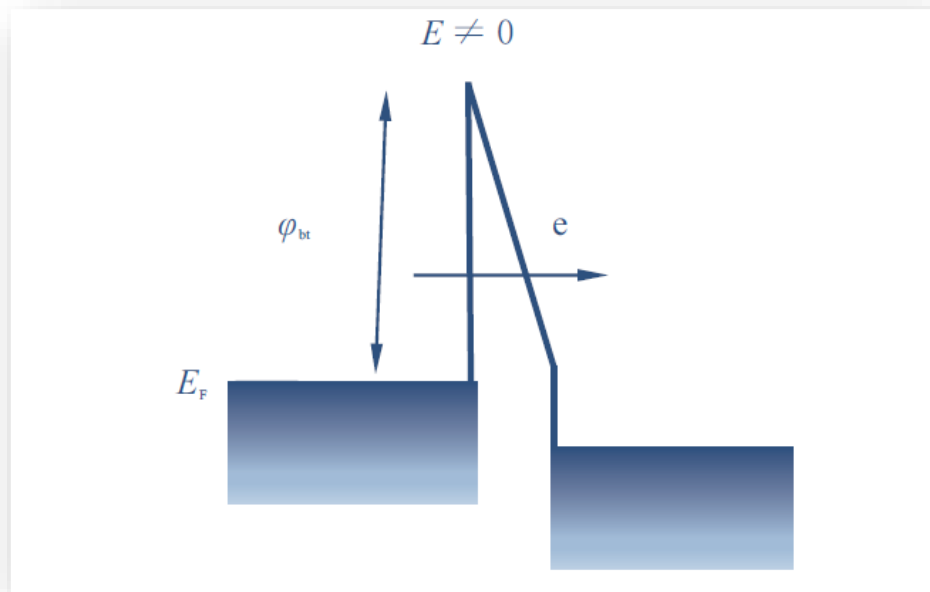
Σύμφωνα με την κλασσική φυσική όταν η ενέργεια των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων είναι μικρότερη από το ύψος του φραγμού δυναμικού, τότε αυτά ανακλώνται. Ωστόσο, η κβαντομηχανική προβλέπει ότι η κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων θα επεκταθεί πέραν του φραγμού δυναμικού εάν είναι αρκετά λεπτός ( $<100 \text{ \AA}$ ). Έτσι, η πιθανότητα τα ηλεκτρόνια να βρεθούν στην άλλη πλευρά δεν είναι μηδενική, εξαιτίας του κβαντομηχανικού φαινομένου σήραγγος. Πρόκειται για ένα μηχανισμό που παρατηρείται όταν το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά μεγάλο ώστε η κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων να διαπεράσει το τριγωνικό φραγμό δυναμικού επιτρέποντας στα ηλεκτρόνια να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγίου οξειδίου. Η εξίσωση που περιγράφει τη πυκνότητα ρεύματος στο μηχανισμό σήραγγος *Fowler-Nordheim* είναι η ακόλουθη:

$$J = \frac{q^3 E^2}{8\pi h q \phi_B} \exp \left[ \frac{-8\pi(2qm_T^*)^{1/2}}{3hE} \phi_B^{3/2} \right] \quad (4.1.2.1)$$

, όπου  $m_T^*$  η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων στον ημιαγωγό στα πλαίσια του φαινομένου σήραγγος *Fowler-Nordheim*. Ο προσδιορισμός του ρεύματος σήραγγος, προϋποθέτει ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός του δείγματος (εξαγωγή καμπύλης ρεύματος-τάσης) να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $<100 \text{ K}$ ), καθώς σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος ο μηχανισμός θερμοϊονικής εκπομπής καταστέλλεται και κυριαρχεί ο μηχανισμός σήραγγος *Fowler-Nordheim*. Στην περίπτωση αυτή η καμπύλη  $\ln(J/E^2)$  συναρτήσει της ποσότητας  $1/E$ , θα πρέπει να είναι ευθεία γραμμή, η κλίση της οποίας δίνεται από την ακόλουθη ποσότητα:

$$\text{slope} = -6.83 \cdot 10^9 \sqrt{\left( \frac{m_T^*}{m_0} \right)} \phi_B^3 \quad (4.1.2.2)$$

, όπου η ποσότητα  $6.83 \cdot 10^9$  δίνεται σε μονάδες  $\frac{V \cdot eV^{-3/2}}{m}$ .



Σχήμα 4.1.2.1: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου σήραγγος *Fowler-Nordheim* στη δομή *MSM*.

#### 4.1.3 Αγωγιμότητα εκπομπής θερμιονικού πεδίου

Η αγωγιμότητα εκπομπής θερμιονικού πεδίου (*thermionic field emission, TFE*) παρεμβάλλεται ανάμεσα στο μηχανισμό σήραγγος *Fowler-Nordheim* και εκπομπής *Schottky*, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1.1. Στα πλαίσια αυτού του μηχανισμού, τα ηλεκτρόνια έχουν ενέργεια μικρότερη από την ενέργεια του επιπέδου *Fermi* του ηλεκτροδίου και μεγαλύτερη από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Η διαφορά αυτού του μηχανισμού από το μηχανισμό θερμιονικής εκπομπής είναι ότι ενεργεία που προσφέρεται στα ηλεκτρόνια από τη θερμοκρασία δεν όση χρειάζονται για να φτάσουν την ενέργεια του πηγαδιού. Η εξίσωση που περιγράφει τη πυκνότητα ρεύματος στο μηχανισμό εκπομπής θερμιονικού πεδίου παρατίθεται ακολούθως:

$$J_{TFE} = \frac{q^2 \sqrt{m_0 k_B T} E}{8 \hbar^2 \pi^{5/2}} \exp\left(-\frac{q \phi_B}{k_B T}\right) \exp\left[\frac{(\hbar q)^2 E^2}{24 m_e^2 (k_B T)^3}\right] \quad (4.1.3.1)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση (4.1.3.1), αν ο μηχανισμός *TFE* αποτελεί την κυρίαρχη συνεισφορά στη πυκνότητα ρεύματος η μορφή της καμπύλης  $\ln(J/E) - 1/E^2$  θα πρέπει να είναι ευθεία γραμμή, από την κλίση της οποίας μπορεί να προσδιοριστεί η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων μέσα στον ημιαγωγό.

## 4.2 Μηχανισμοί αγωγιμότητας περιορισμένοι από τον ημιαγωγό

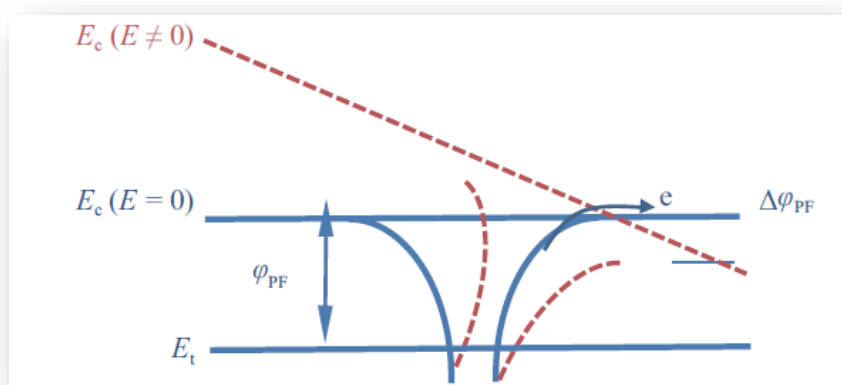
### 4.2.1 Αγωγιμότητα *Poole-Frenkel*

Ο μηχανισμός αγωγιμότητας *Poole-Frenkel*, είναι ένας μηχανισμός που περιορίζεται από τις ιδιότητες του ημιαγωγού. Σε αυτό το μηχανισμό, οι ενεργειακές στάθμες των παγιδευμένων φορέων φορτίου εκτείνονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Οι φορείς μπορούν να μεταβούν από το ενεργειακό χάσμα στη ζώνη αγωγιμότητας μέσω του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Στην περίπτωση του μηχανισμού αγωγιμότητας *Poole-Frenkel*, οι προσμίξεις αντιμετωπίζονται ως ιονισμένοι δότες των οποίων το δυναμικό *Coulomb* είναι παρόμοιο με εκείνο των υδρογονοειδών ατόμων. Το κέντρο κάθε παγίδας που έχει συμπληρωθεί από ένα φορέα φορτίου, θα πρέπει να είναι ουδέτερο. Κατά την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το ύψος του φραγμού *Poole-Frenkel* μειώνεται κατά  $\Delta\phi_{PF} = \beta_{PF}E^{1/2}$ , με αποτέλεσμα ο φορέας φορτίου να μπορεί να μεταβεί ευκολότερα στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Η εξίσωση που περιγράφει τη πυκνότητα ρεύματος στο μηχανισμό *Poole-Frenkel* είναι η ακόλουθη:

$$J_{PF} = \sigma_0 E \exp[\beta_{PF} E^{1/2} / k_B T] \quad (4.2.1.1)$$

, όπου  $\sigma_0$  είναι η αγωγιμότητα πεδίου χαμηλής έντασης,  $E$  το ηλεκτρικό πεδίο και

$$\beta_{PF} = \left( \frac{q^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (4.2.1.2)$$



Σχήμα 4.2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού αγωγιμότητας *Poole-Frenkel*. Οι ποσότητες  $\phi_{PF}$ ,  $E_c$  και  $E_v$  αντιπροσωπεύουν το ύψος του φραγμού δυναμικού στα πλαίσια του μηχανισμού αγωγιμότητας *Poole-Frenkel*, την ενέργεια στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και την ενέργεια της παγίδας αντίστοιχα.

Από την εξίσωση (4.2.1.1), είναι φανερό ότι η εξάρτηση της ποσότητας  $\ln(J_{PF}/E)$  από τη ποσότητα  $E^{1/2}$  θα πρέπει να είναι γραμμική. Δεδομένου ότι η αγωγιμότητα *Poole-Frenkel* είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός, μπορεί κανείς να εξάγει από την κλίση της καμπύλης τη ποσότητα  $\beta_{PF}$ , μέσω της οποίας είναι εφικτός ο προσδιορισμός της σχετικής διαπερατότητας του ημιαγωγού σύμφωνα με την εξίσωση (4.2.1.2).

Δεδομένα που έχουν εξαχθεί από το μηχανισμό αγωγιμότητας *Poole-Frenkel*, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των ενεργειών των παγίδων. Ο *Yeh* και οι συνεργάτες του, για παράδειγμα, προσδιόρισαν τις ενέργειες των παγίδων σε λεπτά υμένα αλουμίνας ( $Al_2O_3$ ) και ( $Hf_xAl_yO$ ) με διαφορετικές συγκεντρώσεις αλουμινίου και αφνίου. Συμπέραναν ότι η ενέργεια των παγίδων *Poole-Frenkel* αυξανόταν με την περιεκτικότητα του αλουμινίου στην στα λεπτά υμένα  $Hf_xAl_yO$ .

#### 4.2.2 Αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου

Η αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου (*space charge limited conduction, SCLC*) παρατηρείται σε υλικά με χαμηλή συγκέντρωση ελεύθερων φορτισμένων φορέων και ωμικές επαφές. Στο μηχανισμό *SCLC*, αν η επαφή του ηλεκτροδίου με τον ημιαγωγό είναι ικανή να μεταφέρει περισσότερο φορτίο εντός του ημιαγωγού σε σχέση με το ενδογενές φορτίο αυτού, τότε το εγγεώμενο πλεονάζον φορτίο ελέγχει τη ροή του ρεύματος. Χαρακτηριστικά του υλικού, όπως η κατανομή των ενεργειακών καταστάσεων των παγίδων στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, το επίπεδο της ενέργειας *Fermi* και η κινητικότητα των φορέων φορτίου, μπορούν να εξαχθούν εφαρμόζοντας το μοντέλο *SCLC*.

Στην περίπτωση του μηχανισμού *SCLC* απουσία παγίδων, η εξίσωση που περιγράφει τη πυκνότητα ρεύματος είναι η ακόλουθη:

$$J_{TF} = \frac{9\mu\epsilon V^2}{8L^3} \quad (4.2.2.1)$$

, όπου  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού,  $L$  το πάχος του ημιαγωγού,  $\mu$  η κινητικότητα των φορέων φορτίου και  $V$  το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Ωστόσο η εξίσωση (4.2.2.1), ισχύει για ηλεκτρικό πεδίο ανεξάρτητο της κινητικότητας των φορέων φορτίου και αναφέρεται ως τετραγωνικός νόμος *SCLC* απουσία παγίδων (*Child's Law*). Η εξίσωση (4.2.2.1), δεν εκφράζει απαραίτητα τη πυκνότητα ρεύματος ενός ημιαγωγού χωρίς παγίδες αλλά και τη πυκνότητα ρεύματος ενός ημιαγωγού του οποίου οι παγίδες είναι κατειλημμένες.

Η παρουσία παγίδων είναι αναπόφευκτη σε υλικά τα οποία κατασκευάζονται σε περιβάλλον εργαστήριου. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών επηρεάζονται δραστικά από την παρουσία παγίδων, όπως οι επιφανειακές παγίδες που προκαλούν την απογύμνωση των φορέων. Όσο το ποσοστό των εγγεόμενων φορτίων είναι μεγαλύτερο από το ενδογενές φορτίο του ημιαγωγού, η εξάρτηση της τάσης από το ρεύμα που διαρρέει τη διάταξη ελέγχονται από τη πυκνότητα και την κατανομή των ενεργειακών καταστάσεων των παγίδων εντός του ενεργειακού χάσματος. Οι ελεύθεροι φορείς φορτίου μειώνονται εξαιτίας της παρουσίας των παγίδων, με αποτέλεσμα να μειώνεται και η ροή του ρεύματος στον ημιαγωγό. Υπό την εφαρμογή τάσης, το επίπεδο της ενέργειας *Fermi* μετατοπίζεται προς τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, γεμίζοντας έτσι τυχόν παγίδες των οποίων η ενεργειακή στάθμη βρίσκεται πάνω από το επίπεδο της ενέργειας *Fermi* στο ενεργειακό χάσμα, καθιστώντας αυτές μη διαθέσιμες

πλέον για την παγίδευση φορέων φορτίου. Έτσι, όσο το εγγεόμενο φορτίο στον ημιαγωγό αυξάνεται τόσο ραγδαία αυξάνεται η πυκνότητα των ελεύθερων φορέων φορτίου με αποτέλεσμα μια εξίσου σημαντική αύξηση στην πυκνότητα ρεύματος.

Για την απλούστευση του μοντέλου *SCLC* παρουσία εκθετικής κατανομής παγίδων, θεωρείται ότι μόνο οι εγγεόμενοι φορείς, οπές ή ηλεκτρόνια, λαμβάνονται υπόψιν, η κινητικότητα των φορέων φορτίου είναι ανεξάρτητη του ηλεκτρικού πεδίου και η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων φορτίου είναι πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση των παγιδευμένων φορέων φορτίου. Για παγίδες που κατανέμονται εκθετικά στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, η συνάρτηση κατανομής για την πυκνότητα των παγίδων μπορεί να γραφεί ως:

$$h(E) = \frac{H_t}{E_t} \exp\left(\frac{-E}{E_t}\right) \quad (4.2.2.2)$$

, όπου  $E$  η σχετική ενέργεια μετρούμενη από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Η αντίστοιχη εξίσωση που περιγράφει τη πυκνότητα ρεύματος είναι η ακόλουθη:

$$J_{SCLC} = q^{1-l} \mu N_{DOS} \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1} \frac{\varepsilon}{H_t}\right)^l \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}} \quad (4.2.2.3)$$

, όπου  $H_t$  είναι η πυκνότητα των παγίδων,  $E_t$  είναι η χαρακτηριστική ενέργεια κατανομής των παγίδων στο ενεργειακό χάσμα η οποία συχνά εκφράζεται σε όρους χαρακτηριστικής θερμοκρασίας παγίδων  $T_t$  ( $E_t = k_B T_t$ ),  $N_{DOS}$  η πυκνότητα καταστάσεων στη σχετική ζώνη,  $l = T_t/T$ , με  $T$  τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός της διάταξης. Η εξίσωση (4.2.1.4), δείχνει την εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από τον εκθετικό νόμο της μορφής  $J - V^m$ , όπου  $m = T_t/T + 1$  ή  $m = \left(\frac{E_t}{k_B T}\right) + 1$ .

Η παράμετρος  $m$  είναι η κλίση της καμπύλης  $\log J_{SCLC} - \log V$  σε όλες τις θερμοκρασίες μέτρησης. Από την έκφραση της παραμέτρου  $m$ , είναι ξεκάθαρο ότι αν το  $m$  προσδιοριστεί για όλες τις θερμοκρασίες μέτρησης, η χαρακτηριστική ενέργεια  $E_t$  μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της καμπύλης  $m$  συναρτήσει του  $1/T$ . Μια μορφή *Arrhenius* της εξίσωσης (4.2.2.3) δίνεται ακολούθως:

$$J_{SCLC} = \left(\frac{\mu_p N_v q V}{L}\right) f(l) \exp\left[\frac{-E_t}{k_B T} \ln\left(\frac{q H_t L^2}{2 \varepsilon V}\right)\right] \quad (4.2.2.4)$$

, όπου

$$f(l) = \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1}\right)^l \frac{1}{2^l} \quad (4.2.2.5)$$

Για  $l > 2$ ,  $f(l) \sim 0.5$ , και η εξίσωση (4.2.2.4) γίνεται:



$$J_{SCLC} = \frac{1}{2} \left( \frac{\mu_p N_v q V}{L} \right) \exp \left[ \frac{-E_t}{k_B T} \ln \left( \frac{q H_t L^2}{2 \varepsilon V} \right) \right] \quad (4.2.2.6)$$

Η εξίσωση (4.2.2.6) δίνει σαφώς την ενέργεια ενεργοποίησης καθώς,

$$E_a = \frac{-E_t}{k_B} \ln \left( \frac{q H_t L^2}{2 \varepsilon V} \right) \quad (4.2.2.7)$$

, όπου  $\mu_p$  η ευκινησία των οπών,  $N_v$  η συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους και  $E_a$  είναι η κλίση της καμπύλης  $\log J_{SCLC}$  συναρτήσει της ποσότητας  $1/T$  για δεδομένη τιμή τάσης. Η ενέργεια  $E_t$ , μπορεί να προσδιοριστεί από την προαναφερθείσα εξίσωση  $m = \left( \frac{E_t}{k_B T} \right) + 1$  και οι παράμετροι  $L, V, \varepsilon$  και  $q$  είναι γνωστοί για ένα δεδομένο πείραμα. Επομένως, η πυκνότητα των παγίδων  $H_t$ , μπορεί να εκτιμηθεί προσδιορίζοντας την κλίση της καμπύλης  $\log J_{SCLC} - 1/T$ , για σταθερή τιμή τάσης.

Η εξίσωση (4.2.2.6) δείχνει ότι για κρίσιμη τιμή τάσης  $V_c$  η ενέργεια ενεργοποίησης θα είναι μηδενική, γεγονός που συνεπάγεται ότι το ρεύμα θα είναι προσεγγιστικά ανεξάρτητο της θερμοκρασίας. Έτσι η εξίσωση (4.2.2.7) θα λάβει τη μορφή:

$$V_c = \frac{q H_t L^2}{2 \varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (4.2.2.8)$$

Σε αυτή τη περίπτωση το πάχος του ημιαγωγού  $L$ , το φορτίο του ηλεκτρονίου  $q$  και η διηλεκτρική σταθερά είναι ποσότητες γνωστές για το δεδομένο υλικό. Η κρίσιμη τιμή τάσης  $V_c$ , μπορεί να προσδιοριστεί μέσω των καμπυλών  $\log J_{SCLC} - \log V$  για δύο ή τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Έτσι η πυκνότητα των παγίδων  $H_t$ , μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της εξίσωσης (4.2.2.8). Αυτή είναι μια πολύ απλούστερη προσέγγιση σε σύγκριση με άλλες προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της πυκνότητας των παγίδων. Τα δεδομένα  $J_{SCLC} - V$ , που προσαρμόζονται στον εκθετικό νόμο  $J_{SCLC} - V^m$  με  $m > 2$ , αποδίδονται στην ύπαρξη του μηχανισμού *SCLC* με εκθετική κατανομή παγίδων.

### 4.2.3 Αγωγιμότητα θερμικής διέγερσης

Όταν η μετακίνηση των φορέων φορτίου ενεργοποιείται μέσω του φαινομένου *Joule-Heating*, η αγωγιμότητα δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

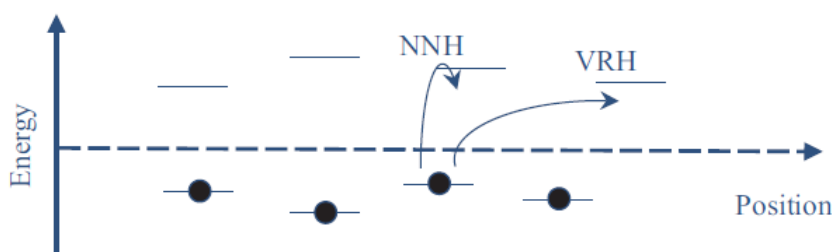
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{ac}/k_B T) \quad (4.2.3.1)$$

, όπου  $\sigma_0$  ένας προεκθετικός παράγοντας ανεξάρτητος της θερμοκρασίας και  $E_{ac}$  η ενέργεια θερμικής ενεργοποίησης. Αυτός ο μηχανισμός αγωγιμότητας συνήθως εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση ναυοράβδων σιδηροπυρίτη ( $FeS_2$ ), για παράδειγμα, η θερμικά

ενεργοποιημένη μεταφορά των φορέων φορτίου παρατηρείται στο θερμοκρασιακό εύρος 300 – 400 K. Η ενεργεία θερμικής ενεργοποίησης μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση της καμπύλης  $\ln \sigma$  συναρτήσει της ποσότητας  $1/T$ .

#### 4.2.4 Αγωγιμότητα διαδοχικών αλμάτων φορέων φορτίου

Στο μηχανισμό αγωγιμότητας διαδοχικών αλμάτων (*hopping conduction, HC*), τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από μία εντοπισμένη κατάσταση σε μια άλλη μέσω φαινομένου σήραγγος υποβοηθούμενου από φωνόνια. Η αγωγιμότητα διαδοχικών αλμάτων διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, τη μεταπήδηση των φορέων φορτίου στο πλησιέστερο γείτονα (*nearest neighbour hopping, NNH*) και την αγωγιμότητα μεταβλητού εύρους μεταπήδησης (*variable range hopping, VRH*), όπως φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.2.4.1: Σχηματική απεικόνιση ενεργειακού διαγράμματος του μηχανισμού αγωγιμότητας διαδοχικών αλμάτων φορέων φορτίου για την κατανόηση των μεταπηδήσεων *NNH* και *VRH*.

Στη μεταπήδηση τύπου *NNH*, το ηλεκτρόνιο πηδά στην κοντινότερη γειτονική θέση και η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία έχει τη μορφή εξίσωσης *Arrhenius*. Ωστόσο, στη μεταπήδηση τύπου *VRH*, το ηλεκτρόνιο δεν μεταπηδά απαραίτητα στη πλησιέστερη γειτονική θέση. Αντί αυτού, το ηλεκτρόνιο προσπαθεί να μεταβεί σε μία θέση που να απαιτεί τη λιγότερη δυνατή ενέργεια ενεργοποίησης για την επίτευξη της μετάβασης.

Η μεταπήδηση τύπου *VRH*, προτάθηκε από τον *Mott* και συχνά αναφέρεται ως μεταπήδηση *Mott*. Μία γενικευμένη μορφή αυτής σε  $n$  διαστάσεις παρατίθεται ακολούθως:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{n+1}} \quad (4.2.4.1)$$

, όπου  $\sigma_0$  ένας προεκθετικός παράγοντας που εξαρτάται ασθενώς από τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία  $T_M$  δίνεται από την εξίσωση:

$$T_M = \frac{18}{a^3 N(E_F) k_B} \quad (4.2.4.2)$$

, όπου  $a$  είναι το μήκος εντοπισμού της κυματοσυνάρτησης του ηλεκτρονίου και  $N(E_F)$  η πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο της ενέργειας *Fermi*. Η τιμή της θερμοκρασίας  $T_M$ , είναι η κλίση της καμπύλης  $\ln \sigma$  συναρτήσει της ποσότητας  $(1/T)^{1/(n+1)}$ . Έτσι, από την εξίσωση (4.2.4.2) μπορεί να εξαχθεί η πυκνότητα καταστάσεων  $N(E_F)$ , αν η ποσότητα  $a$  είναι γνωστή.

Για το μοντέλο μεταπήδησης του *Mott* στις τρεις διαστάσεις η απόσταση μεταπήδησης και η μέση ενέργεια μεταπήδησης δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις αντίστοιχα:

$$R_{hop,Mott} = \frac{3}{8} a \left( \frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \quad (4.2.4.3)$$

και

$$W_{hop,Mott} = \frac{1}{4} k_B T \left( \frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \quad (4.2.4.4)$$

Οι *Efros* και *Shklovskii*, υποστήριζαν πως παρουσία αλληλεπιδράσεων *Coulomb* η πυκνότητα καταστάσεων για οποιαδήποτε εντοπισμένη κατάσταση μειώνεται όσο πλησιάζουμε το επίπεδο της ενέργειας *Fermi*, δημιουργώντας το χάσμα *Coulomb* όπως ονομάστηκε από τον εισηγητή του *Pollak*. Στην περίπτωση των *Efros* και *Shklovskii*, η πυκνότητα καταστάσεων είναι ανάλογη της ποσότητας  $(E - E_F)^2$  και ο εκθέτης της εξίσωσης (4.2.4.1) ισούται με 1/2. Επιπλέον, η ενέργεια ενεργοποίησης είναι αντιστρόφως ανάλογη της απόστασης μεταπήδησης και η εξίσωση της αγωγιμότητας *VRH* των *Efros* και *Shklovskii* γράφεται ως εξής:

$$\sigma \propto \exp \left[ - \left( \frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \right] \quad (4.2.4.5)$$

, όπου

$$T_{ES} = \frac{2.8e^2}{\epsilon a k_B} \quad (4.2.4.6)$$

Συνοπτικά, πάνω από μία κρίσιμη τιμή θερμοκρασίας  $T_c$  οι αλληλεπιδράσεις *Coulomb* θεωρούνται αμελητέες και η αγωγιμότητα διέπτεται από το μοντέλο μεταπήδησης *VRH* του *Mott*, ενώ κάτω από την κρίσιμη τιμή θερμοκρασίας  $T_c$  ισχύει η εξίσωση της αγωγιμότητας *VRH* των *Efros* και *Shklovskii*. Η τιμή της θερμοκρασίας  $T_c$  δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$T_c = 16 \frac{T_{ES}^2}{T_M} \quad (4.2.4.7)$$

Για το μοντέλο μεταπήδησης *VRH* των *Efros* και *Shklovskii*, η απόσταση μεταπήδησης και η μέση ενέργεια μεταπήδησης δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις αντίστοιχα:

$$R_{hop,ES} = \frac{1}{4} a \left( \frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (4.2.4.8)$$

και

$$W_{hop,ES} = \frac{1}{2} k_B T \left( \frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \quad (4.2.4.9)$$

Για θερμοκρασίες ακόμη μεγαλύτερες η αγωγιμότητα διέπτεται από το νόμο *Arrhenius*. Πιο συγκεκριμένα, στο μοντέλο μεταπήδησεων *VRH* αυτό συμβαίνει όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από μία χαρακτηριστική θερμοκρασία *Arrhenius*  $T_A$  στην οποία η μεταπήδηση στη

πλησιέστερη γειτονική θέση είναι προτιμητέα. Η θερμοκρασία  $T_A$  εκφράζεται συναρτήσει της απόστασης μεταπήδησης  $d$  στη πλησιέστερη γειτονική θέση μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$T_A = \left(\frac{a}{4d}\right)^2 T_{ES} \quad (4.2.4.10)$$

Η εξίσωση που περιγράφει τη πυκνότητα ρεύματος για το μηχανισμό αγωγιμότητας διαδοχικών αλμάτων φορέων φορτίου σε υψηλές θερμοκρασίες ( $> T_A$ ) είναι η ακόλουθη:

$$J_{HC} = qanv \exp\left[\frac{\alpha d E}{k_B T} - \frac{E_A}{k_B T}\right] \quad (4.2.4.11)$$

, όπου  $\alpha$  η μέση απόσταση μεταξύ των παγίδων (δε θα πρέπει να συγχέεται με το μήκος εντοπισμού που συμβολίζεται εξίσου με  $\alpha$ ),  $n$  η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού,  $v$  η συχνότητα θερμικής ταλάντωσης των ηλεκτρονίων εντός των παγίδων και  $E_A$  η απόσταση του ενεργειακού επιπέδου των παγίδων από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

#### 4.2.5 Ωμική αγωγιμότητα

Η ωμική αγωγιμότητα (*ohmic conduction*,  $OC$ ) οφείλεται στην κίνηση ηλεκτρονίων και οπών που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας και ζώνη σθένους αντίστοιχα. Σε αυτό το μηχανισμό αγωγιμότητας, η σχέση μεταξύ της πυκνότητας ρεύματος και του ηλεκτρικού πεδίου είναι γραμμική και εκφράζεται ως εξής:

$$J_\Omega = \sigma E = nq\mu E \quad (4.2.5.1)$$

, όπου

$$n = N_C \exp\left[\frac{-(E_C - E_F)}{k_B T}\right] \quad (4.2.5.2)$$

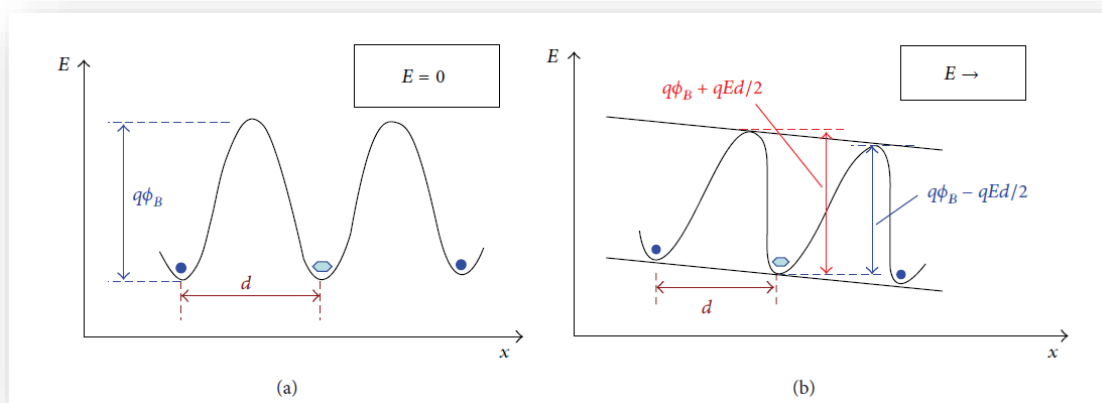
, όπου  $N_C$  η ενεργή πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας και  $E_C$  η ενέργεια στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας. Το μέγεθος αυτού του ρεύματος είναι πολύ μικρό και μπορεί να εντοπιστεί όταν δεν υπάρχει σημαντική συνεισφορά από άλλους μηχανισμούς αγωγιμότητας στη συνολική πυκνότητα ρεύματος. Στις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης των ημιαγωγικών οξειδίων παρατηρείται συχνότερα σε χαμηλά εύρη εφαρμοζόμενων τάσεων.

#### 4.2.6 Ιοντική αγωγιμότητα

Η ιοντική αγωγιμότητα (*ionic conduction, IC*) οφείλεται στην κίνηση ιόντων υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Πιο συγκεκριμένα, τα ενεργειακά επίπεδα των ατελειών του πλέγματος μεταβάλλονται εξαιτίας της διαφοράς δυναμικού στα άκρα του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα τα ιόντα να έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να υπερπηδήσουν το μειωμένο πλέον φραγμό δυναμικού. Η εξίσωση που περιγράφει τη πυκνότητα ρεύματος στο μηχανισμό ιοντικής αγωγιμότητας είναι η ακόλουθη:

$$J_I = J_0 \exp \left[ - \left( \frac{q\phi_B}{k_B T} - \frac{Eqd}{2k_B T} \right) \right] \quad (4.2.6.1)$$

, όπου  $J_0$  ένας προεκθετικός παράγοντας σε μονάδες πυκνότητας ρεύματος,  $q\phi_B$  το ύψος του φραγμού δυναμικού και  $d$  η απόσταση δύο διαδοχικών αλμάτων.



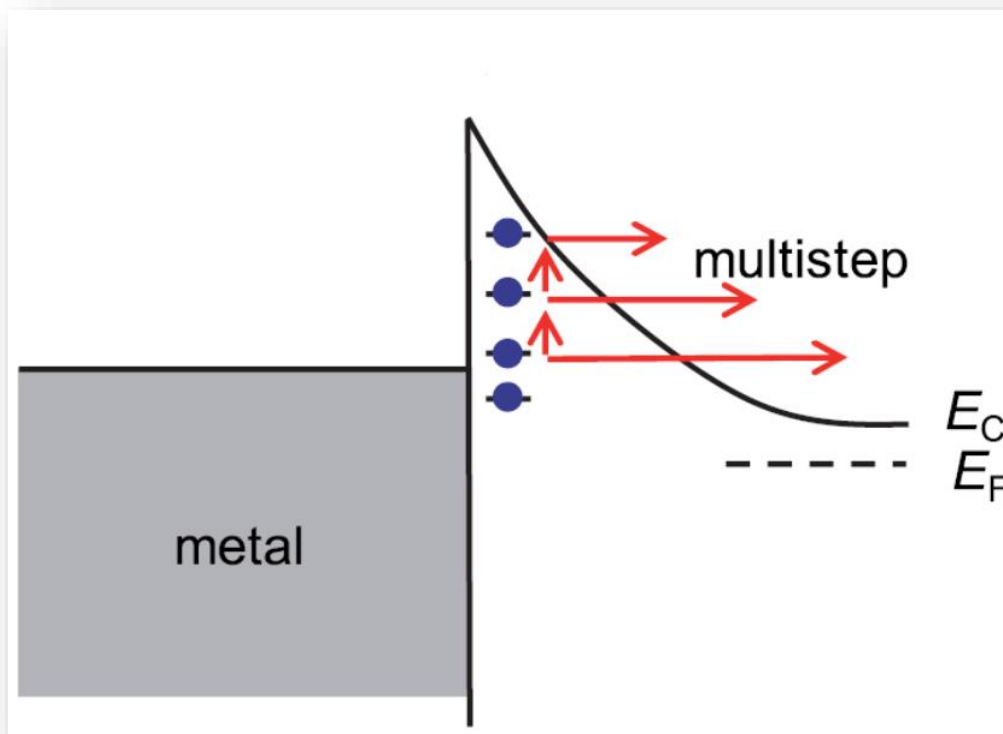
Σχήμα 4.2.6.1: διάγραμμα ενεργειακής ζώνης ημιαγωγού στα πλαίσια του μηχανισμού ιοντικής αγωγιμότητας (a) απουσία ηλεκτρικού πεδίου και (b) παρουσία ηλεκτρικού πεδίου. Οι ποσότητες  $q\phi_B$ ,  $E$  και  $d$  είναι το ύψος του φραγμού δυναμικού, το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών αλμάτων.

#### 4.2.7 Αγωγιμότητα σήραγγας παγίδων

Η ύπαρξη ενεργειακών επιπέδων παγίδων φορέων φορτίου στο ενεργειακό χάσμα ενός ημιαγωγού, μπορεί να προκαλέσει σημαντική ροή ρεύματος για τιμές ηλεκτρικών πεδίων πολύ μικρότερες από εκείνες που απαιτούνται για το μηχανισμό σήραγγος *Fowler-Nordheim*, στον οποίο τα ηλεκτρόνια κερδίζουν αρκετή ενέργεια για να περάσουν απευθείας από το ηλεκτρόδιο στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Ο μηχανισμός αγωγιμότητας σήραγγας παγίδων (*trap assisted tunneling, TAT*), είναι μια διαδικασία δύο βημάτων στην οποία τα ηλεκτρόνια αρχικά δεσμεύονται απευθείας από μία παγίδα και στη συνέχεια είναι έτοιμα να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού μέσω φαινομένου σήραγγος. Ωστόσο, τα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των δύο προαναφερθέντων διαδικασιών βασίζονται στον υπολογισμό ολοκληρωμάτων και ως εκ τούτου δεν εφαρμόζονται εύκολα σε πειραματικά δεδομένα. Συνεπώς, οι ερευνητές του φαινομένου προβαίνουν σε κάποιες παραδοχές προκειμένου να απλοποιήσουν την εξίσωση της πυκνότητας ρεύματος, εκ των οποίων μία από τις πιο εύχρηστες είναι η ακόλουθη:

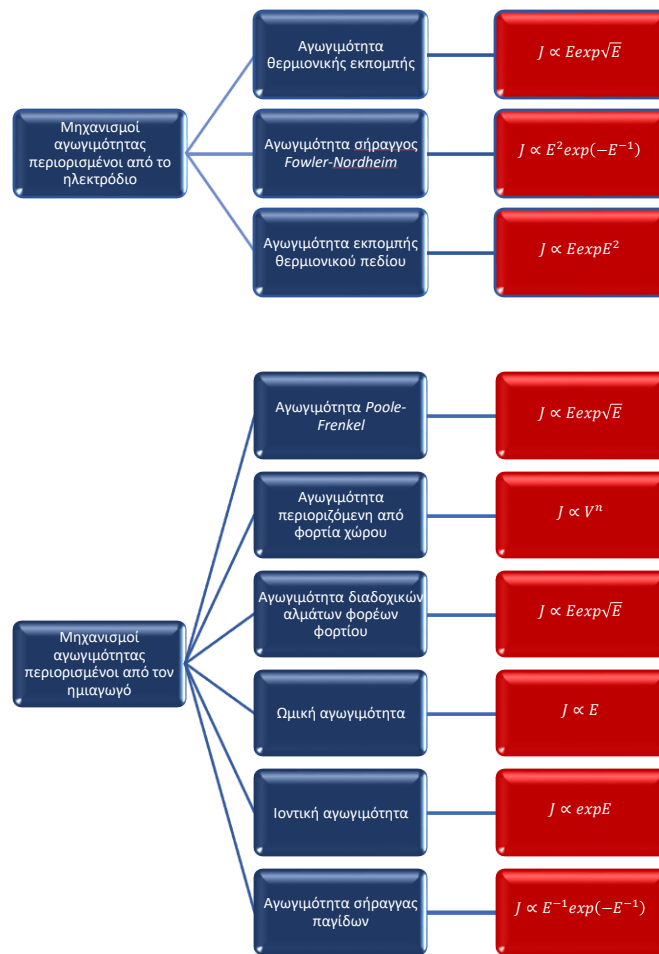
$$J_{TAT} = \frac{2C_t N_t q \varphi_T}{3E} \exp \left[ \frac{-8\pi(2qm_T^*)^{1/2}}{3hE} \varphi_T^{3/2} \right] \quad (4.2.7.1)$$

, όπου  $C_t$  μια αργά μεταβαλλόμενη συνάρτησης της ενέργειας του ηλεκτρονίου,  $N_t$  η πυκνότητα των παγίδων και  $q\varphi_T$  η ενέργεια των παγίδων. Η συγκεκριμένη προσέγγιση έχει σφάλμα  $\pm 3\%$  στις εξαγόμενες τιμές των ενεργειών των παγίδων για ηλεκτρικά πεδία μεγαλύτερα των  $5 \text{ MV/cm}$ . Στις περιοχές τάσεων όπου αυτός ο μηχανισμός είναι κυρίαρχος, η καμπύλη  $\ln J/E$  συναρτήσει της ποσότητας  $1/E$  είναι ευθεία γραμμή.



Σχήμα 4.2.7.1: Σχηματική απεικόνιση ενεργειακού διαγράμματος του μηχανισμού αγωγιμότητας σήραγγας παγίδων στη δομή MSM.

#### 4.2.8 Σύνοψη μηχανισμών αγωγιμότητας



Σχήμα 4.2.8.1: Εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από το ηλεκτρικό πεδίο ή την εφαρμοζόμενη τάση για κάθε έναν μηχανισμό αγωγιμότητας.

## Βιβλιογραφία

- [1]. S. Fleischer, P. T. Lai, Y. C. Cheng, A new method for extracting the trap energy in insulators. *Journal of Applied Physics*. **73** (1993), pp. 3348–3351.
- [2]. F.-C. Chiu, P.-W. Li, W.-Y. Chang, Reliability characteristics and conduction mechanisms in resistive switching memory devices using ZnO thin films. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 178 (2012).
- [3]. M. Cabán-Acevedo, D. Liang, K. S. Chew, J. P. DeGrave, N. S. Kaiser, S. Jin, Synthesis, Characterization, and Variable Range Hopping Transport of Pyrite (FeS<sub>2</sub>) Nanorods, Nanobelts, and Nanoplates. *ACS Nano*. **7** (2013), pp. 1731–1739.
- [4]. D. Yu, C. Wang, B. L. Wehrenberg, P. Guyot-Sionnest, Variable range hopping conduction in semiconductor nanocrystal solids. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 216802 (2004).
- [5]. Y.-L. Huang, S.-P. Chiu, Z.-X. Zhu, Z.-Q. Li, J.-J. Lin, Variable-range-hopping conduction processes in oxygen deficient polycrystalline ZnO films. *Journal of Applied Physics*. **107** (2010), p. 063715.
- [6]. B. I. Shklovskii, A. L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors. *Springer Series in Solid-State Sciences* (1984), doi:10.1007/978-3-662-02403-4.
- [7]. N. F. Mott, Conduction and switching in non-crystalline materials. *Contemporary Physics*. **10** (1969), pp. 125–138.
- [8]. N. F. Mott, Conduction in glasses containing transition metal ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **1** (1968), pp. 1–17.
- [9]. P. Mark, W. Helfrich, Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals. *Journal of Applied Physics*. **33** (1962), pp. 205–215.
- [10]. M. A. Rafiq, Y. Tsuchiya, H. Mizuta, S. Oda, S. Uno, Z. A. K. Durrani, W. I. Milne, Charge injection and trapping in silicon nanocrystals. *Applied Physics Letters*. **87** (2005), p. 182101.
- [11]. T. Matsumoto, H. Mimura, N. Koshida, Y. Masumoto, Deep-Level Energy States in Nanostructural Porous Silicon. *Japanese Journal of Applied Physics*. **38** (1999), pp. 539–541.
- [12]. Z. Chiguvare, V. Dyakonov, Trap-limited hole mobility in semiconducting poly(3-hexylthiophene). *Physical Review B*. **70** (2004), doi:10.1103/physrevb.70.235207.
- [13]. J. V. D., V. D. J., Electronic processes in ionic crystals (Mott, N. F.; Gurney, R. W.). *Journal of Chemical Education*. **42** (1965), p. A692.
- [14]. K. Weiser, Current Injection in Solids. Murray A. Lampert and Peter Mark. Academic Press, New York, 1970. xiv, 354 pp., illus. \$18. Electrical Science series. *Science*. **170** (1970), pp. 966–967.
- [15]. J. H. Robertson, Electrical transport in solids, with particular reference to organic semiconductors by K. C. Kao and W. Hwang. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. **38** (1982), pp. 350–350.
- [16]. C.-C. Yeh, T. P. Ma, N. Ramaswamy, N. Rocklein, D. Gealy, T. Graettinger, K. Min, Frenkel-Poole trap energy extraction of atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfxAlyO thin films. *Applied Physics Letters*. **91** (2007), p. 113521.
- [17]. R. D. Gould, C. J. Bowler, D.C. electrical properties of evaporated thin films of CdTe. *Thin Solid Films*. **164** (1988), pp. 281–287.
- [18]. M. A. Rafiq, Carrier transport mechanisms in semiconductor nanostructures and devices. *Journal of Semiconductors*. **39** (2018), p. 061002.
- [19]. C. Hamann, H. Burghardt, T. Frauenheim, *Electrical Conduction Mechanisms in Solids* (John Wiley & Sons Incorporated, 1988).
- [20]. D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization* (John Wiley & Sons, 2006).
- [21]. S. Zafar, R. E. Jones, B. Jiang, B. White, V. Kaushik, S. Gillespie, The electronic conduction mechanism in barium strontium titanate thin films. *Applied Physics Letters*. **73** (1998), pp. 3533–3535.
- [22]. J. G. Simmons, Richardson-Schottky Effect in Solids. *Physical Review Letters*. **15** (1965), pp. 967–968.
- [23]. F.-C. Chiu, A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films. *Advances in Materials Science and Engineering*. **2014** (2014), pp. 1–18.



## Κεφάλαιο 5-Πειραματικές διατάξεις

---

### 5.1 Επικάλυψη με περιστροφή

Η επικάλυψη μέσω περιστροφής<sup>[1]</sup> (*spin coating*), είναι μία από τις πιο απλές και γρήγορες μεθόδους εναπόθεσης διαλυμάτων που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο *sol-gel*. Στο πρώτο στάδιο μία ποσότητα υγρού τοποθετείται προσεκτικά στο κέντρο του υποστρώματος, ενώ αυτό βρίσκεται σε ηρεμία. Συνήθως, η ποσότητα είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται για τη πλήρη επικάλυψη του υποστρώματος. Στο δεύτερο στάδιο, το υγρό ρέει ακτινικά προς τα έξω, οδηγούμενο από τη φυγόκεντρο δύναμη που δημιουργείται από το περιστρεφόμενο υπόστρωμα. Το μεγαλύτερο μέρος του αέρα που ήταν αρχικά σε επαφή με την επιφάνεια του υποστρώματος, μετατοπίζεται καθώς η γωνία διαβροχής τείνει στο μηδέν όσο το υγρό προχωρά ακτινικά προς τα έξω καλύπτοντας την επιφάνεια του υποστρώματος. Στο τρίτο στάδιο, το περισσευούμενο υγρό που καλύπτει πλέον ολόκληρο το υπόστρωμα, ρέει ακτινικά προς την περίμετρο του τελευταίου όπου συσσωρεύεται προσωρινά δημιουργώντας ανεπιθύμητους όγκους υπό μορφή σταγονιδίων. Τα σταγονίδια αυτά αποβάλλονται και το υμένιο αποκτά ένα ομοιόμορφο πάχος κατά μήκος του υποστρώματος. Με την απομάκρυνση των περισσευούμενων σταγονιδίων η ροή του εναπομείναντος υγρού μειώνεται, γεγονός που συμβαίνει κυρίως για δύο λόγους. Ο πρώτος είναι ότι όσο λεπτότερο είναι το υμένιο τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση στη ροή του υγρού. Ο δεύτερος είναι ότι όσο λεπτότερο είναι το υμένιο τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση της εξάτμισης στην αύξηση του ιξώδους εξαιτίας της συγκέντρωσης μόνο των μη πτητικών συστατικών του διαλύματος για την επικάλυψη του υποστρώματος. Το τέταρτο και τελευταίο στάδιο είναι η εξάτμιση, καθώς είναι μία διαδικασία που συνεχίζεται και μετά το τέλος της απομάκρυνσης του περισσευούμενου υγρού. Η πλήρης στερεοποίηση του επικαλυμμένου πλέον υποστρώματος επέρχεται από τη συμπύκνωση των μη πτητικών ουσιών και τη πλήρη απομάκρυνση των πτητικών ουσιών του διαλύματος.

### 5.2 Εναπόθεση με δέσμη ηλεκτρονίων

Ως λεπτό υμένιο χαρακτηρίζεται ένα υλικό χαμηλών διαστάσεων που εναποτίθεται σε ένα υπόστρωμα με ελεγχόμενο ρυθμό. Το πάχος του υμενίου είναι ελεγχόμενο και κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως αρκετά δεκάδες μικρόμετρα. Η ελεγχόμενη ανάπτυξη και οι βελτιωμένες ιδιότητες των λεπτών υμενίων επωφελήθηκαν σημαντικά από την ραγδαία πρόοδο στην τεχνολογία κενού και στις τεχνικές περιθλάσης ηλεκτρονίων. Από κατασκευαστική άποψη, είναι πολύ σημαντικό να ληφθούν υπόψη παράγοντες όπως το υλικό του υποστρώματος (μέταλλο, ημιαγωγός, γυαλί, κεραμικό πλαστικό κ.α.), ο ρυθμός ανάπτυξης, η προσαρμοστικότητα σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, το κόστος των οργάνων της διάταξης, η απόδοση και αξιοπιστία της τελικής διάταξης. Έτσι, κάθε τεχνική εναπόθεσης έχει τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων. Η εναπόθεση με δέσμη ηλεκτρονίων<sup>[2]</sup>, χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για την εξάχνωση του υλικού-στόχου υπό συνθήκες υψηλού κενού. Είναι μία αρκετά δημοφιλής μέθοδος για την κατασκευή μεταλλικών υμενίων εξαιτίας του εξαιρετικά ελεγχόμενου ρυθμού εξάχνωσης καθώς και της ικανότητάς της να εξαχνώνει μέταλλα με υψηλό σημείο τήξης.

Η μέθοδος εναπόθεσης με δέσμη ηλεκτρονίων περιλαμβάνει δύο επιμέρους τεχνικές. Η πρώτη αναφέρεται ως εναπόθεση μέσω εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων (*electron beam evaporation deposition method*) και η δεύτερη ως εναπόθεση προκαλούμενη από δέσμη ηλεκτρονίων (*electron-beam-induced deposition*). Η πρώτη τεχνική, χρησιμοποιείται για την

κατασκευή λεπτών υμενίων με υψηλά σημεία τήξης. Το υλικό εξαχνώνεται υπό μορφή αερίου το οποίο εκτείνεται σε όλο το θάλαμο. Μέρος του αερίου μεταφέρεται στο υπόστρωμα όπου εναποτίθεται με σκοπό το σχηματισμό ενός λεπτού υμενίου στην επιφάνεια του υποστρώματος ή απλά την επικάλυψη αυτού. Διάφορα λεπτά υμένα μετάλλων ή μη (χρυσός, χαλκός, άργυρος, ταντάλιο, λευκόχρυσος, πυρίτιο, βόριο, αλουμίνιο, άφνιο, ψευδάργυρος κ.α), μεταλλικών οξειδίων (διοξείδιο τιτανίου, οξείδιο ψευδαργύρου, διοξείδιο αφνίου, διοξειδίου πυριτίου κ.α), έχουν κατασκευαστεί επιτυχώς σε διαφορετικά υλικά υποστρώματος από ερευνητικές ομάδες με την τεχνική της εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων. Η δεύτερη τεχνική, είναι μια τεχνική άμεσης γραφής (*direct-writing*) όπως αποκαλείται με διακριτική ικανότητα ναομέτρων που επιτρέπει το σχεδιασμό και την κατασκευή ειδικών ναοδομών σε οποιαδήποτε θέση του υποστρώματος. Η βασική αρχή<sup>[3-7]</sup> της συγκεκριμένης τεχνικής περιγράφεται ακολούθως. Μόρια αερίου εισάγονται τοπικά στο θάλαμο του δείγματος μέσω ενός μικρού δοσομετρικού ακροφύσιου και απορροφώνται σε ένα υπόστρωμα. Το απορροφημένο πρόδρομο αέριο μορίων χωρίζεται σε πτητικά υλικά και μη. Στη συνέχεια τα μη πτητικά υλικά εναποτίθενται στο υπόστρωμα με υψηλή καθαρότητα. Η εναπόθεση συμβαίνει μόνο γύρω από τις θέσεις ακτινοβολίας της δέσμης. Επομένως, μία τρισδιάστατη ναοδομή μπορεί να κατασκευαστεί σε οποιαδήποτε θέση του υποστρώματος ελέγχοντας τα σχέδια σάρωσης της δέσμης καθώς και το χρόνο παραμονής αυτής σε κάθε θέση. Ο *Chris* και η ομάδα του, ανέπτυξαν ναοδομές από λευκόχρυσο με καθαρότητα 94% χρησιμοποιώντας για πρόδρομο αέριο  $Pt(PF_3)_4$  με τη χρήση της δεύτερης τεχνικής. Τα περιεχόμενα αυτής της ενότητας θα επικεντρωθούν στη πρώτη τεχνική, δηλαδή την εναπόθεση μέσω εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων, καθώς αυτή η τεχνική χρησιμοποιήθηκε σε πρώτο στάδιο για την εναπόθεση του χρυσού (κάτω ηλεκτρόδιο) στο υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου και σε δεύτερο στάδιο για την εναπόθεση του ψευδαργύρου (πάνω ηλεκτρόδιο) στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα οξειδίου του ψευδαργύρου.

Νήμα βολφραμίου θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία καθώς διαρρέεται από ρεύμα μεγάλης έντασης, με αποτέλεσμα την εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του στο θάλαμο. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια αποκτούν κατευθυντικότητα μέσω μαγνητικών φακών και επιταχύνονται με την εφαρμογή υψηλής τάσης δημιουργώντας μια δέσμη που προσπίπτει στο υλικό-στόχος προκαλώντας σταδιακά την τήξη του. Εάν δε ληφθεί υπόψη η αρχική ταχύτητα, η κινητική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου μετά την επιτάχυνση του θα είναι  $\frac{1}{2}mv^2$  και θα πρέπει να είναι ίση με την ηλεκτρική δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου στην αρχική του θέση. Επομένως, η εξίσωση έχει ως εξής:

$$\frac{1}{2}m_0v^2 = eU \quad (5.2.1)$$

, όπου  $m_0$  η μάζα του ηλεκτρονίου ( $9.1 \cdot 10^{-31}kg$ ),  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου ( $1.6 \cdot 10^{-19}C$ ) και  $U$  η τάση επιτάχυνσης. Βάσει των παραπάνω, η ταχύτητα με την οποία τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στο υλικό-στόχος θα είναι ίση με:

$$v = 5.93 \cdot 10^5 \sqrt{U} \quad (5.2.2)$$

Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική με τη πρόσπτωση του στην επιφάνεια του υλικού προς εξάχνωση. Η ενέργεια του ηλεκτρονίου θα είναι:

$$W = neU = IU \quad (5.2.3)$$

, όπου  $n$  είναι η ροή του ηλεκτρονίων ( $s^{-1}$ ) και  $I$  είναι το ρεύμα της δέσμης των ηλεκτρονίων ( $A$ ). Εάν  $t$  είναι ο χρόνος παραμονής της δέσμης στην επιφάνεια του υλικού-στόχου, η παραγόμενη θερμότητα θα είναι ίση με:

$$Q = 0.24Wt \quad (5.2.4)$$

Όταν εφαρμόζεται αρκετά υψηλή τάση και υπάρχει ικανοποιητική ροή ηλεκτρονίων (ρεύμα δέσμης), η θερμότητα που παράγεται θα πρέπει να είναι επαρκής για την εξάχνωση του υλικού-στόχου που στη προκειμένη περίπτωση είναι ο χρυσός (κάτω ηλεκτρόδιο) και ο ψευδάργυρος (πάνω ηλεκτρόδιο). Το υλικό-στόχος, μπορεί να περιέχεται σε χωνευτήριο που ψύχεται ή όχι. Τα υδρόψυκτα μεταλλικά χωνευτήρια βασίζονται στη θερμοκρασιακή βαθμίδα ανάμεσα στο χωνευτήριο και την επιφάνεια του υλικού που προσπίπτουν τα ηλεκτρόνια ώστε να επιτραπεί ο σχηματισμός τήγματος στην επιφάνεια προς εξάχνωση αλλά το μέρος του υλικού-στόχου που έρχεται σε επαφή με το χωνευτήριο να παραμένει στερεό. Η διάταξη με την οποία πραγματοποιήθηκαν οι εξαχνώσεις διαθέτει δύο χωνευτήρια, ώστε να είναι δυνατή η εξάχνωση δύο υλικών.

Όταν τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στο υλικό προς εξάχνωση, λαμβάνουν χώρα διάφορες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια και τα άτομα του υλικού. Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, δευτερογενή ηλεκτρόνια, θερμοϊονικά ηλεκτρόνια και ακτίνες- $X$ , έχει εντοπιστεί ότι παράγονται όταν το υλικό-στόχος βομβαρδίζεται από ηλεκτρόνια της δέσμης. Ωστόσο, ένα μεγάλο μέρος της προσπίπτουσας κινητικής ενέργειας της δέσμης ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμότητα. Οποιοδήποτε από τα "χαμένα" ηλεκτρόνια προέρχονται από τη δέσμη ηλεκτρονίων αλλά και όλα τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που παράγονται από το υλικό-στόχος, είναι απαραίτητο να δεσμευτούν από μία παγίδα ηλεκτρονίων για την αποφυγή μετατροπής του υλικού-στόχου σε ηλεκτρίτη. Η διαφορά ενός ηλεκτρίτη από έναν πυκνωτή βρίσκεται στο ότι το ηλεκτρικό πεδίο στον πυκνωτή, συντηρείται προσωρινά από εξωτερικά ηλεκτρικά αίτια και γενικά παύει να υπάρχει όταν αυτά εκλείψουν. Αντίθετα το ηλεκτρικό πεδίο σε έναν ηλεκτρίτη, συνεχίζει να υπάρχει μειούμενο εκθετικά με πολύ αργό ρυθμό ακόμα και όταν αυτά εκλείψουν διότι η φύση του υλικού είναι τέτοια που δεν παρουσιάζει έντονες διαρροές. Υλικά τα οποία παρουσιάζουν τέτοια συμπεριφορά είναι τα οξειδία του πυριτίου, συνθετικά πολυμερή και φυσικές ρητίνες που χαρακτηρίζονται από υψηλή διηλεκτρική σταθερά.

Η δέσμη ηλεκτρονίων είναι εξαιρετικά ισχυρή και μπορεί να καταστρέψει το υλικό προς εξάχνωση αν δεν χρησιμοποιηθεί σωστά. Το υλικό-στόχος μπορεί να είναι σε ποικίλες μορφές, από σκόνη μέχρι συμπαγή κομμάτια και να έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα όπως ένα μέταλλο ή χαμηλή όπως ένα οξείδιο μετάλλου. Ο ρυθμός θέρμανσης των υλικών προς εξάχνωση εξαρτάται από τη θερμική αγωγιμότητα των υλικών και την παροχή ρεύματος. Υλικά με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα μπορεί να θερμαίνονται αργά αν η αύξηση του ρεύματος από το τροφοδοτικό πραγματοποιείται με αργό ρυθμό. Εάν οι απώλειες θερμότητας είναι υψηλές επειδή η θερμική αγωγιμότητα του υλικού προς εξάτμιση είναι μεγάλη, τότε απαιτείται η εφαρμογή μεγαλύτερης έντασης ρεύματος από το τροφοδοτικό για την τήξη του υλικού,

γεγονός που δικαιολογεί ότι ο χρυσός που έχει θερμική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από τον ψευδάργυρο ( $k_{Au} = 318 \frac{W}{mK}$ ,  $k_{Zn} = 112 \frac{W}{mK}$ ) εξαχνώνεται σε πολύ υψηλότερα ρεύματα.

### 5.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Οι ακτίνες X ή ακτίνες *Roentgen* όπως αποκαλούνται από το όνομα του Γερμανού επιστήμονα *W.C. Roentgen* που τις ανακάλυψε το 1895, είναι ουσιαστικά ακτινοβολία που προκαλείται όταν ηλεκτρόνια με πολύ μεγάλη κινητική ενέργεια προσπίπτουν σε στερεό μεταλλικό στόχο. Η διαδικασία παραγωγής δέσμης ακτίνων X οφείλεται σε δύο διαφορετικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα εντός του υλικού. Κάποια ηλεκτρόνια προσπίπτοντας στο μεταλλικό στόχο φτάνουν μέχρι ένα ορισμένο βάθος όπου και επιβραδύνονται χάνοντας μέρος ή ολόκληρη την ενέργειά τους, εξαιτίας της αλληλεπίδρασής τους με άλλα φορτισμένα σωματίδια του υλικού, συνήθως ηλεκτρόνια που βρίσκονται πολύ κοντά στο πυρήνα του ατόμου. Η ενέργεια αυτή μετατρέπεται σε φωτόνια και αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως ακτινοβολία πέδησης (*Bremsstrahlung*). Κάποια από τα ηλεκτρόνια που βομβαρδίζουν το μεταλλικό στόχο έχουν ενέργεια ικανή να απομακρύνει ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε εσωτερικούς φλοιούς των ατόμων του στόχου. Αν για παράδειγμα, απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από έναν εσωτερικό φλοιό του ατόμου αυτόματα δημιουργείται μία κενή θέση, η οποία μπορεί να καλυφθεί από κάποιο άλλο ηλεκτρόνιο ενός εξωτερικού φλοιού. Η μετάβαση αυτή συνοδεύεται από την εκπομπή ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος που αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά των δύο επιπέδων. Το χαρακτηριστικό φάσμα ακτίνων X είναι γραμμικό και παρουσιάζει έντονες κορυφές που υποδηλώνουν χαρακτηριστικές μεταβάσεις για τα άτομα του υλικού, ενώ το φάσμα της ακτινοβολίας πέδησης είναι συνεχές. Οι ακτίνες X αντιστοιχούν σε μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0.1 έως 10 Å, γεγονός που καθιστά αδύνατο με την υπάρχουσα τεχνολογία να κατασκευαστεί μηχανικό διάφραγμα με τόσο μικρό εύρος σχισμών για περίθλαση. Έτσι, το 1912 ο Γερμανός φυσικός *Max Von Laue*, πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης των μερικών Å και είναι ίσες μεταξύ τους.

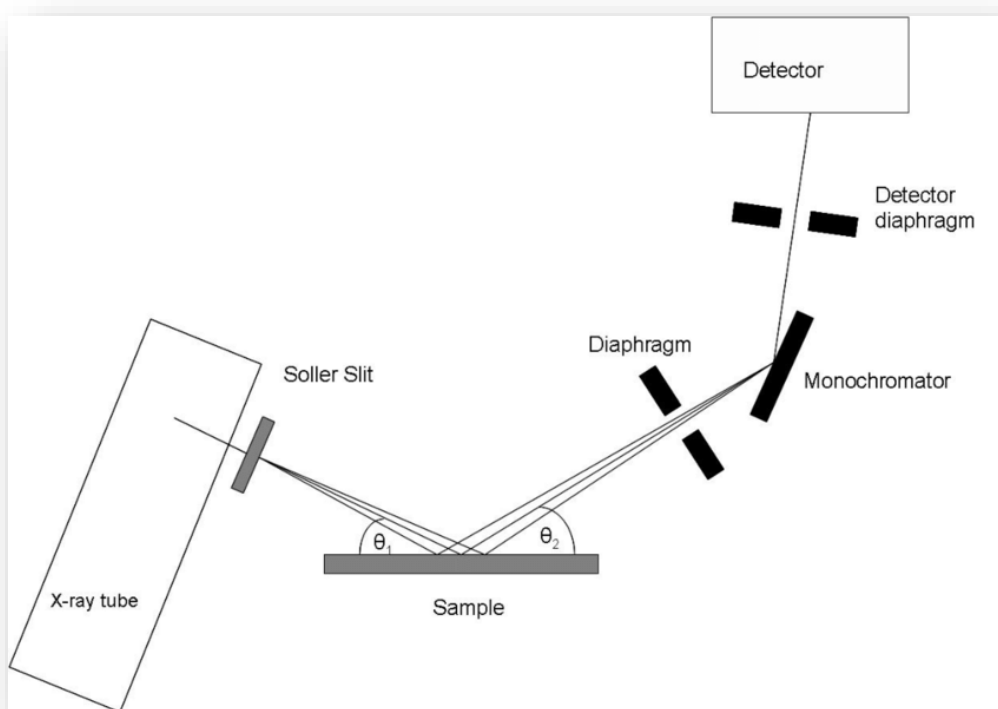
Η αναγκαία συνθήκη για την ύπαρξη ενισχυτικής συμβολής μεγίστης έντασης βρέθηκε από τους Άγγλους φυσικούς *Sir W.H. Bragg* και τον υιό του *Sir W.L. Bragg* το 1913. Ανέπτυξαν μία σχέση με σκοπό να εξηγήσουν γιατί τα σχισμογενή επίπεδα των κρυστάλλων φαίνεται να αντανακλούν ακτίνες X σε συγκεκριμένες γωνίες πρόσπτωσης. Η συνεισφορά τους αυτή στην κρυσταλλογραφία με τη χρήση ακτίνων X τους απέφερε το βραβείο *Nobel* φυσικής δύο χρόνια αργότερα, για το προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής του χλωριούχου νατρίου, του σουλφιδίου του ψευδαργύρου και του διαμαντιού. Ο νόμος του *Bragg*, όπως έχει καθιερωθεί να αποκαλείται έχει την ακόλουθη μορφή:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5.3.1)$$

, όπου  $d$  η απόσταση των ατομικών επιπέδων ενός κρυστάλλου,  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης,  $n$  ο ακέραιος αριθμός που παριστάνει την τάξη της ανάκλασης και  $\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Ο νόμος του *Bragg* έχει ισχύ μόνο για  $\lambda > 2d$ , θέτοντας έτσι ένα άνω όριο στο μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ακτίνων X προκειμένου να

πραγματοποιηθεί το φαινόμενο της περίθλασης και να προσδιοριστεί η κρυσταλλική δομή του υλικού.

Οι ακτίνες X παράγονται σε ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων (*cathode ray tube, CRT*) μέσω της θέρμανσης ενός μεταλλικού νήματος από το οποίο εξέρχονται ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται προς το στόχο έχοντας αποκτήσει κατευθυντικότητα από την εφαρμοζόμενη τάση με αποτέλεσμα το βομβαρδισμό του. Τα χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων X που παράγονται από το βομβαρδισμό του στόχου αντιστοιχούν σε διάφορες μεταπτώσεις, οι κυριότερες των οποίων είναι η ακτινοβολία  $K_{\alpha}$  και  $K_{\beta}$ . Πιο συγκεκριμένα, η ακτινοβολία  $K_{\alpha}$  αποτελείται εν μέρη από δύο διαφορετικές μεταπτώσεις, την  $K_{\alpha 1}$  και  $K_{\alpha 2}$ , με την πρώτη να χαρακτηρίζεται από ελαφρώς μικρότερο μήκος κύματος και διπλάσια ένταση σε σύγκριση με τη  $K_{\alpha 2}$ . Τα συγκεκριμένα μήκη κύματος είναι χαρακτηριστικά του υλικού-στόχου, με το χαλκό να είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος για τη περίθλαση ενός μονοκρυστάλλου. Οι ακτίνες που παράγονται από το υλικό-στόχος κατευθύνονται στο δείγμα καθώς αυτό περιστρέφεται μαζί με τον ανιχνευτή στον οποίο καταγράφεται η ένταση των ανακλώμενων ακτίνων X. Όταν η γεωμετρία της προσπίπτουσας ακτίνας που προσκρούει στο δείγμα ικανοποιεί το νόμο του *Bragg*, πραγματοποιείται ενισχυτική συμβολή και εμφανίζεται μία χαρακτηριστική κορυφή στο εξαγόμενο φάσμα. Ένας ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται το παραγόμενο φάσμα ακτίνων X, μετατρέποντας το σε μετρήσιμο σήμα το οποίο με τη σειρά του εμφανίζεται στην οθόνη ενός υπολογιστή. Η γεωμετρία ενός περιθλασιμέτρου ακτίνων X είναι τέτοια ώστε το δείγμα να περιστρέφεται στην κατεύθυνση ευθυγράμμισης της δέσμης υπό γωνία  $\theta$ , ενώ ο ανιχνευτής ακτίνων X είναι τοποθετημένος σε έναν βραχίονα για τη συλλογή των ακτίνων X που έχουν περιθλαστεί και περιστρέφεται υπό γωνία  $2\theta$ . Το όργανο που χρησιμοποιείται για τη περιστροφή του δείγματος υπό συγκεκριμένη γωνία ονομάζεται γωνιόμετρο.



Σχήμα 5.3.1: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης περιθλασιμέτρου ακτίνων X γεωμετρίας *Bragg-Brentano*.

## 5.4 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης<sup>[8,9]</sup> (*Scanning Electron Microscope, SEM*) χρησιμοποιεί μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για την παραγωγή διαφόρων σημάτων στην επιφάνεια ενός στερεού δείγματος. Τα σήματα που προέρχονται από αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με το δείγμα παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες που αφορούν τη μορφολογία του δείγματος, τη χημική του σύνθεση, την κρυσταλλική δομή και το προσανατολισμό των επιμέρους υλικών που το απαρτίζουν. Στις περισσότερες εφαρμογές, τα δεδομένα συλλέγονται από μια επιλεγμένη περιοχή της επιφάνειας του δείγματος από την οποία δημιουργείται μία δισδιάστατη εικόνα. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι επίσης ικανό να εκτελεί αναλύσεις επιλεγμένων σημείων στο δείγμα. Αυτή η προσέγγιση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για το ποιοτικό και ημι-ποσοτικό προσδιορισμό της χημικής σύστασης του δείγματος στην επιλεγμένη περιοχή. Ο σχεδιασμός και η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μοιάζει αρκετά με τη μέθοδο ηλεκτρονικής μικροανάλυσης (*Electron Probe MicroAnalyzer, EPMA*) και υπάρχει σημαντική επικάλυψη δυνατοτήτων μεταξύ των δύο οργάνων.

Τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια ενός μικροσκοπίου σάρωσης χαρακτηρίζονται από υψηλή κινητική ενέργεια η οποία διοχετεύεται σε μια ποικιλία σημάτων που παράγονται από αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με το δείγμα όταν αυτά προσπίπτοντας στην επιφάνεια του επιβραδύνονται. Αυτά τα σήματα αναλόγως το βάθος αλληλεπίδρασης του υλικού με την ηλεκτρονική δέσμη μεταφράζονται στα ακόλουθα φαινόμενα:

### Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (*BackScattered Electrons, BSE*)

Τα ηλεκτρόνια αυτά προέρχονται από μία ευρεία περιοχή εντός του όγκου αλληλεπίδρασης της ηλεκτρονικής δέσμης με το υλικό. Είναι αποτέλεσμα ελαστικών σκεδάσεων *Coulomb* των ηλεκτρονίων με τους πυρήνες των ατόμων του υλικού, που οδήγησε στην αλλαγή της τροχιάς τους. Τα άτομα με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό είναι πολύ ισχυρότεροι σκεδαστές ηλεκτρονίων σε σύγκριση με άτομα που είναι πιο ελαφρά και επομένως παράγουν υψηλότερο σήμα. Ο αριθμός των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που φτάνουν στον ανιχνευτή εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό  $Z$  του εκάστοτε ατόμου από το οποίο σκεδάζονται. Η εξάρτηση αυτή, είναι καθοριστική στο να διακρίνει κανείς τις διαφορετικές φάσεις του δείγματος στην εξαγόμενη εικόνα, καθώς τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από σκεδάσεις με βαρύτερα άτομα αντιστοιχούν σε μία φάση πολύ πιο φωτεινή από εκείνη που προκύπτει από σκεδάσεις με ελαφρά άτομα.

### Δευτερογενή ηλεκτρόνια (*Secondary Electrons, SE*)

Σε αντίθεση, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προέρχονται από περιοχές της επιφάνειας του δείγματος ή περιοχές που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του. Είναι αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης της πρωτογενούς δέσμης ηλεκτρονίων με το υλικό και χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη ενέργεια σε σύγκριση με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια φεύγουν από το δείγμα με ενέργεια 1 έως 10 eV με τα 50 eV να αποτελούν το ανώτατο όριο. Στη πραγματικότητα εκατοντάδες δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορούν να διεγερθούν εντός του δείγματος από ένα και μόνο πρωτογενές ηλεκτρόνιο. Ωστόσο, μόνο τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που διεγέρθηκαν σε βάθος τυπικά έως 10 nm έχουν τη δυνατότητα να διαφύγουν από την επιφάνεια του δείγματος στο κενό και να ανιχνευτούν. Έτσι τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορούν να διακριθούν σε αυτά που διεγείρονται στο σημείο όπου η πρωτογενής δέσμη εισέρχεται στο δείγμα (*SD-I*) και σε εκείνα που διεγείρονται στο σημείο εξόδου της δέσμης εάν βρίσκεται εκεί κάποιο πρωτογενές ηλεκτρόνιο (*SD-II*). Στη πλειοψηφία των περιπτώσεων τα δευτερογενή ηλεκτρονίου τύπου *SD-I* τείνουν να παρουσιάζουν υψηλότερη διακριτική ικανότητα από τα υπόλοιπα.

### Χαρακτηριστικές ακτίνες X (Characteristic X-rays)

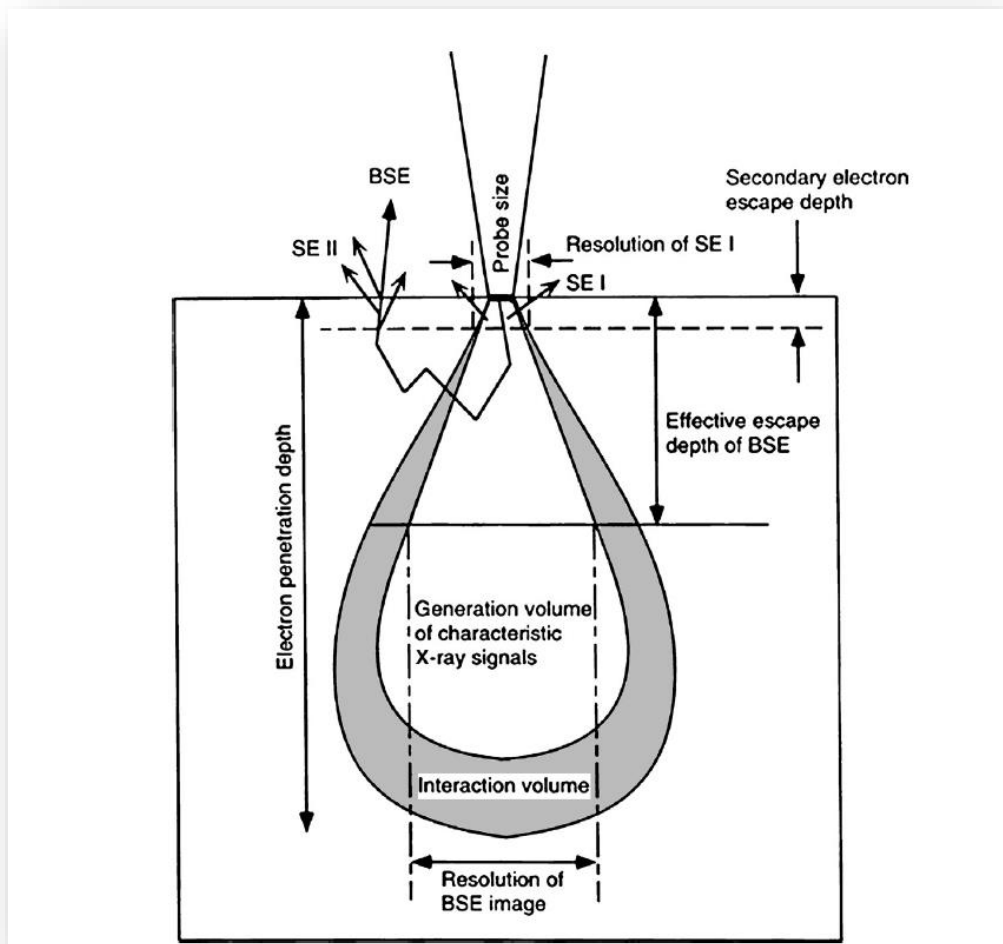
Οι ακτίνες X παράγονται από ανελαστικές συγκρούσεις των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού που βρίσκονται σε διακριτή τροχιά. Καθώς τα διεγερμένα ηλεκτρόνια αποδιεγείρονται σε καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας, παράγουν ακτίνες X σταθερού μήκους κύματος το οποίο σχετίζεται με την διαφορά των ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονίων που βρίσκονται σε διαφορετική απόσταση από τον πυρήνα για ένα δεδομένο στοιχείο. Έτσι, οι χαρακτηριστικές ακτίνες X παράγονται για κάθε ένα από τα στοιχεία που συγκροτούν το δείγμα. Η ανάλυση του SEM μέσω χαρακτηριστικών ακτίνων X θεωρείται μία διαδικασία μη καταστρεπτική, καθώς οι ακτίνες X που παράγονται από αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων δεν οδηγούν σε απώλεια όγκου του δείγματος. Επομένως, είναι δυνατή η εξέταση του ίδιου δείγματος πολλές φορές.

### Καθοδοφωταύγεια (Cathodoluminescence, CL)

Όταν ο κρύσταλλος ενός υλικού βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια μεγάλης ενέργειας, κάποια από τα ηλεκτρόνια του που βρίσκονται στη ζώνη σθένους θα μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας του υλικού. Αυτά μπορεί να αποδιεγερθούν απευθείας στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού ή να παγιδευτούν προσωρινά από πλεγματικές ατέλειες ή παγίδες του κρυστάλλου των οποίων οι ενεργειακές καταστάσεις εκτείνονται στο χάσμα του δείγματος. Αν η ενεργεία που χάνεται με την κάλυψη των παγίδων από ηλεκτρόνια εκπεμφθεί σε κατάλληλο εύρος ενεργειών/μήκους κύματος θα προκληθεί φωταύγεια. Η ένταση της καθοδοφωταύγειας είναι συνάρτηση της πυκνότητας των παγίδων μέσα στο υλικό.

### Ηλεκτρόνια Auger (Auger Electrons, AE)

Όταν αφαιρείται ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται κοντά στο πυρήνα του ατόμου αφήνει πίσω του μία κενή θέση η οποία μπορεί να καλυφθεί από ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενέργειας. Αν και η παραπάνω ενέργεια ολοκληρώνεται με την εκπομπή ενός φωτονίου, είναι πιθανό η ενέργεια να μεταφερθεί σε κάποιο άλλο ηλεκτρόνιο εκτοξευοντάς το από το άτομο. Το ηλεκτρόνιο αυτό, ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger. Συνεπώς, ένα άτομο δεν μπορεί να εκπέμψει παράλληλα ένα ηλεκτρόνιο Auger και ένα φωτόνιο για μία δεδομένη πλήρωση κενής θέσης ηλεκτρονίου στην εξωτερική στοιβάδα. Αν και η φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES) δεν χρησιμοποιείται συχνά με το SEM, μπορεί να φανεί χρήσιμη σε περιπτώσεις όπου η απόδοση χαρακτηριστικών ακτίνων X είναι πολύ χαμηλή, όπως για παράδειγμα σε στοιχεία με χαμηλό ατομικό αριθμό Z. Πιθανόν, ο κύριος λόγος για τον οποίο δε χρησιμοποιείται συχνά η φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger, είναι γιατί τα ηλεκτρόνια Auger προέρχονται από βάθος περίπου 10 Å από την επιφάνεια του δείγματος παρέχοντας ελάχιστες πληροφορίες στο χειριστή του οργάνου. Για αποτελέσματα AES ακριβής ανάλυσης, απαιτούνται συνθήκες υψηλού κενού στο SEM και πολύ προσεκτική προετοιμασία δειγμάτων. Όπως και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται εξαιρετικά κοντά στην επιφάνεια του δείγματος και ως εκ τούτου οι παράγοντες που περιορίζουν τη διακριτική ικανότητα της εικόνας που προκύπτει από την ανάλυση του σήματος των δευτερογενών ηλεκτρονίων ισχύουν εξίσου για το προσδιορισμό της πλάγιας διακριτικής ικανότητας των φασμάτων που προκύπτουν από σήματα ηλεκτρονίων Auger.

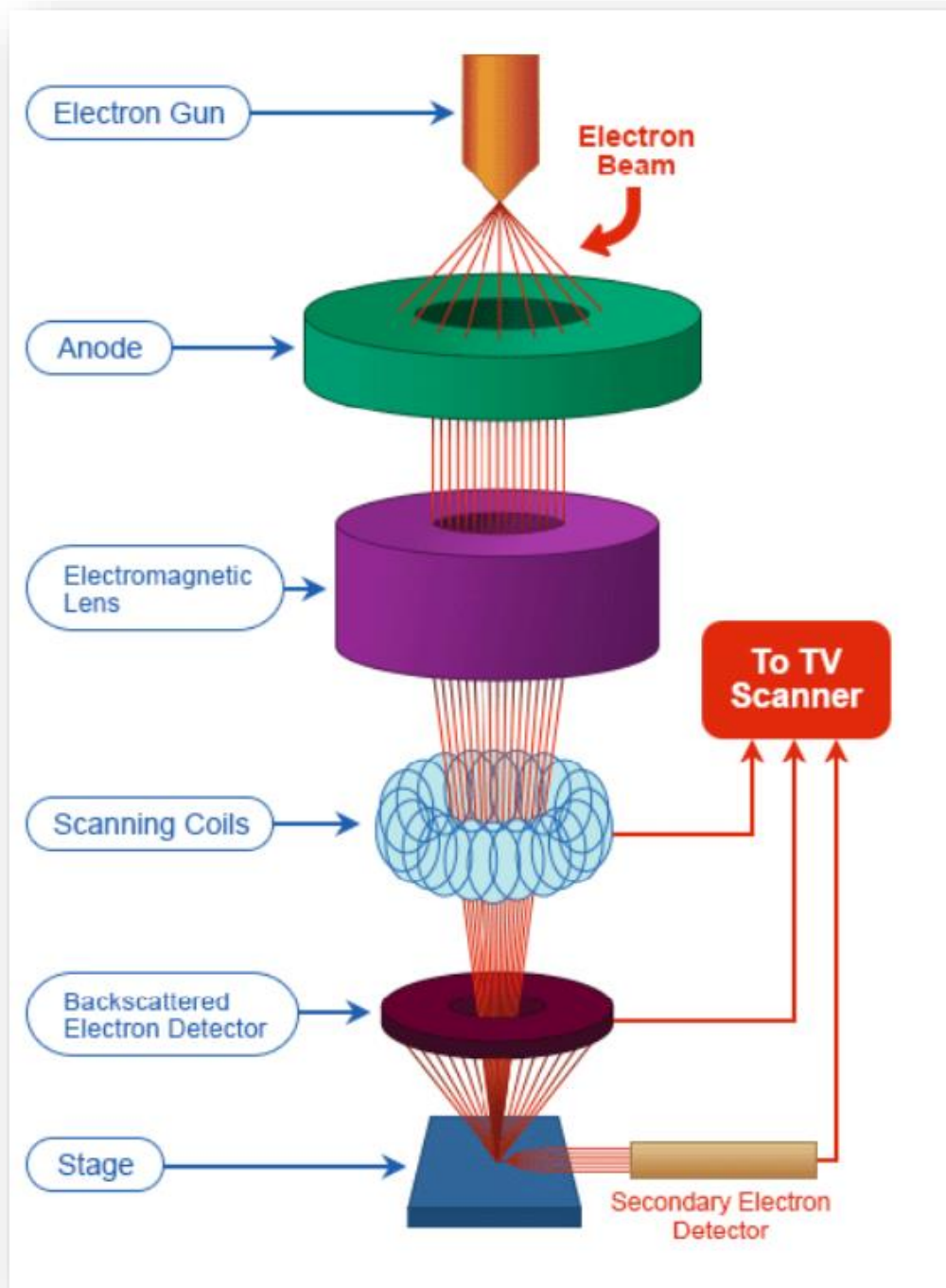


Σχήμα 5.4.1: Σχηματική αναπαράσταση δευτερογενών φαινομένων ως συνάρτηση του βάθους διείσδυσης της ηλεκτρονικής δέσμης.

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από μία πηγή ηλεκτρονικής δέσμης, ένα σύστημα συμπυκνωτών φακών, ένα σύστημα αντικειμενικών φακών, πηνία σάρωσης και ένα σύστημα ανίχνευσης. Η ηλεκτρονική δέσμη σχηματίζεται από επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια παραγόμενα από νήμα βολφραμίου μέσω του φαινομένου θερμοϊονικής εκπομπής. Η δέσμη οδηγείται από την κάθοδο, η οποία διατηρείται σε ελαφρώς αρνητικό δυναμικό, προς την άνοδο της οποίας το δυναμικό είναι θετικό και ελεγχόμενο από το χειριστή του μικροσκοπίου. Το σύστημα που συγκροτεί η άνοδος, η κάθοδος και το αγωγίμο νήμα αναφέρονται συλλογικά ως κανόνι ηλεκτρονίων (*electron gun*), ο θάλαμος του οποίου διατηρείται σε υψηλό κενό κατά τη διάρκεια λειτουργίας του μικροσκοπίου. Σε αντίθετη περίπτωση που ο θάλαμος ήταν γεμάτος με ατμοσφαιρικό αέρα, τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια της δέσμης θα συγκρούονταν με τα μόρια των συστατικών του και δε θα έφταναν ποτέ στην επιφάνεια του δείγματος ή ακόμη τα μόρια του αέρα θα αντιδρούσαν με την επιφάνεια του δείγματος σχηματίζοντας καινούργιες ενώσεις με αποτέλεσμα να αλλοιώνεται η ποιότητα της εικόνας. Για την επίτευξη υψηλής ανάλυσης σε μια εικόνα SEM, κρίνεται απαραίτητο η ηλεκτρονική δέσμη να έχει όσο μικρότερη διάμετρο γίνεται καθώς η διακριτική ικανότητα του μικροσκοπίου εξαρτάται από τη διάμετρο της δέσμης, γεγονός που επιτυγχάνεται μέσω των συμπυκνωτών φακών. Το δείγμα τοποθετείται σε κυλινδρικό στέλεχος, το οποίο με τη σειρά του εισέρχεται σε μια από τις διαθέσιμες εσοχές της αλουμινένιας βάσης που βρίσκεται στο εσωτερικό του οργάνου. Οι εικόνες που εξάγονται από το δείγμα,



αποτυπώνονται στην οθόνη ενός υπολογιστή ο οποίος είναι μόνιμα συνδεδεμένος με το μικροσκόπιο.



Σχήμα 5.4.2: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

## 5.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης<sup>[9]</sup> (*Transmission Electron Microscope, TEM*) είναι σε θέση να εμφανίζει μεγεθυμένες εικόνες πολύ λεπτών δειγμάτων, συνήθως με μεγέθυνση της τάξεως από  $10^3$  έως  $10^6$ . Το συγκεκριμένο μικροσκόπιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή εικόνων περίθλασης από σκεδάσεις ηλεκτρονίων με σκοπό την ανάλυση ενός κρυσταλλικού δείγματος. Το όργανο αποτελείται από τρία βασικά μέρη τα οποία περιγράφονται ακολούθως.

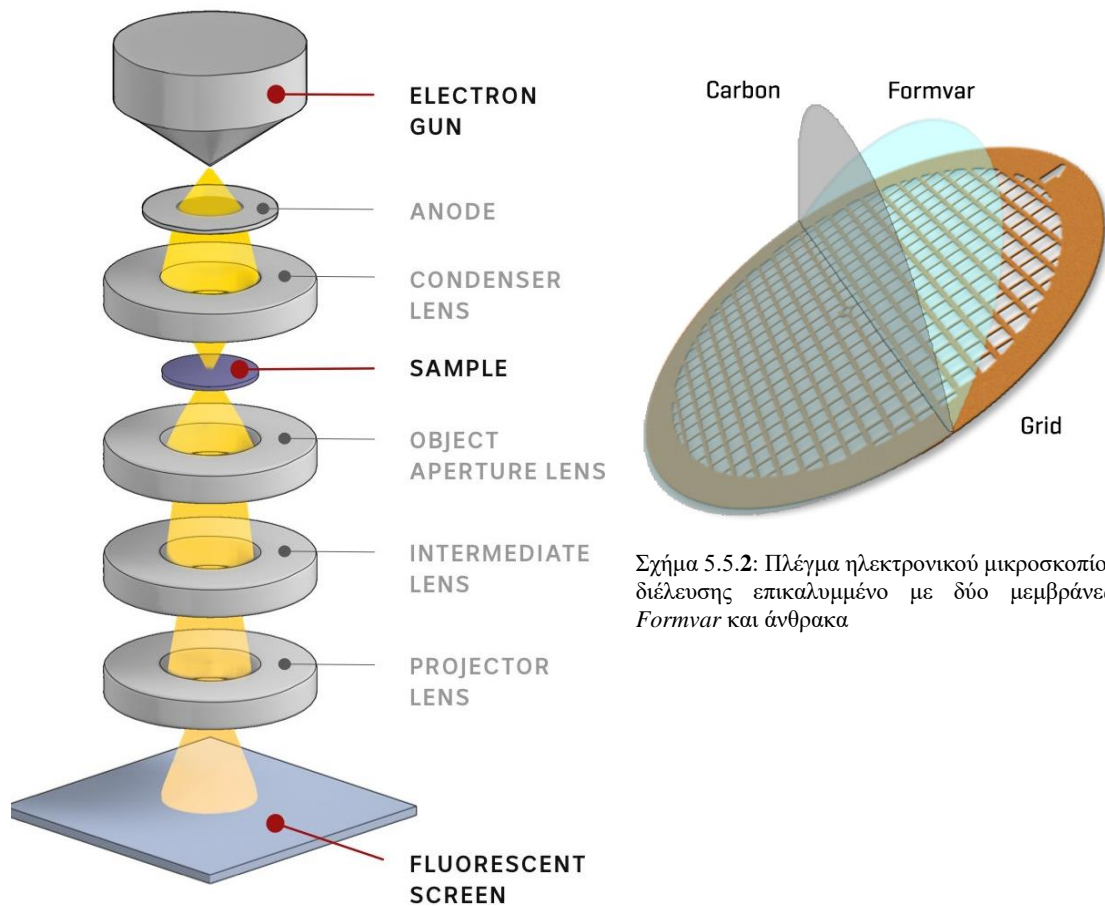
Όπως και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, το *TEM* διαθέτει μία πηγή ηλεκτρονίων μαζί με δύο η περισσότερους συμπυκνωτές φακούς που εστιάζουν την ηλεκτρονική δέσμη. Ο σχεδιασμός και η λειτουργία τους καθορίζουν τη διάμετρο της δέσμης που βομβαρδίζει το δείγμα αλλά και το επίπεδο της έντασης στην τελική εικόνα *TEM*. Η πηγή ηλεκτρονίων αποτελείται συνήθως από ένα νήμα βολφραμίου που με την πυράκτωση, όταν περάσει από αυτό ηλεκτρικό ρεύμα, εκπέμπει ηλεκτρόνια. Μεταξύ του νήματος, που αποτελεί την κάθοδο, και της ανόδου, εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού συνήθως της τάξης των 60 με 200 kV, η οποία επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Η πορεία των ηλεκτρονίων, ρυθμίζεται από τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς στους οποίους αλλάζοντας την ένταση του ρεύματος που τους διαπερνάει, μεταβάλλεται η ένταση του μαγνητικού πεδίου τους, δηλαδή η εστιακή τους απόσταση με αποτέλεσμα η δέσμη των ηλεκτρονίων να εστιάζει πάνω στο δείγμα. Η κύρια διαφορά των δύο ηλεκτρονικών μικροσκοπίων είναι ότι τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια ενός μικροσκοπίου διέλευσης έχουν τόσο μεγάλη κινητική ενέργεια που διαπερνάνε το πάχος του δείγματος ( $\leq 100 \text{ nm}$ ) σε αντίθεση με εκείνα ενός μικροσκοπίου σάρωσης που φτάνουν μέχρι ένα ορισμένο βάθος προκαλώντας τα δευτερογενή φαινόμενα που αναφέρθηκαν στη προηγούμενη ενότητα.

Το επόμενο κύριο μέρος του μικροσκοπίου είναι η βάση του δείγματος η οποία δίνει τη δυνατότητα στο χειριστή του οργάνου να κρατάει το δείγμα σταθερό ή να το μετακινεί σκοπίμως. Ο δειγματοφορέας ενός μικροσκοπίου διέλευσης είναι αποσπώμενος και μπορεί να εισαχθεί ή να αφαιρεθεί από το υπόλοιπο σύστημα. Αν και τα δείγματα ενός μικροσκοπίου διέλευσης είναι πολύ λεπτά δεν αρκεί να μετακινούνται μόνο στο οριζόντιο επίπεδο από τον χειριστή. Έτσι κρίνεται απαραίτητη η ελευθερία κινήσεων σε τουλάχιστον έναν ακόμη άξονα περιστροφής, μία απαίτηση που πληρείται με μία διάταξη που ονομάζεται γωνιόμετρο. Εκτός από τους άξονες περιστροφής, ένα γωνιόμετρο είναι σχεδιασμένο ώστε να παρέχει θέρμανση, ψύξη ή ακόμη και παραμόρφωση στο δείγμα για την επίτευξη εξειδικευμένων πειραμάτων με το μικροσκόπιο. Η μηχανική σταθερότητα του συγκεκριμένου μέρους της διάταξης είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τη χωρική ανάλυση μιας εικόνας *TEM*.

Το τρίτο και τελευταίο μέρος είναι το σύστημα απεικόνισης, το οποίο περιλαμβάνει τουλάχιστον τρεις φακούς για την παραγωγή μιας ικανοποιητικά μεγεθυμένης εικόνας του δείγματος σε μια φθορίζουσα οθόνη, φωτογραφική ταινία ή στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού συστήματος κάμερας. Όπως σε οποιοδήποτε άλλο κλάδο της επιστήμης έτσι και στην ηλεκτρονική μικροσκοπία ένα μόνιμο αρχείο με το τι έχει παρατηρηθεί με το μάτι, είναι επιθυμητό. Τα πιο σύγχρονα μικροσκόπια διαθέτουν ενσωματωμένη ψηφιακή κάμερα και μικροϋπολογιστή επιτρέποντας να γίνει απευθείας ψηφιοποίηση και αποθήκευση της εικόνας. Ο τρόπος λειτουργίας του συστήματος απεικόνισης καθορίζει τη μεγέθυνση μιας εικόνας *TEM*, ενώ ο σχεδιασμός των φακών απεικόνισης καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη χωρική ανάλυση που μπορεί να ληφθεί από το μικροσκόπιο.

Κάθε ερευνητικός κλάδος απαιτεί τη δική του ειδική μέθοδο προετοιμασίας δειγμάτων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης. Στη βιολογία, για παράδειγμα, οι ιστοί προϋποθέτουν χημική επεξεργασία ώστε να αφαιρεθεί η υγρασία από το εσωτερικό τους και να παραμείνουν όσο

το δυνατόν περισσότερο στην αρχική τους κατάσταση, ενώ στη μικροηλεκτρονική για την παρατήρηση νανοσωματίδιων απαιτούνται ειδικές μεμβράνες για την καλύτερη υποστήριξη τους στο πλέγμα (*grid*). Συμπερασματικά, ο τρόπος που λειτουργεί ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης θέτει πολλούς περιορισμούς ως προς τη φύση των δειγμάτων που μπορούν να παρατηρηθούν.



Σχήμα 5.5.2: Πλέγμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης επικαλυμμένο με δύο μεμβράνες, *Formvar* και άνθρακα

Σχήμα 5.5.1: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης.

## 5.6 Φασματοσκοπία φωτο-φωταύγειας

Η φασματοσκοπία φωτο-φωταύγειας (*Photoluminescence Spectroscopy, PL*) είναι μία ανέπαφη, μη καταστρεπτική μέθοδος ανίχνευσης της ηλεκτρονικής δομής των υλικών. Το φως κατευθύνεται σε ένα δείγμα, όπου απορροφάται προσδίδοντας πλεονάζουσα ενέργεια στο υλικό με μια διαδικασία που αποκαλείται φωτο-διέγερση (*photo-excitation*). Ένας τρόπος να αποβληθεί η πλεονάζουσα ενέργεια από το δείγμα είναι μέσω εκπομπής φωτός ή φωταύγειας. Στην περίπτωση της φωτο-διέγερσης, αυτή η εκπομπή φωτός ονομάζεται φωτο-φωταύγεια. Η φωτο-διέγερση προκαλεί τη μετάβαση των ηλεκτρονίων του υλικού σε επιτρεπόμενες διεγερμένες καταστάσεις. Ωστόσο, τα ηλεκτρόνια δε παραμένουν για πολύ σε διεγερμένες καταστάσεις και αποδιεγείρονται. Με την μετάπτωση των ηλεκτρονίων στην κατάσταση ισορροπίας τους, η πλεονάζουσα ενέργεια απελευθερώνεται είτε με την εκπομπή φωτός (ακτινοβολούσα διαδικασία), είτε χωρίς (μη ακτινοβολούσα διαδικασία). Η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτός (φωτο-φωταύγεια) σχετίζεται με τη διαφορά στα επίπεδα ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στη μετάβαση μεταξύ της διεγερμένης κατάστασης και της κατάστασης ισορροπίας, ενώ η ποσότητα του εκπεμπόμενου φωτός εξαρτάται από τη σχετική συνεισφορά της ακτινοβολούσας διαδικασίας.

Η φωτο-φωταύγεια διακρίνεται σε δύο επιμέρους κατηγορίες, τον φθορισμό (*fluorescence*) και τον φωσφορισμό (*phosphorescence*), για την κατανόηση των οποίων είναι απαραίτητη η εισαγωγή των παρακάτω εννοιών.

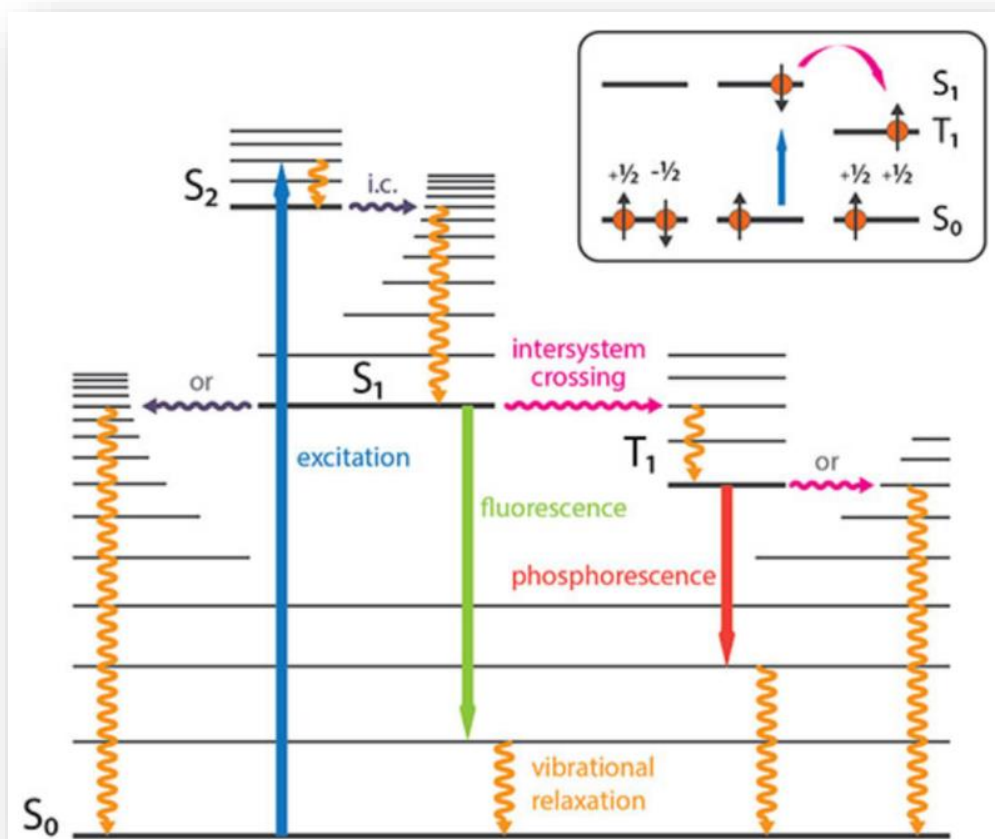
Θεμελιώδης απλή κατάσταση (Singlet ground state): Μία θεμελιώδης κατάσταση αποτελούμενη από ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων αντίθετης ιδιοστροφορμής (*spin*) που βρίσκονται στην ίδια ηλεκτρονική κατάσταση.

Διεγερμένη απλή κατάσταση (Singlet excited state): Μία διεγερμένη κατάσταση αποτελούμενη από ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων αντίθετης ιδιοστροφορμής που βρίσκονται σε διαφορετικές ηλεκτρονικές καταστάσεις.

Διεγερμένη τριπλή κατάσταση (Triplet excited state): Μία διεγερμένη κατάσταση αποτελούμενη από δύο μη συζευγμένα ηλεκτρόνια ομόροπης ιδιοστροφορμής που βρίσκονται σε διαφορετική ηλεκτρονική στάθμη.

Η εκπομπή ενός φωτονίου από μια διεγερμένη απλή κατάσταση σε μια θεμελιώδη απλή κατάσταση, ονομάζεται φθορισμός. Η πιθανότητα η πλεονάζουσα ενέργεια να απελευθερωθεί με φθορισμό είναι πολύ μεγάλη και η μέση διάρκεια ζωής ενός ηλεκτρονίου στη διεγερμένη απλή κατάσταση πολύ μικρή ( $10^{-5} - 10^{-9} \text{ sec}$ ). Συνεπώς, ο φθορισμός είναι ένα φαινόμενο που αποσβένεται εξαιρετικά γρήγορα με την αφαίρεση της πηγής διέγερσης. Η εκπομπή ενός φωτονίου από μια διεγερμένη τριπλή κατάσταση σε μια θεμελιώδη απλή κατάσταση, ονομάζεται φωσφορισμός. Η πιθανότητα η πλεονάζουσα ενέργεια να απελευθερωθεί με φωσφορισμό είναι πολύ μικρότερη και η μέση διάρκεια ζωής ενός ηλεκτρονίου στη διεγερμένη κατάσταση σχετικά μεγάλη ( $10^{-4} - 10^{-2} \text{ sec}$ ), γεγονός που εξηγεί γιατί το φαινόμενο του φωσφορισμού συνεχίζει και μετά την αφαίρεση της πηγής διέγερσης.

Οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις ενός μορίου συνοδεύονται από μεταβολές στις δονητικές και περιστροφικές του καταστάσεις. Συνεπώς, κάθε ηλεκτρονική κατάσταση αποτελείται από έναν αριθμό δονητικών και περιστροφικών σταθμών. Μη λαμβάνοντας υπόψιν τις περιστροφικές στάθμες, δεδομένου ότι η ακτινοβολία λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου *PL* είναι στο εγγύς υπεριώδες, προκύπτει το διάγραμμα *Jablonski*.

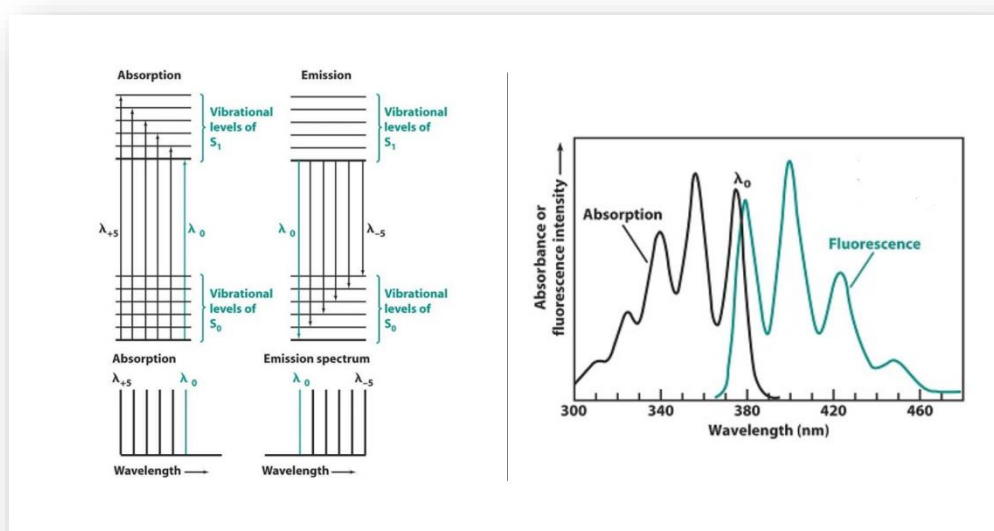


Σχήμα 5.6.1: Απλοποιημένο διάγραμμα ηλεκτρονικών μεταπτώσεων *Jablonski*.

Σύμφωνα με το διάγραμμα *Jablonski*, ο φθορισμός είναι μία διαδικασία τριών σταδίων. Σε θερμοκρασία δωματίου τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης  $S_0$ . Η απορρόφηση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας από ένα μόριο προκαλεί τη μετάπτωση ηλεκτρονίων από μη δεσμικά ( $n$ ) ή δεσμικά ( $\pi$ ) τροχιακά σε αντιδεσμικά ( $\pi^*$ ) τροχιακά, οπότε το μόριο μεταβαίνει από τη θεμελιώδη απλή κατάσταση  $S_0$ , σε διεγερμένες τριπλές καταστάσεις  $S_1, S_2, S_3, \dots S_n$ . Στο δεύτερο στάδιο το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε κάποια δονητική στάθμη των διεγερμένων απλών ηλεκτρονικών καταστάσεων, κατά τη διάρκεια ζωής των οποίων το μόριο υφίσταται αλλαγές διαμόρφωσης και υπόκειται σε μεγάλο αριθμό πιθανών αλληλεπιδράσεων με το μοριακό του περιβάλλον έως ότου αποδιεγερθεί. Η δονητική χαλάρωση (*vibrational relaxation, vr*), για παράδειγμα, είναι μία μη ακτινοβολούσα διεργασία στην οποία ένα διεγερμένο ηλεκτρόνιο χάνει ένα μέρος της πλεονάζουσας ενέργειας του μεταπίπτοντας σε χαμηλότερη δονητική στάθμη της ίδιας ηλεκτρονικής κατάστασης. Η εσωτερική μετατροπή (*internal conversion, ic*), είναι μία ακόμη μη ακτινοβολούσα διεργασία κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη χαμηλότερη δονητική στάθμη μιας διεγερμένης κατάστασης μεταπίπτει σε μια υψηλότερη δονητική στάθμη μιας διεγερμένης κατάστασης χαμηλότερης ενέργειας. Στο τρίτο και τελικό στάδιο, το ηλεκτρόνιο αποδιεγείρεται από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της διεγερμένης κατάστασης στην οποία βρίσκεται σε κάποιο από τα δονητικά επίπεδα της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης  $S_0$  με τη διαδικασία του φθορισμού. Αξιοσημείωτο είναι πως με ένα συνδυασμό εσωτερικών μετατροπών και δονητικών χαλαρώσεων, ένα ηλεκτρόνιο που

βρίσκεται στην οποιαδήποτε διεγερμένη κατάσταση μπορεί να επιστρέψει στη θεμελιώδη χωρίς να εκπέμψει ένα φωτόνιο.

Με πολύ λίγες εξαιρέσεις, σε θερμοκρασία δωματίου η απορρόφηση πραγματοποιείται από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της θεμελιώδους κατάστασης  $S_0$ , ενώ ο φθορισμός εκπέμπεται πάντα από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της πρώτης διεγερμένης κατάστασης  $S_1$ . Η μετάπτωση αυτή αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως μετάπτωση  $(0, 0)$  και είναι η μόνη κοινή μετάπτωση ανάμεσα στο φάσμα απορρόφησης και το φάσμα εκπομπής με χαρακτηριστικό μήκος κύματος  $\lambda_0$ . Για το φάσμα απορρόφησης το μήκος κύματος  $\lambda_0$  αντιστοιχεί στη μετάπτωση που απαιτεί τη μικρότερη ενέργεια για να πραγματοποιηθεί, ενώ για το φάσμα εκπομπής το μήκος κύματος  $\lambda_0$  αντιστοιχεί στη μετάπτωση που απαιτεί τη μεγαλύτερη ενέργεια για να πραγματοποιηθεί. Έτσι τα δύο φάσματα απορρόφησης και εκπομπής, έχουν κατοπτρική σχέση μεταξύ τους με μονή κοινή κορυφή αυτή που αντιστοιχεί στη μετάβαση  $(0, 0)$ . Αν το φωτόνιο που εκπέμπεται έχει μικρότερη ενέργεια από το φωτόνιο που απορροφάται, προκύπτει μια ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής η οποία ονομάζεται μετατόπιση Stokes (*Stokes shift*). Αν το φωτόνιο που εκπέμπεται έχει μεγαλύτερη ενέργεια από το φωτόνιο που απορροφάται, η ενεργειακή διαφορά που προκύπτει ονομάζεται μετατόπιση αντι-Stokes (*anti-Stokes shift*). Οι διαφορές αυτές οφείλονται κυρίως στις ταλαντώσεις του πλέγματος.

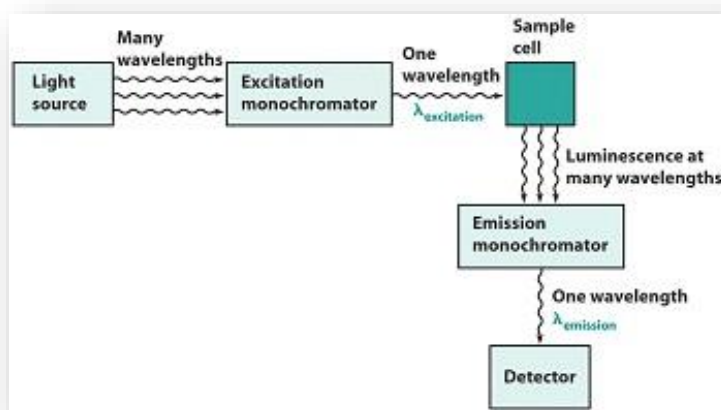


Σχήμα 5.6.2: Σχέση φασμάτων εκπομπής και απορρόφησης ως προς το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται (φθορισμός).

Σύμφωνα με το διάγραμμα *Jablonski*, ο φωσφορισμός είναι μία διαδικασία που προϋποθέτει τη μετάπτωση του διεγερμένου ηλεκτρονίου από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της ηλεκτρονικής κατάστασης  $S_1$ , σε κάποια από τις δονητικές στάθμες της διεγερμένης τριπλής κατάστασης  $T_1$ . Η μετάπτωση αυτή είναι μη ακτινοβολούσα διαδικασία και ονομάζεται ενδοσυστηματική διασταύρωση (*intersystem crossing, isc*). Η μετατροπή μιας διεγερμένης απλής κατάστασης με διατηρούμενο *spin* σε μια διεγερμένη τριπλή κατάσταση με μεταβολή της γωνιακής στροφορμής του *spin* καταπατά τον κλασσικό νόμο διατήρησης της γωνιακής στροφορμής ( $\Delta S = 0$ ), φαινόμενο που δεν παρατηρείται σε μόρια που συγκροτούνται από ελαφρά άτομα. Ωστόσο, σε μόρια με βαρέα άτομα, η αλληλεπίδραση τροχιακής στροφορμής

και *spin* είναι πολύ ισχυρή, με αποτέλεσμα ο νόμος διατήρησης της γωνιακής στροφορμής να καταπατάται ( $\Delta S = \mp 1$ ) και η μετάπτωση  $S_1 \rightarrow T_1$  να είναι επιτρεπτή, έστω και με μικρή πιθανότητα. Η μετάπτωση από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της διεγερμένης τριπλής κατάστασης  $T_1$  σε κάποιο από τα δονητικά επίπεδα της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης  $S_0$ , αντιστοιχεί στο φαινόμενο του φωσφορισμού.

Η λειτουργία ενός τυπικού φασματόμετρου φωτο-φωταύγειας περιγράφεται ακολούθως. Μονοχρωματική ακτινοβολία παραγόμενη από ένα *laser* ηλίου-καδμίου (*He-Cd*) κατευθύνεται στο δείγμα. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας έχει επιλεγεί ώστε να είναι συντονισμένο κοντά στο μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του δείγματος. Στη προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιείται φίλτρο αποκοπής στα 325 nm που αντιστοιχούν σε ενέργεια  $\sim 3.82$  eV, μεγαλύτερη από την τιμή του ενεργειακού χάσματος των νανοσωματιδίων ψευδαργύρου ( $\sim 3.37$  eV). Με αυτό το τρόπο εξασφαλίζεται η διέγερση ατελειών του πλέγματος των οποίων οι ενεργειακές καταστάσεις εκτείνονται στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού. Το δείγμα είναι τοποθετημένο έτσι ώστε η ανακλώμενη δέσμη *laser* και η ακτινοβολία *PL* που εκπέμπεται από το δείγμα να διαδίδονται σε διαφορετικές κατευθύνσεις. Η εκπεμπόμενη δέσμη προσπίπτει σε παραβολικό κάτοπτρο μέσω του οποίου κατευθύνεται στο διάφραγμα εισόδου του φασματόμετρου. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία αναλύεται από το φράγμα περίθλασης και στη συνέχεια προσπίπτει σε *CCD* κάμερα (διάταξη συζευγμένου φορτίου, *Charged Coupled Device*) για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων.



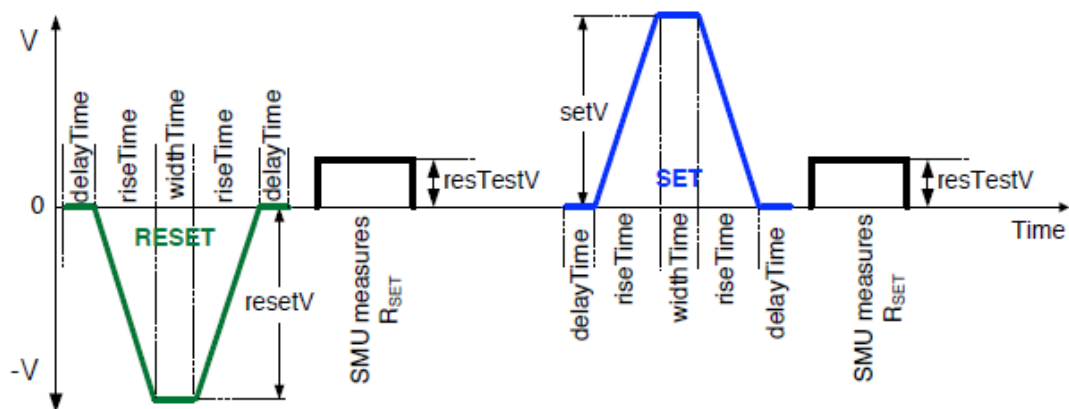
Σχήμα 5.6.3: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης ενός τυπικού φασματόμετρου φωτο-φωταύγειας.

## 5.7 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

Οπτικό μικροσκόπιο στο οποίο παρέχεται ηλεκτρική θωράκιση μέσω ενός κλωβού *Faraday*, είναι συνδεδεμένο σε κατάλληλο σύστημα χαρακτηρισμού ημιαγωγικών διατάξεων. Οι συσκευές *ReRAM* τοποθετούνται στη μεταλλική βάση του μικροσκοπίου, δεξιά και αριστερά της οποίας υπάρχουν δύο βερνιέροι για τη στήριξη και την τοποθέτηση των ακίδων πάνω στο δείγμα. Κατά τη διάρκεια μιας μέτρησης η μία ακίδα παραμένει πάντοτε γειωμένη, κατά προτίμηση αυτή που τοποθετείται στο κάτω ηλεκτρόδιο του χρυσού ενώ η άλλη εφαρμόζει τάση στο πάνω ηλεκτρόδιο, προκαλώντας έτσι μια διαφορά δυναμικού κατά μήκος της διάταξης. Από το κεντρικό μενού του λογισμικού που συνοδεύει τη διάταξη χαρακτηρισμού δίνεται η δυνατότητα επιλογής της εκάστοτε διάταξης που μετράται με βάση τη λειτουργία της (κρυσταλλοτρίοδος, πυκνωτής, μνήμες αλλαγής φάσεων, μνήμες μεταβαλλόμενης αντίστασης κ.α.). Στην παρούσα διπλωματική εργασία ο ηλεκτρικός

χαρακτηρισμός επικεντρώνεται αποκλειστικά στη λειτουργία των μνημών μεταβαλλόμενης αντίστασης. Το μοντέλο του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των διατάξεων είναι το *KEITHLEY 4200 A-SCS* της εταιρίας *KEITHLEY Instruments*.

Ο βασικός ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μιας ημιαγωγικής διάταξης περιλαμβάνει την εξαγωγή χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος-τάσης υπό τη επίδραση συνεχούς και παλμικής τάσης. Οι παράμετροι που ρυθμίζονται από το χειριστή του οργάνου για την εξαγωγή μιας σάρωσης συνεχούς τάσης, είναι το ρεύμα συμμόρφωσης, το εύρος των τάσεων, η κατεύθυνση της σάρωσης και το βήμα. Στην περίπτωση της παλμικής τάσης, προστίθενται στα παραπάνω οι χαρακτηριστικοί χρόνοι του παλμού (σχήμα 5.7.1), η τάση ανάγνωσης, καθώς και η δυνατότητα να επιβληθεί διαφορετικό ρεύμα συμμόρφωσης ανάλογα με τη πολικότητα της εφαρμοζόμενης τάσης.



Σχήμα 5.7.1: Σχηματική απεικόνιση παραμέτρων του εφαρμοζόμενου παλμού για την διεξαγωγή παλμικού χαρακτηρισμού συσκευών *ReRAM*.



## Βιβλιογραφία

- [1]. L. E. Scriven, Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proceedings*. **121** (1988), doi:10.1557/proc-121-717.
- [2]. Z. Wang, Z. Zhang, *Advanced Nano Deposition Methods* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016).
- [3]. L. Bianchi, The electron beam evaporation and deposition process. *JOM*. **43**, 45–47 (1991).
- [4]. N. Maiti, P. Karmakar, U. D. Barve, A. V. Bapat, An evaporation system for film deposition using electron beam sources. *Journal of Physics: Conference Series*. **114** (2008), p. 012049.
- [5]. K. Murakami, M. Takai, Nano electron source fabricated by beam-induced deposition and its unique feature. *Microelectron. Eng.* **132**, 74–82 (2015).
- [6]. M. Huth, F. Porrati, C. Schwalb, M. Winhold, R. Sachser, M. Dukic, J. Adams, G. Fantner, Focused electron beam induced deposition: A perspective. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. **3** (2012), pp. 597–619.
- [7]. J. D. Wnuk, S. G. Rosenberg, J. M. Gorham, W. F. van Dorp, C. W. Hagen, D. H. Fairbrother, Electron beam deposition for nanofabrication: Insights from surface science. *Surf. Sci.* **605**, 257–266 (2011).
- [8]. B. Cheney, Introduction to scanning electron microscopy. *Materials Engineering department San Jose State University* (2007).
- [9]. R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM* (Springer, Cham, 2016).

## Κεφάλαιο 6-Κατασκευή και χαρακτηρισμός μνημών μεταβλητής αντίστασης της δομής $Au/Zn/Zn\ NPs/ZnO/Au/SiO_2/Si$

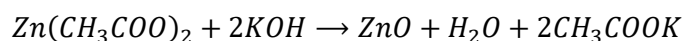
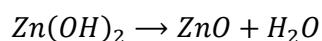
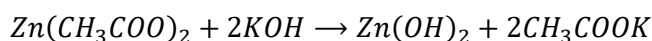
### 6.1 Βήματα κατασκευής δειγμάτων της δομής $Au/Zn/ZnO\ NPs/Au/SiO_2/Si$

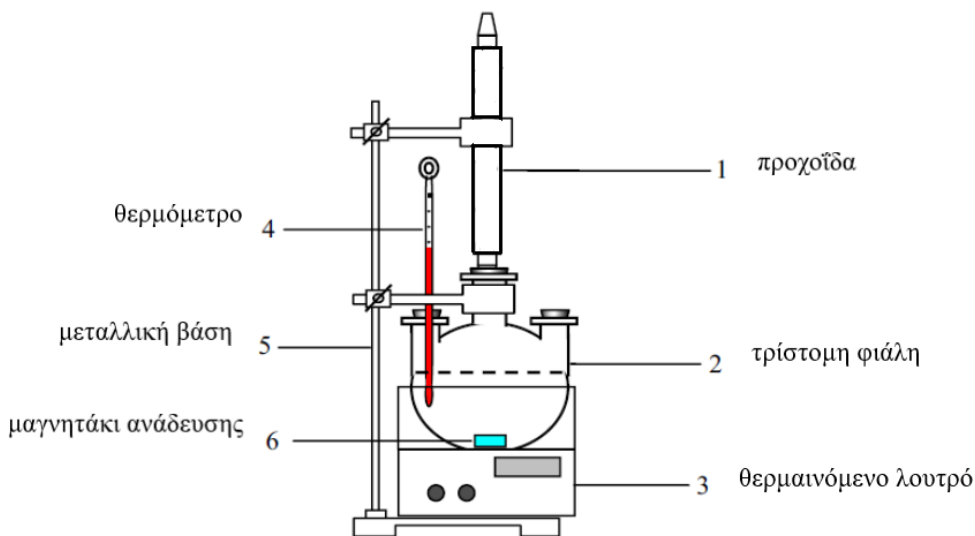
#### 6.1.1 Παρασκευή εναιωρήματος νανοσωματιδίων $ZnO$

Διαδικασία παρασκευής:

1. Σε ένα ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα άνυδρου οξικού ψευδαργύρου μαζί με αιθανόλη.
2. Σε ένα δεύτερο ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα υδροξειδίου του καλίου μαζί με αιθανόλη.
3. Και τα δύο ποτήρια ζέσεως τέθηκαν υπό ανάδευση με το διάλυμα του ψευδαργύρου να αναδεύεται υπό θέρμανση.
4. Όταν η περισσότερη ποσότητα άνυδρου οξικού ψευδαργύρου έχει πλέον διαλυθεί το διάλυμα μεταφέρεται σε μία τρίστομη φιάλη η οποία είναι βυθισμένη σε θερμαινόμενο λουτρό.
5. Το διάλυμα υδροξειδίου του καλίου μεταφέρεται σε προχοΐδα η οποία τοποθετείται στο κεντρικό στόμιο της τρίστομης φιάλης.
6. Πραγματοποιείται στάγδην ανάμιξη του διαλύματος υδροξειδίου του καλίου στο διάλυμα ψευδαργύρου με όσο το δυνατόν σταθερότερη ροή.
7. Με την καθίζηση του ιζήματος στο πάτο της τρίστομης φιάλης τερματίζεται η θέρμανση και ανάδευση του λουτρού.
8. Το υπερκείμενο αφαιρείται με τη χρήση σύριγγας και προστίθενται στην τρίστομη φιάλη επαρκής ποσότητα καθαρής αιθανόλης.
9. Το διάλυμα ισομοιράζεται σε δύο φιαλίδια φυγοκέντρησης των 50 ml.
10. Πραγματοποιούνται δύο διαδοχικές φυγοκεντρίσεις με το πέρας των οποίων αφαιρείται το υπερκείμενο από τις δύο φιάλες.
11. Με τη προσθήκη διαλύτη στα δύο φιαλίδια και ανάδευσης αυτών έως ότου διαλυθεί το ίζημα έχει ολοκληρωθεί η παρασκευή νανοσωματιδίων ψευδαργύρου.

Οι χημικές αντιδράσεις από τις οποίες διέπεται η χημική σύνθεση του εναιωρήματος νανοσωματιδίων ψευδάργυρου είναι οι ακόλουθες:





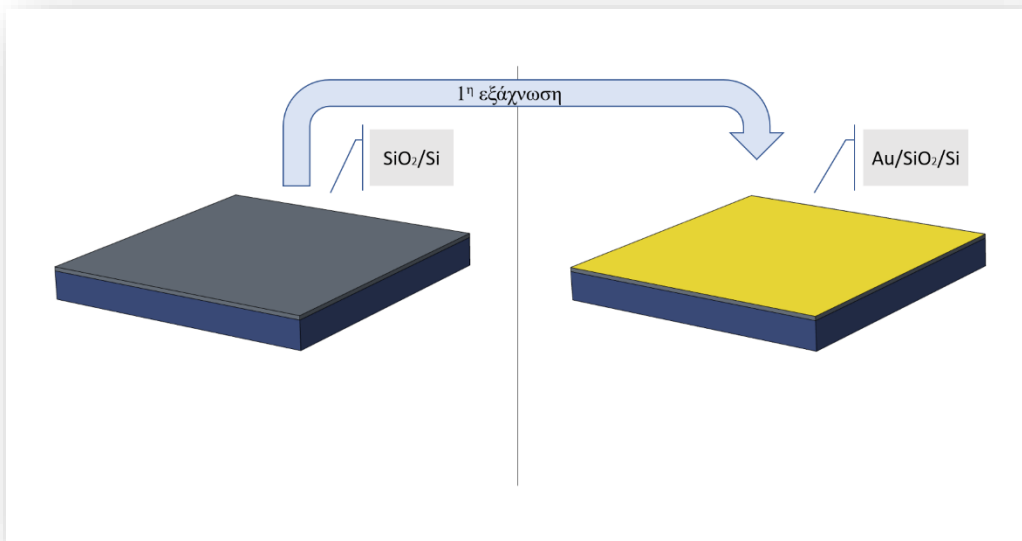
Σχήμα 6.1.1.1: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης παρασκευής νανοσωματιδίων ZnO.

### 6.1.2 Κατασκευή ηλεκτροδίων μέσω εναπόθεσης με δέσμη ηλεκτρονίων

Διαδικασία εξάχνωσης:

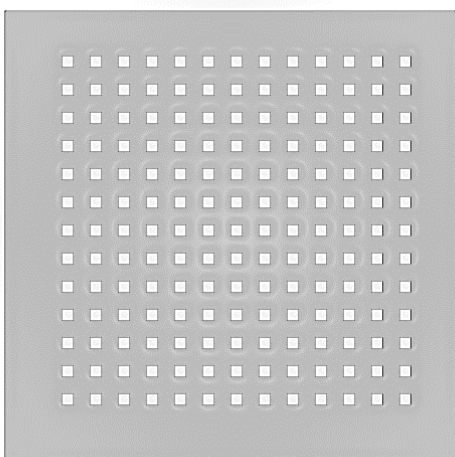
1. Μεταφορά του καθαρού υποστρώματος  $SiO_2/Si$  στο θάλαμο κενού της εξάχνωσης.
2. Τοποθέτηση ενός πλακιδίου χρυσού σε ένα από τα δύο διαθέσιμα χωνευτήρια της διάταξης.
3. Κλείσιμο του θαλάμου εξάχνωσης και έναρξη της μηχανικής αντλίας κενού.
4. Έναρξη της τουρμπομοριακής αντλίας μετά από περίπου 10 λεπτά, για την επίτευξη χαμηλής πίεσης στο θάλαμο ( $< 10^{-4} Pa$ ).
5. Άνοιγμα παροχής νερού για τη συνεχή ψύξη των δύο χωνευτηρίων.
1. Εισαγωγή χαρακτηριστικών παραμέτρων του χρυσού στο μόνιτορ ελέγχου πάχους του υμενίου (πυκνότητα κ.α).
2. Άνοιγμα τροφοδοτικού ρεύματος.
3. Σταδιακή αύξηση του ρεύματος έως ότου επιτευχθεί ο επιθυμητός ρυθμός εξάχνωσης.
4. Ταυτόχρονη μετακίνηση των καλυπτρών του υποστρώματος  $SiO_2/Si$  και του χρυσού.
5. Εκκίνηση εξάχνωσης.
6. Επανατοποθέτηση των καλυπτρών του υποστρώματος  $SiO_2/Si$  και του χρυσού όταν το αναγραφόμενο πάχος του χρυσού στο υπόστρωμα φτάσει τα 50 nm.
7. Κλείσιμο τροφοδοτικού ρεύματος.

Μετά το πέρας της προαναφερθείσας διαδικασίας, για να αφαιρεθεί το υπόστρωμα από το θάλαμο της εξάχνωσης που βρίσκεται υπό κενό, θα πρέπει να τερματιστεί η λειτουργία της αντλίας τούρμπο και να εισαχθεί στο θάλαμο ατμοσφαιρικός αέρας.



Σχήμα 6.1.2.1: Απεικόνιση υποστρώματος πριν και μετά την εξάχνωση.

Η εξάχνωση είναι μία πειραματική διαδικασία, που πραγματοποιείται συνολικά δύο φορές για την κατασκευή του εκάστοτε δείγματος. Στη πρώτη εξάχνωση, στόχος είναι η κατασκευή του κάτω ηλεκτροδίου, όπου απαιτείται ομοιόμορφη εναπόθεση του χρυσού σε όλο το υπόστρωμα  $SiO_2/Si$ . Στη δεύτερη εξάχνωση, η οποία πραγματοποιείται με το πέρας της επικάλυψης των νανοσωματιδίων  $ZnO$  στο πλέον επιχρυσωμένο υπόστρωμα  $Au/SiO_2/Si$ , απαιτείται η χρήση μάσκας (σχήμα 6.1.2.2) για τη στοχευμένη επίστρωση του πάνω ενεργού ηλεκτροδίου ψευδαργύρου. Τέλος, για την αποφυγή της οξειδωσης των πλέον κατασκευασμένων επαφών της δομής  $Zn/ZnO/Au/SiO_2/Si$  από το περιβάλλον, και την επίτευξη ωμικών επαφών με την ακίδα μέτρησης πραγματοποιείται διαδοχική εξάχνωση 50 nm χρυσού.



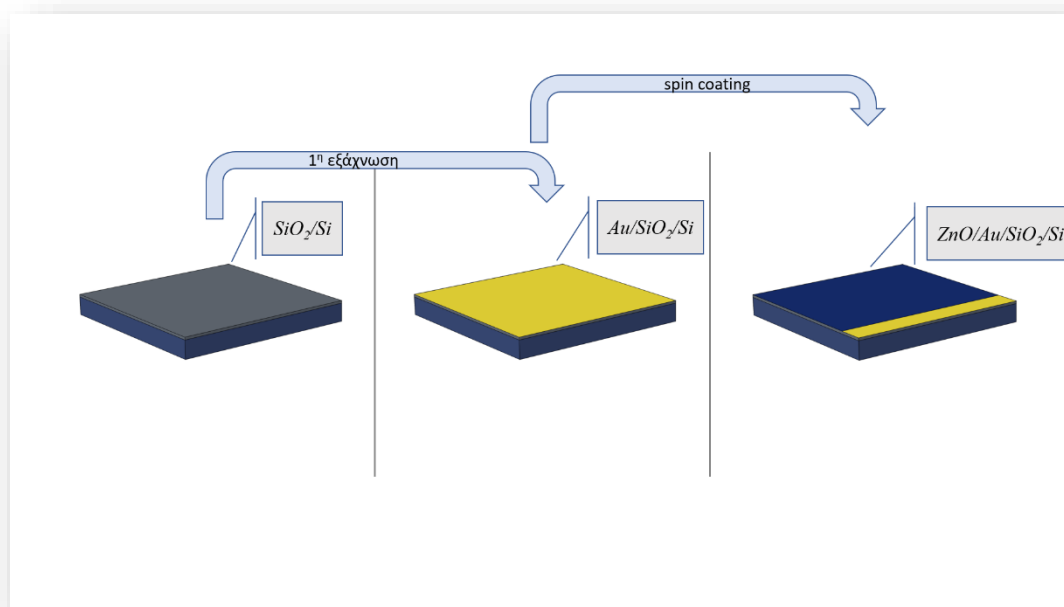
Σχήμα 6.1.2.2: Σχηματική απεικόνιση σκληρής μάσκας από ανοξείδωτο ατσάλι συνολικών επαφών 13x13 με κάθε επαφή να έχει εμβαδόν  $429 \times 429 \mu m^2$ .

### 6.1.3 Επικάλυψη με τη μέθοδος της περιστροφής

Διαδικασία επικάλυψης:

1. Τοποθέτηση του υποστρώματος  $Au/SiO_2/Si$  στη βάση του *spinner*.
2. Ρύθμιση του χρόνου περιστροφής και των στροφών στα δύο λεπτά και 2000 *rpm* αντίστοιχα.
3. Λήψη μιας πολύ μικρής ποσότητας νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου (διάλυμα *N44*) με τη χρήση γυάλινης πιπέτας και τοποθέτηση αυτής στο κέντρο του υποστρώματος όσο η βάση παραμένει ακίνητη.
4. Εκκίνηση περιστροφής.

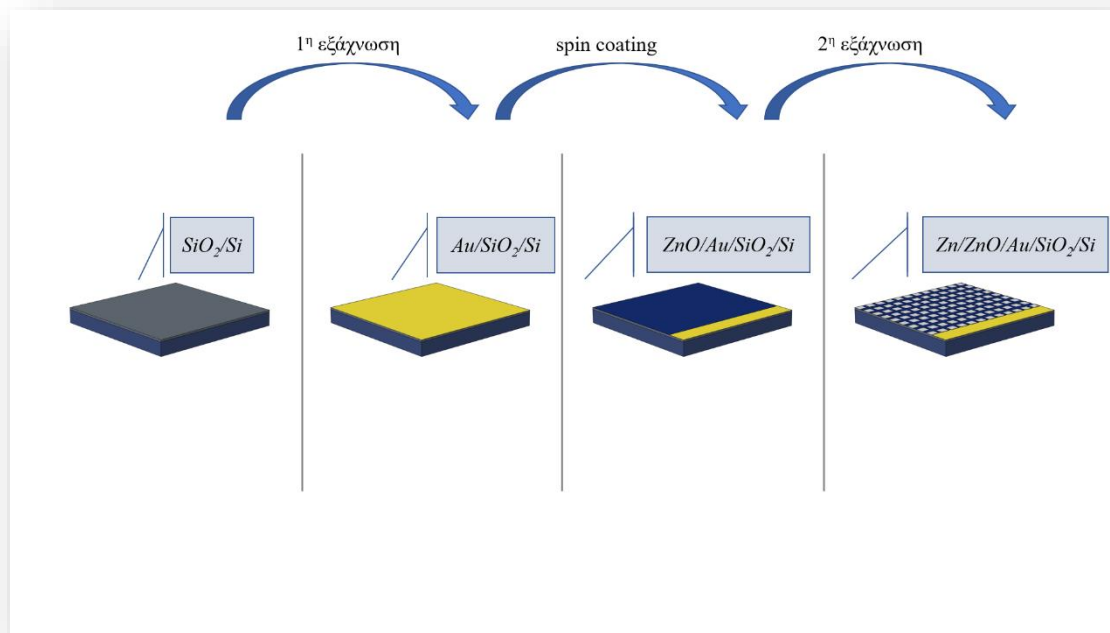
Με την ολοκλήρωση της περιστροφής το υπόστρωμα αφαιρείται προσεκτικά από τη βάση με τη χρήση λαβίδας και τοποθετείται σε θερμαινόμενη πλάκα όπου και παραμένει για 10 λεπτά. Η θερμοκρασία της πλάκας είναι ρυθμισμένη στους 90 °C. Η προαναφερθείσα διαδικασία πραγματοποιείται συνολικά 15 φορές.



Σχήμα 6.1.3.1: Σχηματική απεικόνιση της κατασκευαστικής εξέλιξης του δείγματος.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.2.1, ένα μέρος του υποστρώματος  $Au/SiO_2/Si$  δεν επικαλύπτεται από νανοσωματίδια  $ZnO$  μετά την ολοκλήρωση της περιστροφής. Η περιοχή αυτή συγκροτεί το κάτω ηλεκτρόδιο της διάταξης. Σαφώς κατά τη διαδικασία του *spin coating* το διάλυμα νανοσωματιδίων εκτείνεται σε όλο το εύρος του υποστρώματος, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την προσθήκη ρητίνης στην εν λόγω περιοχή πριν από τη διαδικασία της επικάλυψης. Μετά την ολοκλήρωση της, η ρητίνη αφαιρείται προσεκτικά από το υπόστρωμα με ακετόνη.

#### 6.1.4 Ολοκλήρωση δομής MSM



Σχήμα 6.1.4.1: Σχηματική απεικόνιση διαδοχικών σταδίων κατασκευής δειγμάτων της δομής  $\text{Zn}/\text{ZnO}/\text{NPs}/\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

## 6.2 Δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός της διάταξης

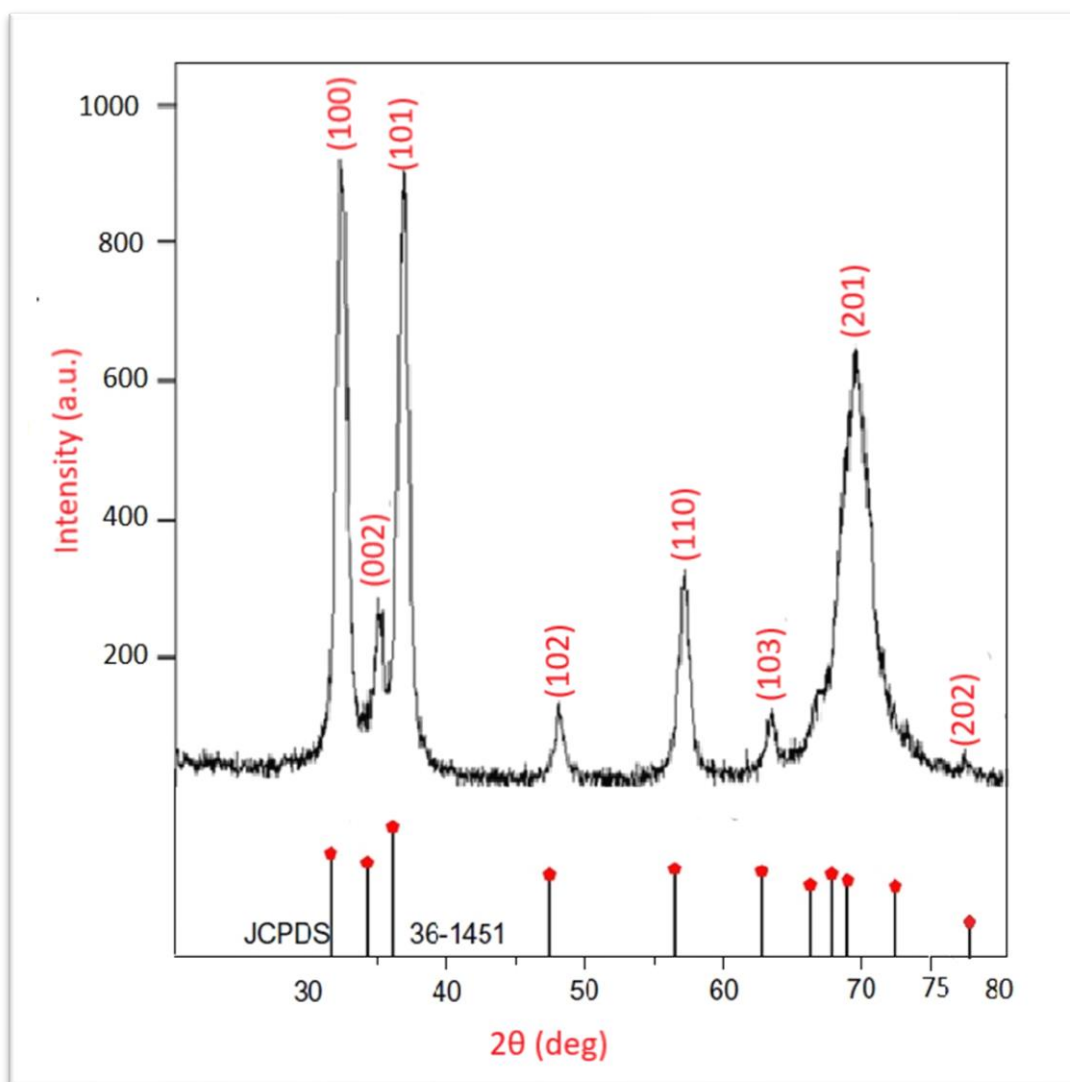
Στο δεύτερο μέρος αυτού του κεφαλαίου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα *Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO<sub>2</sub>/Si*, όπως αυτά παρασκευάστηκαν με τη μεθοδολογία που προαναφέρθηκε στο πρώτο μισό του κεφαλαίου. Πιο συγκεκριμένα, παρατίθενται μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X, φωτο-φωταύγειας, εικόνες εγκάρσιας διατομής των δειγμάτων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και εικόνες των νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης.

### 6.2.1 Φάσμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X, χρησιμοποιήθηκε για το προσδιορισμό της δομής στην οποία έχουν κρυσταλλωθεί τα νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου του διαλύματος *N44*. Για την ταυτοποίηση του εξαγόμενου φάσματος, χρησιμοποιήθηκε ένα πρότυπο φάσμα *XRD* οξειδίου του ψευδαργύρου στη δομή του βουρτσίτη. Το φάσμα αντιστοιχεί στην καρτέλα 36 – 14531 του Διεθνούς Κέντρου Δεδομένων Περίθλασης (*International Centre for Diffraction Data, ICDD*). Για την εξαγωγή του χρησιμοποιήθηκε μονοχρωματική ακτινοβολία χαλκού-*Kα1* (*Cu-Kα1*, μετάβαση  $L_{III} \rightarrow K$ ) με μήκος κύματος  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$  και σταθερές πλέγματος  $c = 5.206 \text{ \AA}$ ,  $a = 3.249 \text{ \AA}$ . Το περιθλασίμετρο ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή του φάσματος που απεικονίζεται στο σχήμα 6.2.1.1 είναι το *Siemens D5000*.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>d (Å)</b>
1	0	0	2.8143
0	0	2	2.6033
1	0	1	2.4759
1	0	2	1.9111
1	1	0	1.6247
1	0	3	1.4771
1	1	2	1.3781
2	0	1	1.3582
2	0	2	1.2380

Πίνακας 6.2.1.1: Πρότυπος πίνακας δεικτών *Miller* των κρυσταλλογραφικών επιπέδων οξειδίου του ψευδαργύρου στη δομή του βουρτσίτη και αποστάσεις ατομικών επιπέδων όπως αυτές προκύπτουν από το πρότυπο φάσμα *XRD* εφαρμόζοντας το νόμο του *Bragg*.



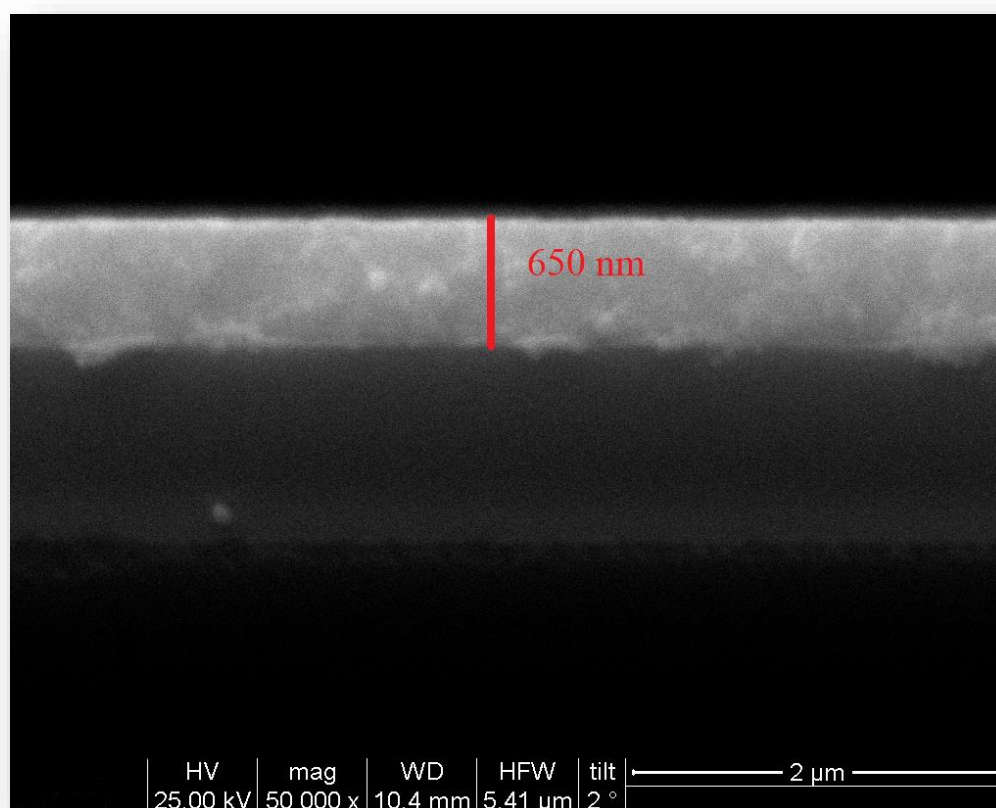
Σχήμα 6.2.1.1: Απεικόνιση (α) Προτύπου φάσματος *XRD* οξειδίου του ψευδαργύρου στη δομή του βουρτσίτη και (β) φάσματος *XRD* νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου του διαλύματος *N44*.

Βάσει του προτύπου φάσματος ταυτοποιήθηκαν όλες οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα του διαλύματος *N44*, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα νανοσωματίδια του ψευδαργύρου έχουν κρυσταλλωθεί στη δομή του βουρτσίτη. Ωστόσο, η αναλογία των κορυφών μεταξύ των δύο φασμάτων διαφέρει. Η πρώτη κορυφή του φάσματος που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (100), εμφανίζεται σε μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με την τρίτη κορυφή που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (101), ενώ στο πρότυπο φάσμα ισχύει το αντίθετο.



## 6.2.2 Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης

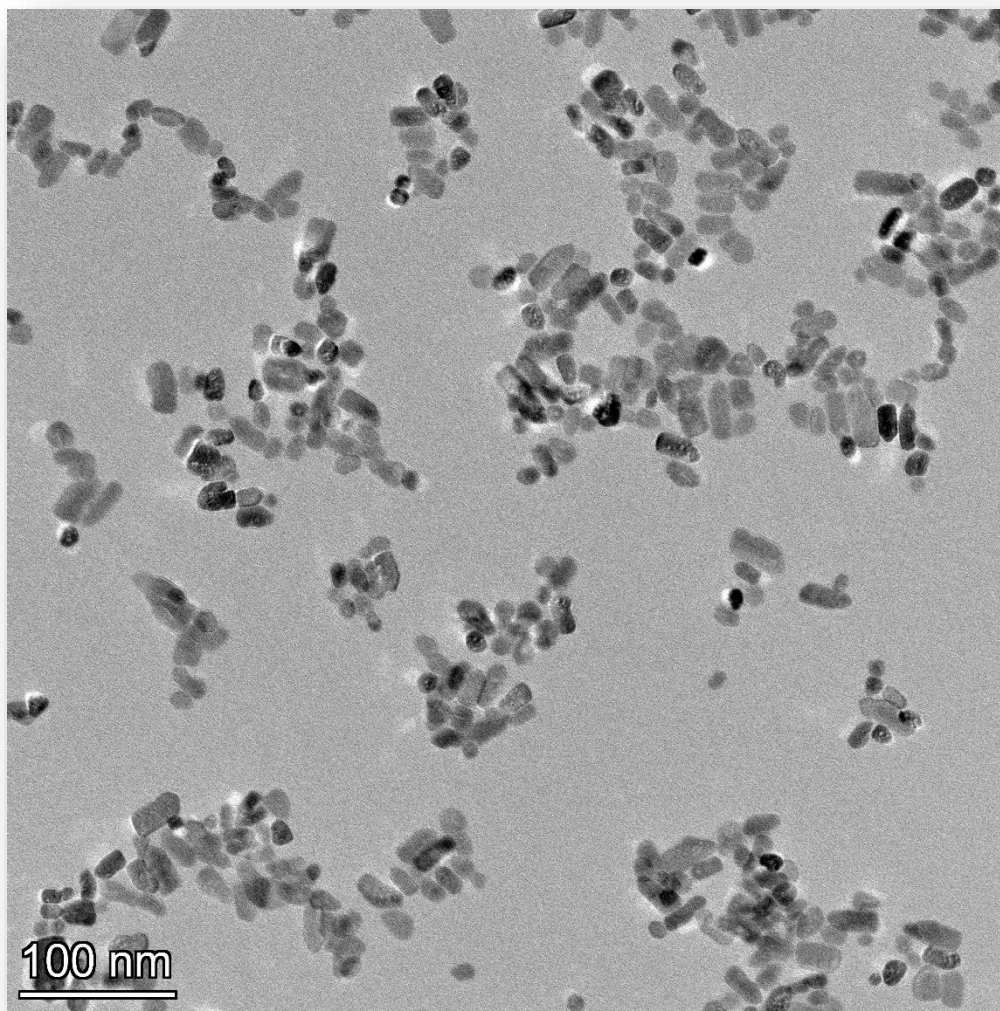
Η παραπάνω εικόνα εξήχθη με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης με το πέρας της διεξαγωγής του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού (εκτενής αναφορά σε επόμενο κεφάλαιο). Συνυπολογίζοντας το στρώμα του κάτω ηλεκτροδίου χρυσού, προκύπτει ότι το πάχος του ενεργού οξειδίου του ψευδαργύρου είναι περίπου  $600\text{ nm}$ . Το *SEM* που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των εικόνων είναι το μοντέλο *Inspect* της εταιρίας *FEI* με διακριτική ικανότητα  $3.5\text{ nm}$  και εύρος επιτάχυνσης ηλεκτρονικής δέσμης  $2 - 30\text{ kV}$ .



Σχήμα 6.2.3.1: Εγκάρσια απεικόνιση του δείγματος  $Au/Zn/ZnO/Au/SiO_2/Si$  σε μεγέθυνση 20000x

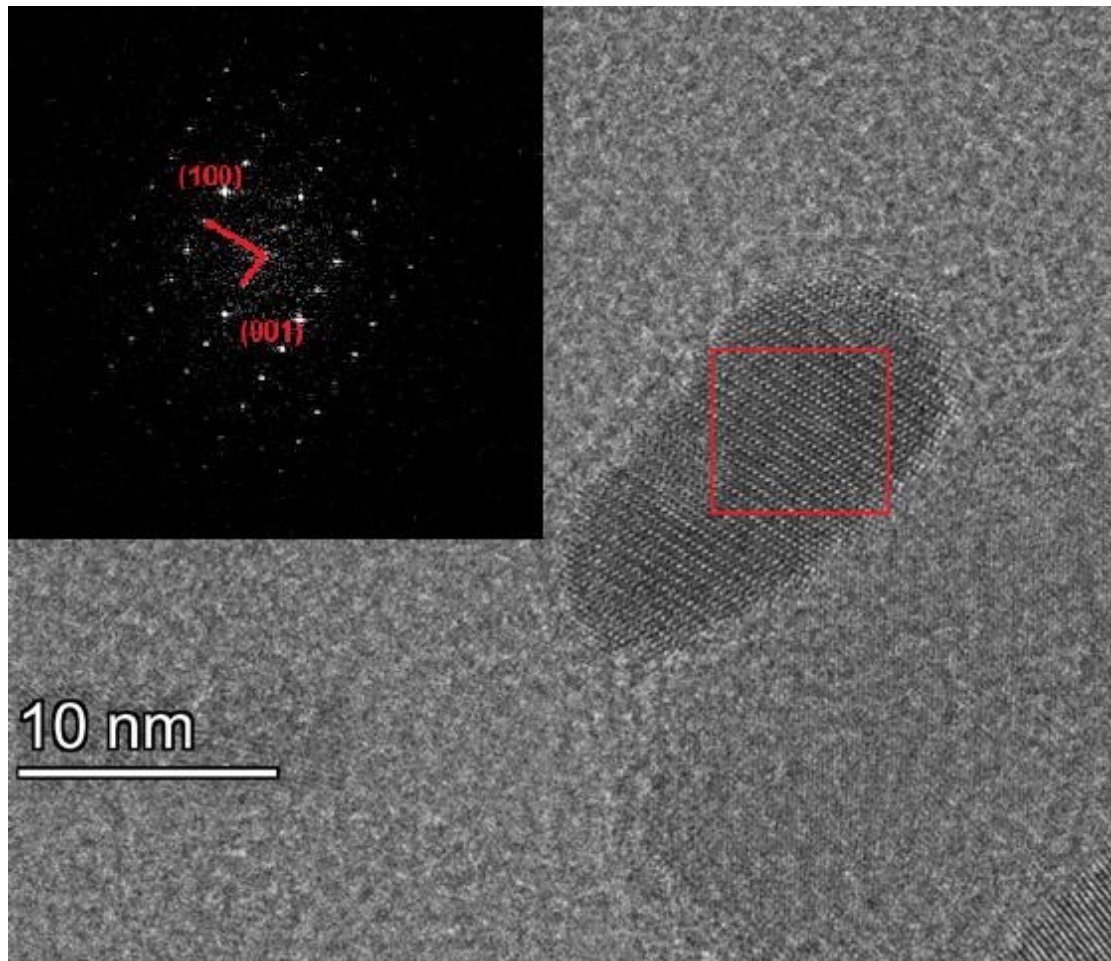
### 6.2.3 Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης

Μερικές σταγόνες του διαλύματος νανοσωματιδίων *N44* τοποθετήθηκαν με τη χρήση πιπέτας σε κατάλληλο πλέγμα-βάση με σκοπό να παρατηρηθούν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης και να προσδιοριστεί το μέγεθος αλλά και το σχήμα τους. Από τις εικόνες που ακολουθούν φαίνεται ότι τα νανοσωματίδια έχουν ελλειψοειδές σχήμα με μέσο μέγεθος περίπου τα  $15\text{ nm}$ . Κάθε νανοσωματίδιο έχει τυχαίο προσανατολισμό σε σχέση με τα υπόλοιπα, γεγονός που μεταφράζεται στις εξαγόμενες εικόνες *TEM* σε διαφορετικές αποχρώσεις του γκρι. Αυτό δίνει τη δυνατότητα στο χρήστη να επεξεργαστεί την εικόνα αν παρατηρήσει ότι κάποιο από τα νανοσωματίδια βρίσκεται σε ευνοϊκή θέση που επιτρέπει τον προσδιορισμό των ατομικών του επίπεδων μέσω του υπολογισμού της μεταξύ τους απόστασης  $d$  (σχήμα 6.2.3.2). Το μοντέλο ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης που χρησιμοποιήθηκε για τη παρατήρηση και χαρακτηρισμό των *ZnO NPs* είναι το *Talos F200i* της εταιρίας *Thermo Fisher Scientific*.



Σχήμα 6.2.3.1: Εικόνα φωτεινού πεδίου στην οποία εκτιμάται το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων *ZnO* περίπου  $10 - 15\text{ nm}$ .

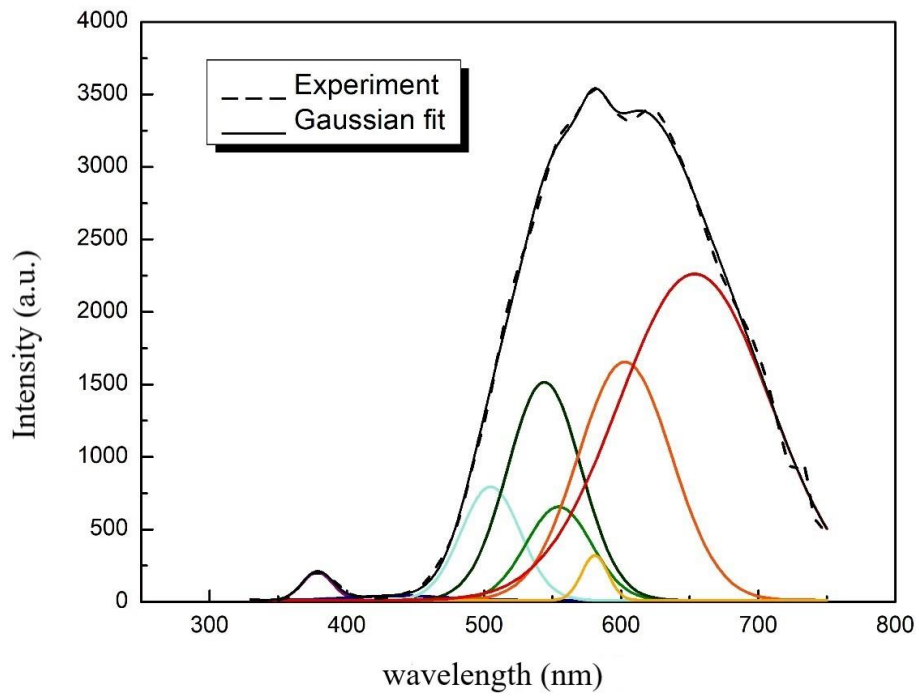
Τα αποτελέσματα των εικόνων που εξήχθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης είναι σε απόλυτη συμφωνία με εκείνα του φάσματος *XRD*. Πιο συγκεκριμένα ταυτοποιήθηκαν τα ατομικά επίπεδα (100) και (001), των οποίων οι κορυφές παρατηρούνται και στο εξαγόμενο φάσμα περίθλασης. Η ταυτοποίηση τους έγινε μέσω του υπολογισμού των αποστάσεων  $d_{100} = 2.81 \text{ \AA}$  και  $d_{001} = 1.3 \text{ \AA}$ , οι οποίες σύμφωνα με τα δεδομένα του πρότυπου πίνακα 6.2.1.1, αντιστοιχούν στα συγκεκριμένα επίπεδα.



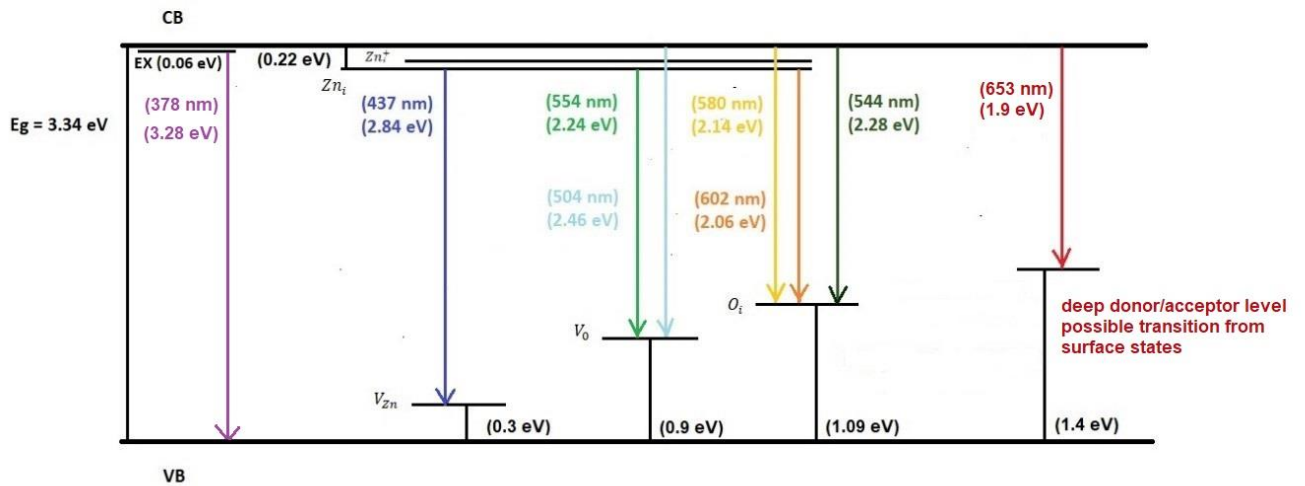
Σχήμα 6.2.3.2: Προσδιορισμός ατομικών επιπέδων (100) και (001) σε εικόνα υψηλής ανάλυσης μέσω γρήγορου μετασχηματισμού *Fourier* (*Fast Fourier Transform*, *FFT*).

#### 6.2.4 Φάσμα εκπομπής φωτο-φωταύγειας

Σύμφωνα με τον *Shalish*<sup>[3]</sup>, το μέγεθος ενός νανοδομημένου υλικού, παίζει καθοριστικό ρόλο στο εξαγώμενο φάσμα φωτο-φωταύγειας. Ο ίδιος μελέτησε την επίδραση που έχει η ακτίνα και το μήκος στις επιφανειακές καταστάσεις νανοράβδων οξειδίου του ψευδαργύρου. Ως επιφανειακές καταστάσεις, ορίζονται οι ηλεκτρονικές καταστάσεις οι οποίες απαντώνται στην επιφάνεια των υλικών, εξαιτίας της ασυνέχειας που υπάρχει από τη μετάβαση του υλικού στο κενό. Οι καταστάσεις αυτές βρίσκονται μόνο στα επιφανειακά στρώματα του υλικού και η παρουσία τους είναι εντονότερη όσο μικρότερο είναι το μέγεθος της νανοδομής. Το φάσμα *PL*, του διαλύματος νανοσωματιδίων *N44* επιβεβαιώνει αυτή τη θεωρία του *Shalish*, ότι κάτω από ένα ορισμένο μέγεθος οι ιδιότητες της φωταύγειας κυριαρχούνται πλήρως από τις ιδιότητες της επιφάνειας. Στο φάσμα φωτο-φωταύγειας του σχήματος 6.2.4.1 που ακολουθεί, διακρίνονται δύο περιοχές εκπομπής. Η μία είναι πολύ μικρής έντασης και εκτείνεται γύρω από τα 390 nm και η δεύτερη είναι πολύ μεγαλύτερης έντασης και εκτείνεται στα μήκη κύματος του ορατού. Για την προσαρμογή της καμπύλης κανονικής κατανομής στην πειραματική καμπύλη επιλέχθηκαν συνολικά επτά διαφορετικές κορυφές που πάρθηκαν από τη βιβλιογραφία<sup>[1,2]</sup> ως χαρακτηριστικές ενεργειακές μεταπτώσεις ατελειών εντός του χάσματος του *ZnO* στα μήκη κύματος του ορατού 437, 504, 544, 554, 580, 602 και 653 nm. Η κορυφή στο υπεριώδες οφείλεται σε μεταπτώσεις ηλεκτρονίων από τα εξιτονικά επίπεδα στη ζώνης σθένους. Οι έξι από τις επτά κορυφές αποδόθηκαν σε μεταπτώσεις από ενεργειακές καταστάσεις εγγενών ατελειών εντός του χάσματος του ημιαγωγού, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 6.2.4.2. Η τελευταία κορυφή που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 653 nm και ενέργεια 1.9 eV είναι εκείνη που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ένταση και άρα τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο φάσμα. Η παρουσία κορυφής στο έντονο κόκκινο δεν είναι σύνηθες φαινόμενο στη βιβλιογραφία για νανοσωματίδια *ZnO*. Ωστόσο, τα φάσματα στα οποία παρατηρείται η συγκεκριμένη κορυφή<sup>[2]</sup>, αποδίδεται σε επιφανειακές καταστάσεις, όπως είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου ή ακόμη και σε μόρια που είναι προσδεδεμένα στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, όπως τα υδροξύλια. Η προσκόλληση μορίων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων *ZnO* είναι ένα φαινόμενο που εξαρτάται ισχυρά από το τρόπο παρασκευής τους. Το μοντέλο του φασματοφωτομέτρου που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή του φάσματος που απεικονίζεται στο σχήμα 6.2.4.1 είναι το *iHR320* της εταιρείας *HORIBA-JOBIN 32 YVON*.



Σχήμα 6.2.4.1: Φάσμα φωτο-φωταύγειας διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO.



Σχήμα 6.2.4.2: Προτεινόμενες ενεργειακές μεταπτώσεις.

## Βιβλιογραφία

1. L. K. Jangir, Y. Kumari, A. Kumar, M. Kumar, K. Awasthi, Investigation of luminescence and structural properties of ZnO nanoparticles, synthesized with different precursors. *Materials Chemistry Frontiers*. **1**, 1413–1421 (2017).
2. S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson, One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 470 (2012).
3. I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti, Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires. *Phys. Rev. B Condens. Matter*. **69**, 245401 (2004).

## Κεφάλαιο 7-Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών μεταβλητής αντίστασης με βάση το οξειδίο του ψευδαργύρου

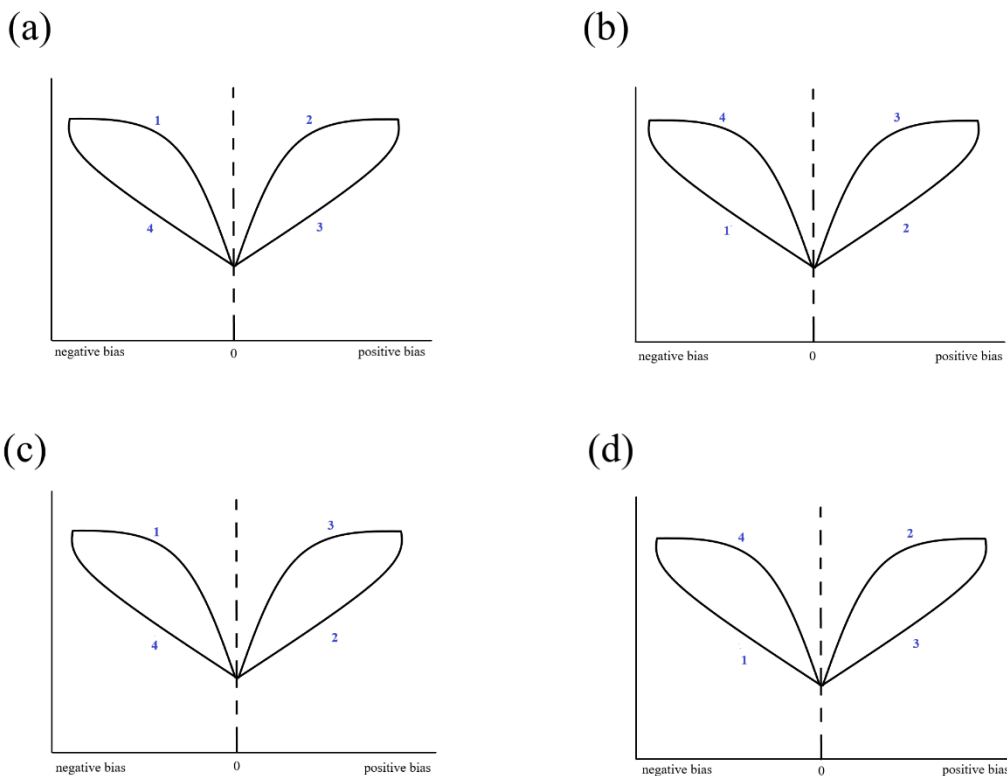
---

### 7.1 Εισαγωγή

Έχει γίνει σαφές ήδη από το δεύτερο κεφάλαιο ότι οι συσκευές *ReRAM*, χωρίζονται σε δύο ευρύτερες κατηγορίες με βάση το τρόπο που μεταβάλλεται η αντίσταση τους σε σχέση με την εφαρμοζόμενη πολικότητα της τάσης. Στο σχήμα 7.1.1 που ακολουθεί απεικονίζονται τέσσερις διαφορετικές σχηματικές αναπαραστάσεις καμπυλών ρεύματος-τάσης, που απαντώνται σε διατάξεις μεταβαλλόμενης αντίστασης. Η πορεία σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε στη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι *negative bias*  $\rightarrow 0 \rightarrow$  *positive bias*  $\rightarrow 0 \rightarrow$  *negative bias*, γι αυτό και η πορεία των θεωρητικών καμπυλών του σχήματος 7.1.1 έχει την αντίστοιχη αρίθμηση.

Οι καμπύλες (a) και (b) του σχήματος 7.1.1, αποτελούν τυπικά παραδείγματα διπολικής ενάλλαξης με τη διαφορά ότι η πρώτη ξεκινάει στην κατάσταση *LRS*, ενώ η δεύτερη ξεκινάει στην κατάσταση *HRS*. Η καμπύλη (a) παραμένει στην κατάσταση *LRS* μέχρι την τιμή της μέγιστης θετικής εφαρμοζόμενης τάσης, στην οποία και πραγματοποιείται η μετάβαση στην κατάσταση *HRS*. Η καμπύλη (b) παραμένει στην κατάσταση *HRS* μέχρι την τιμή της μέγιστης θετικής εφαρμοζόμενης τάσης, στην οποία και πραγματοποιείται η μετάβαση στην κατάσταση *LRS*. Συνεπώς, η διαφορά των δύο καμπυλών έγκειται στο ότι η μία ξεκίνησε βρισκόμενη στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης ενώ η άλλη ξεκίνησε στην κατάσταση υψηλής αντίστασης. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις, αν η πολικότητα της εφαρμοζόμενης τάσης δεν άλλαζε η διάταξη θα παρέμενε στην αρχική της κατάσταση, γεγονός που δίνει στις καμπύλες το χαρακτηρισμό *bipolar*.

Οι καμπύλες (c) και (d) του σχήματος 7.1.1, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς ο χαρακτηρισμός τους ως διπολικές ή μονοπολικές είναι αμφιλεγόμενος. Ξεκινώντας από τη πρώτη καμπύλη στα αριστερά, η διάταξη βρίσκεται αρχικά στην κατάσταση *LRS* και μεταβαίνει στην κατάσταση *HRS* με το μηδενισμό της τάσης. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στη δεύτερη καμπύλη δεξιά στην οποία η διάταξη βρίσκεται αρχικά στην κατάσταση *HRS* και η μετάβαση στην κατάσταση *LRS* πραγματοποιείται επίσης με το μηδενισμό της τάσης. Καταχρηστικά οι δύο καμπύλες θα μπορούσαν να θεωρηθεί ότι έχουν διπολικό χαρακτήρα δεδομένου ότι διαδικασία του *RESET* για τη πρώτη και η διαδικασία του *SET* για τη δεύτερη δεν πραγματοποιείται στην ίδια πολικότητα με τη διαδικασία του *SET* για τη πρώτη και τη διαδικασία του *RESET* για τη δεύτερη. Ωστόσο, αν η σάρωση ακολουθούσε τη πορεία *negative bias*  $\rightarrow 0 \rightarrow$  *negative bias*, στη πρώτη περίπτωση η διάταξη θα μετέβαινε από την κατάσταση *SET* στην κατάσταση *RESET* και το αντίθετο με την ολοκλήρωση κάθε κύκλου σάρωσης, γεγονός που ισχύει και για τη δεύτερη περίπτωση. Ανεξαρτήτως της ακολουθούμενης πορείας στον δεξι κλαδο, μετά το πέρας του η διάταξη στις καμπύλες (a) και (c) περιέρχεται σε κατάσταση υψηλότερης αντίστασης απ' αυτή που είχε κατά την αρχική αρνητική σάρωση. Το αντίστροφο ισχύει γιατί καμπύλες (b) και (d). Συνεπώς, υπό αυτό το πρίσμα οι δύο καμπύλες μπορεί να θεωρηθεί ότι έχουν μονοπολικό χαρακτήρα, όπως και οι δύο πρώτες. Στη βιβλιογραφία, ωστόσο η συγκεκριμένη συμπεριφορά αναφέρεται από τον *Guangyu Wang*<sup>[1]</sup> ως ασυνήθης διπολική (*abnormal bipolar*), με συνήθη διπολική συμπεριφορά να χαρακτηρίζονται οι καμπύλες (a) και (b) του σχήματος 7.1.1. Αυτό που διαφοροποιεί τις δυο αυτές αποκρίσεις είναι ο τρόπος με τον οποίο μεταβαίνει από κατάσταση υψηλής αντίστασης σε χαμηλής και αντιστρόφως.



Σχήμα 7.1.1: Σχηματική απεικόνιση καμπύλων I-V με κύκλο σάρωσης *negative bias* → 0 → *positive bias* → 0 → *negative bias*.

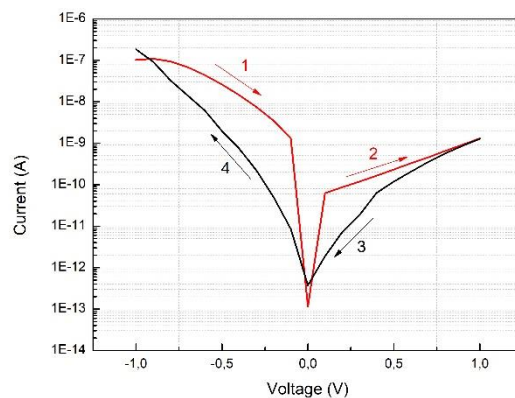
Η παρουσία ατελειών σε ένα νανοδομημένο κρύσταλλο οξειδίου του ψευδαργύρου είναι αρκετά ισχυρή, με αποτέλεσμα η αγωγιμότητα του να εξαρτάται ισχυρά από αυτές. Οι ενδογενείς ατέλειες δρουν ως παγίδες φορέων φορτίου, είτε οι φορείς είναι τα ηλεκτρόνια είτε οι οπές ανάλογα με τη φύση τους ως δότες ή αποδέκτες. Στο σχήμα 7.1.3 που ακολουθεί γίνεται μία προσέγγιση μέσω της οποίας οι τέσσερις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης του σχήματος 7.1.1 να ερμηνευτούν μέσω ενός μηχανισμού παγίδευσης και αποπαγίδευσης φορέων φορτίου. Κατά την εφαρμογή τάσης στα άκρα των ηλεκτροδίων της διάταξης, η ροή του ρεύματος ελέγχεται από την παρουσία των ακόλουθων πέντε διαφορετικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό του ημιαγωγικού υποστρώματος:

1. Ολίσθηση φορέων φορτίου από και προς τα ηλεκτρόδια της διάταξης (↷).
2. Παγίδευση φορέων φορτίου από ενδογενείς παγίδες του ημιαγωγού (↶).
3. Μεταπήδηση φορέων φορτίου από παγίδα σε παγίδα (↷).
4. Αποπαγίδευση φορέων φορτίου από ενδογενείς παγίδες του ημιαγωγού (↷).

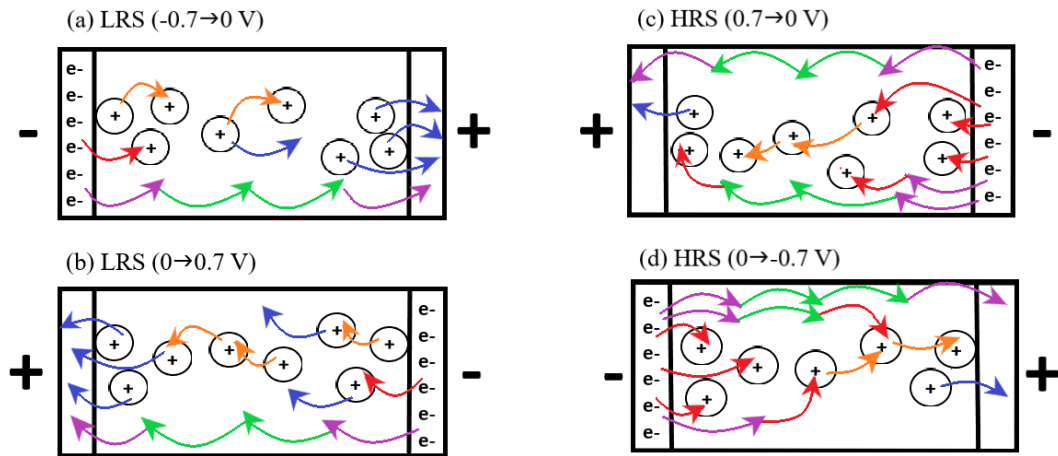


5. Ολίσθηση φορέων φορτίου μέσω του ημιαγωγού απουσία δέσμησης αυτών από παγίδες (↻).

Θα πρέπει να σημειωθεί πως τα παραπάνω πέντε φαινόμενα συνυπάρχουν παρουσία εξωτερικού εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Ωστόσο, υπό συγκεκριμένες συνθήκες ρεύματος, τάσης αλλά και δομής της διάταξης εννοείται ένα φαινόμενο έναντι των υπολοίπων, γεγονός που καθορίζει την κατεύθυνση και τη μορφολογία των εξαγόμενων καμπυλών ρεύματος-τάσης του σχήματος 7.1.1. Η πειραματική καμπύλη του σχήματος 7.1.2, για παράδειγμα, ξεκινάει από την κατάσταση χαμηλής αντίστασης στην οποία και παραμένει μέχρι την τιμή της μέγιστης θετικής εφαρμοζόμενης τάσης. Αυτό σημαίνει, ότι το φαινόμενο που κυριαρχεί και καθορίζει τη ροή του ρεύματος είναι η αποπαγίδευση. Ο ρυθμός με τον οποίο παγιδεύονται τα ηλεκτρονία είναι πολύ μικρότερος από τον ρυθμό με το οποίο αποπαγιδεύονται, με αποτέλεσμα περισσότερα ηλεκτρονία να ολισθαίνουν από το άκρο του ενός ηλεκτροδίου στο άλλο. Το ακριβώς αντίθετο φαινόμενο παρατηρείται, καθώς η διάταξη μεταβαίνει από την κατάσταση χαμηλής αντίστασης στην κατάσταση υψηλής αντίστασης όπου και παραμένει μέχρι την ολοκλήρωση του κύκλου σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα, όσο η διάταξη βρίσκεται στην κατάσταση υψηλής αντίστασης, ο ρυθμός αποπαγίδευσης ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρότερος από το ρυθμό παγίδευσης ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να ολισθαίνουν λιγότεροι φορείς φορτίου από το ένα άκρο της διάταξης στο άλλο. Ουσιαστικά, θα μπορούσε κανείς να πει ότι η κατάσταση *LRS* περιγράφεται με όρους αποπαγίδευσης φορέων φορτίου, ενώ η κατάσταση *HRS* με όρους παγίδευσης φορέων φορτίου, ερμηνεύοντας έτσι όλες τις δυνατές μορφολογίες καμπυλών ρεύματος-τάσης που απεικονίζονται στο σχήμα 7.1.1.



Σχήμα 7.1.2: Πειραματική καμπύλη I-V από τη διάταξη με δομή *Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO<sub>2</sub>/Si*.



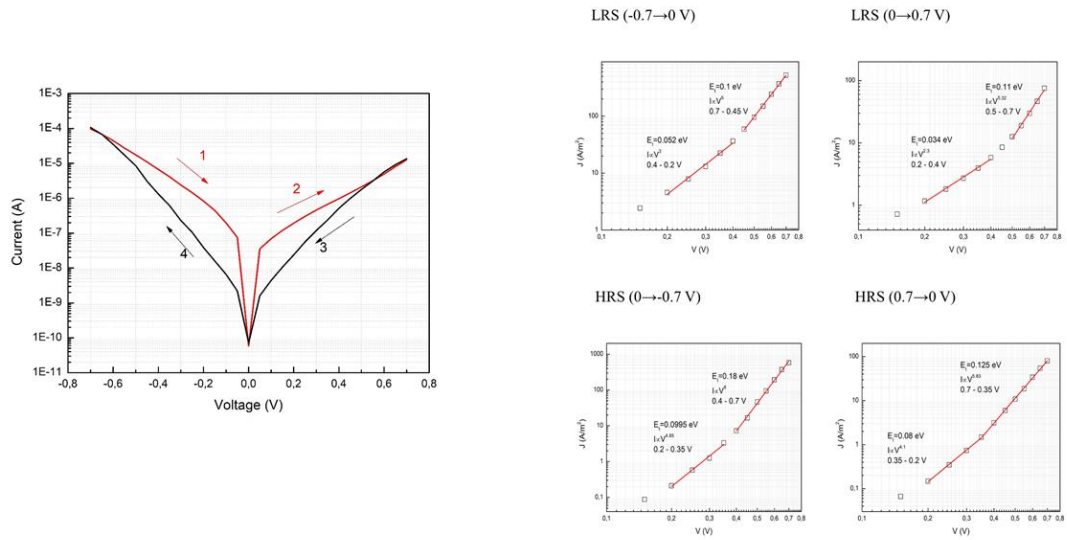
Σχήμα 7.1.3: Σχηματική αναπαράσταση των φαινομένων παγίδευσης και αποπαγίδευσης ηλεκτρονίων ως αιτία για το φαινόμενο εναλλαγής αντίστασης της πειραματικής καμπύλης του σχήματος 7.1.1.

## 7.2 Προσαρμογή μηχανισμών αγωγιμότητας

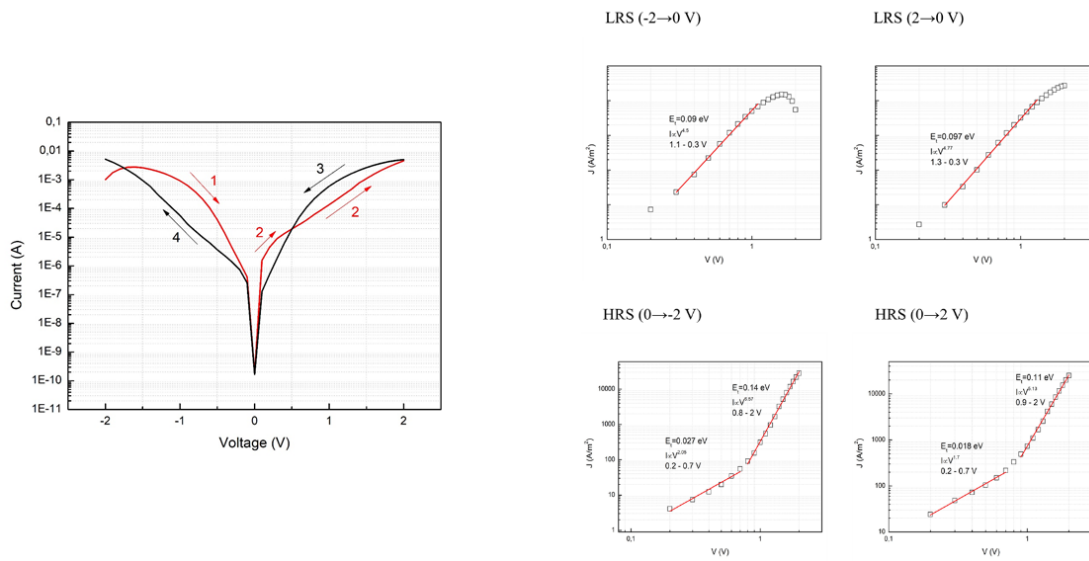
Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στους μηχανισμούς αγωγιμότητας που απαντώνται στις ημιαγώγιμες νανοδομές, επιβεβαιώνουν την παραπάνω εκδοχή, προσθέτοντας περαιτέρω πληροφορίες ως προς τη φύση των παγίδων του  $ZnO$ . Ακολουθώς παρατίθενται τα αποτελέσματα τριών καμπυλών I-V κάθε μία από τις οποίες βρίσκεται σε διαφορετικό εύρος τάσης. Ο μηχανισμός που κυριαρχεί στη ροή του ρεύματος για εύρος τάσεων από 0 έως και 2 V είναι ο SCLC για τις δύο καταστάσεις αντίστασης (LRS και HRS). Για τιμές τάσεων από 3 V και πάνω, φαίνεται να συνειπάρχουν δύο μηχανισμοί στην ίδια καμπύλη I-V, με το δεύτερο μηχανισμό να είναι ο TAT και η συνεισφορά του να αφορά αποκλειστικά τις καταστάσεις χαμηλής αντίστασης τόσο για αρνητική όσο και για θετική πολικότητα εφαρμοζόμενης τάσης. Και οι δύο μηχανισμοί που προαναφέρθηκαν ανήκουν στην κατηγορία εγγενών μηχανισμών του ημιαγωγού και αναφέρονται στην ύπαρξη ενεργειακών καταστάσεων παγίδων εντός του χάσματος του ημιαγωγού.

Στο μηχανισμό αγωγιμότητας SCLC<sup>[2]</sup>, διακρίνονται 4 περιοχές σε κάθε μία από τις οποίες η πυκνότητα ρεύματος έχει διαφορετική εκθετική εξάρτηση από την εφαρμοζόμενη τάση. Σε χαμηλές τάσεις, το φορτίο που εγχέεται δεν πλεονάζει του ενδογένους φορτίου του ημιαγωγού και η εξάρτηση του ρεύματος από την τάση είναι γραμμική. Όσο η τάση αυξάνεται, η ζώνη Fermi του ημιαγωγού μετατοπίζεται προς τη ζώνη αγωγιμότητας γεμίζοντας έτσι τυχόν παγίδες των οποίων η ενεργειακή στάθμη βρίσκεται πάνω από το επίπεδο της ενέργειας Fermi στο ενεργειακό χάσμα, καθιστώντας αυτές μη διαθέσιμες πλέον για την παγίδευση ηλεκτρονίων. Σε αυτή την ενδιάμεση κατάσταση που οι παγίδες είναι μερικώς κατειλημμένες, η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από την εφαρμοζόμενη τάση δεν είναι ωμική αλλά της μορφής  $J \propto V^{1\sim 2}$ . Η πυκνότητα ρεύματος εξαρτάται ισχυρά από ένα παράγοντα  $\theta$ , ο οποίος υπό ένα απλοποιημένο πρίσμα εκφράζει το λόγο μεταξύ της συγκέντρωσης των ελεύθερων και ολικών φορέων φορτίου εντός του ημιαγωγού. Η ολική πλήρωση των παγίδων σηματοδοτείται από απότομη αύξηση του ρεύματος, καθώς δεν υπάρχουν διαθέσιμες παγίδες για περαιτέρω δέσμευση εγχόμενων φορέων. Συνεπώς, όσα ηλεκτρόνια εγχέονται από το ηλεκτρόδιο στον

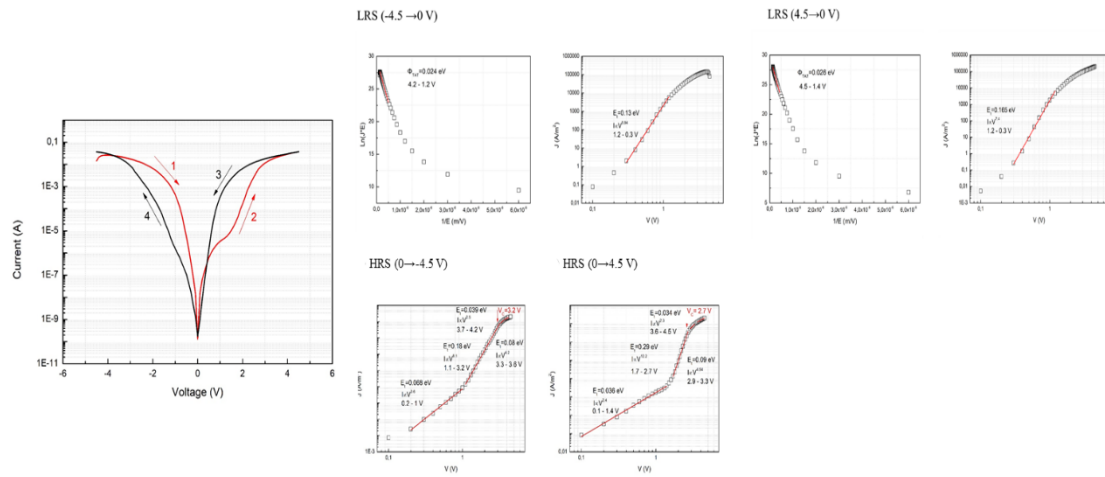
ημιαγωγό ολισθαίνουν στο άλλο άκρο της διάταξης απουσία δέσμευσης αυτών από παγίδες. Σε αυτό το σημείο της καμπύλης, η εξάρτηση του ρεύματος από την εφαρμοζόμενη τάση ακολουθεί τη μορφή  $J \propto V^{2 \sim 100}$ . Στην κρίσιμη τιμή τάσης  $V_c$  όλες οι παγίδες είναι κατειλημμένες και ο παράγοντας  $\theta$  είναι ίσος με τη μονάδα. Από αυτό το σημείο και έπειτα το σύστημα βρίσκεται στην τελική περιοχή *SCLC* ολικής παθητικοποίησης παγίδων, η οποία ακολουθεί το νόμο *Child*,  $J \propto V^2$ . Η τιμή της τάσης  $V_c$  μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη συγκέντρωση των παγίδων  $H_t$ , καθώς οι δύο ποσότητες σχετίζονται μέσω της εξίσωσης 4.2.2. **8** που αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4 της θεωρίας. Είναι σημαντικό να γίνει κατανοητό πως δεν χρειάζεται στις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V να εμφανίζονται και οι 4 περιοχές που προαναφέρθηκαν για να θεωρηθεί ότι κυρίαρχος μηχανισμός στην αγωγιμότητα της διάταξης είναι ο *SCLC*. Οι καμπύλες που απεικονίζονται στα σχήματα 7.2.1 και 7.2.2 επιβεβαιώνουν αυτό το γεγονός. Η μέγιστη εφαρμοζόμενη τάση ενός πλήρους κύκλου σάρωσης δεν επαρκεί ώστε το σύστημα να φτάσει στην περιοχή ολικής παθητικοποίησης παγίδων. Συνεπώς, ο προσδιορισμός της τάσης  $V_c$  και κατ' επέκταση της πυκνότητας παγίδων  $H_t$  δεν είναι εφικτός από τη προσαρμογή του μηχανισμού αγωγιμότητας *SCLC* στις καμπύλες των σχημάτων 7.2.1 και 7.2.2. Ωστόσο, μια ποσότητα που μπορεί να προσδιοριστεί είναι η ενεργεία των παγίδων  $E_t$ , η τιμή της οποίας μπορεί να δώσει και μία εκτίμηση ως προς το βάθος των παγίδων εντός του ενεργειακού χάσματος του *ZnO*. Γενικά, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του εκθέτη στην εξάρτηση του ρεύματος από την εφαρμοζόμενη τάση τόσο πιο βαθιά στο χάσμα εκτείνονται τα ενεργειακά επίπεδα των παγίδων. Οι τιμές των ενεργειών για το μηχανισμό *SCLC*, λαμβάνοντας υπόψιν και τα αποτελέσματα της καμπύλης του σχήματος 7.2.3, κυμαίνονται από 0.025 έως 0.3 eV με τις μεγαλύτερες ενέργειες να εντοπίζονται στις καταστάσεις υψηλής αντίστασης. Η κύρια διαφορά της χαρακτηριστικής καμπύλης του σχήματος 7.2.3. συγκριτικά με τις καμπύλες των σχημάτων 7.2.1 και 7.2.2 είναι η συνεισφορά του μηχανισμού *TAT* στις καταστάσεις χαμηλής αντίστασης για μεγάλες τιμές τάσεων. Ωστόσο, αυτή η διαφορά σχετίζεται άμεσα με το γεγονός ότι η περιοχή που ακολουθεί το νόμο *Child* απουσιάζει από τα σχήματα 7.2.1 και 7.2.2. και εμφανίζεται μόνο στην καμπύλη του σχήματος 7.2.3, σηματοδοτώντας την ολική πλήρωση των παγίδων. Υπενθυμίζεται πως ο μηχανισμός αγωγιμότητας *TAT*, είναι ένας μηχανισμός δύο σταδίων που σε πρώτο στάδιο το ηλεκτρονίο δεσμεύεται από κάποια διαθέσιμη παγίδα και σε δεύτερο στάδιο μεταβαίνει στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού μέσω φαινομένου σήραγγος. Οι τιμές των ενεργειών για το μηχανισμό *TAT*, δεν παρουσιάζουν διακύμανση και είναι περίπου 25 meV. Αν γίνει η υπόθεση ότι η αγωγιμότητα που προέρχεται από το μηχανισμό *SCLC* προκύπτει από τη συνεισφορά παγίδων διαφορετικού είδους δεδομένης της μεγάλης διακύμανσης στις τιμές των ενεργειών, θα πρέπει να θεωρηθεί ότι η αγωγιμότητα του μηχανισμού *TAT* προέρχεται από τη συνεισφορά ενός είδους παγίδων μόνο. Στο σχήμα 7.2.3 είναι σημειώμενο με κόκκινο βέλος το σημείο που εντοπίζεται η τάση  $V_c$  για τις δύο καταστάσεις *LRS*. Η πυκνότητα των παγίδων υπολογιστήκε  $H_t = 7.87 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  για  $V_c = 3.2 \text{ V}$  και  $H_t = 6.64 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  για  $V_c = 2.7 \text{ V}$ , για αρνητική και θετική πολικότητα τάσης αντίστοιχα.



Σχήμα 7.2.1: Προσαρμογή μηχανισμού αγωγιμότητας SCLC σε πειραματική καμπύλη I-V από τη διάταξη με δομή Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO<sub>2</sub>/Si.



Σχήμα 7.2.2: Προσαρμογή μηχανισμού αγωγιμότητας SCLC σε πειραματική καμπύλη I-V από τη διάταξη με δομή Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO<sub>2</sub>/Si.



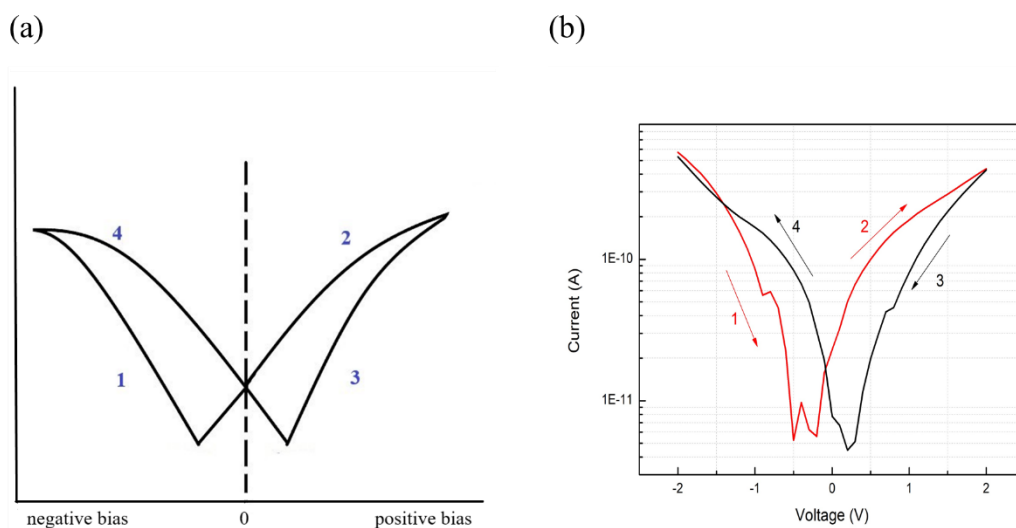
Σχήμα 7.2.3: Προσαρμογή μηχανισμών αγωγιμότητας *SCLC* και *TAT* σε πειραματική καμπύλη *I-V* από τη διάταξη με δομή *Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO<sub>2</sub>/Si*.

### 7.3 Φαινόμενα υστέρησης

Ένα φαινόμενο που παρατηρείται συχνά στις συσκευές *ReRAM* είναι εκείνο της πόλωσης. Στις καμπύλες ρεύματος-τάσης του σχήματος 7.3.1 που ακολουθεί παρατηρείται το εξής, στην περιοχή κοντά στο μηδέν όπου η τάση μειώνεται και στις δύο πολικότητες το ρεύμα αυξάνεται, έχοντας πρόσημο αντίθετο από εκείνο της εφαρμοζόμενης πολικότητας. Υπό την εφαρμογή τάσης αρνητικής πολικότητας θετικά φορτία, για παράδειγμα ιόντα συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου με το οξείδιο, ενώ παράλληλα στο γειωμένο ηλεκτρόδιο συσσωρεύονται αρνητικά φορτία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη πόλωση των ηλεκτροδίων της διάταξης και τη δημιουργία ενός εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου που αντιτίθεται στο εξωτερικά εφαρμοζόμενο. Όταν το πεδίο που δημιουργείται εξαιτίας της πόλωσης των ηλεκτροδίων ή ακόμα και επιμέρους κρυσταλλικών περιοχών στις οποίες έχουν πολωθεί φορτία χώρου (*ZnO NPs*) είναι ισχυρότερο, για κάποιο εύρος τάσεων, από το εξωτερικό πεδίο που εφαρμόζεται στη διάταξη, η ροή του ρεύματος ελέγχεται από την παρουσία του πρώτου, ενώ στην αντίθετη περίπτωση ελέγχεται από την παρουσία του δεύτερου. Η ηλεκτρική απόκριση της διάταξης αφορά το συνολικό ηλεκτρικό πεδίο  $E_{tot}$  από το οποίο διαρρέεται. Ωστόσο, το ολικό ηλεκτρικό πεδίο είναι άθροισμα τουλάχιστον δύο όρων, του εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου  $E_{ex}$  και του εσωτερικού πεδίου  $E_{in}$  που δημιουργείται από τη πόλωση των ηλεκτροδίων. Το ολικό ηλεκτρικό πεδίο  $E_{tot}$  θα έχει τιμή με πρόσημο αντίστοιχο του πεδίου που υπερिσχύει. Αυτό εξηγεί το λόγο για τον οποίο για θετική πολικότητα το ρεύμα έχει αρνητική τιμή και για αρνητική πολικότητα θετική τιμή. Και στις δύο περιπτώσεις για τις συγκεκριμένες περιοχές τάσεων, όπου η τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης μειώνεται και το ρεύμα αυξάνεται, κυρίαρχη συνεισφορά στο συνολικό ηλεκτρικό πεδίο  $E_{tot}$  έχει ο όρος που σχετίζεται με τη πόλωση του υλικού, δηλαδή ο  $E_{in}$ . Η πόλωση του ημιαγωγικού ή μονωτικού υλικού που χρησιμοποιείται για την κατασκευή *ReRAM* είναι ένα φαινόμενο μη επιθυμητό για τη λειτουργία της διάταξης ως μνήμη μεταβαλλόμενης αντίστασης.

Ωστόσο, η πόλωση δεν είναι η μόνη αιτία που μπορεί να εξηγήσει αυτό το φαινόμενο. Στη προηγούμενη ενότητα έχει γίνει εκτενής αναφορά για την έντονη παρουσία ατελειών στο κρύσταλλο του *ZnO* που δρουν ως παγίδες φορέων φορτίου (ηλεκτρονίων). Δεδομένου ότι η διάταξη ξεκινά βρισκόμενη στη κατάσταση *HRS*, φορείς φορτίου παγιδεύονται στη περιοχή

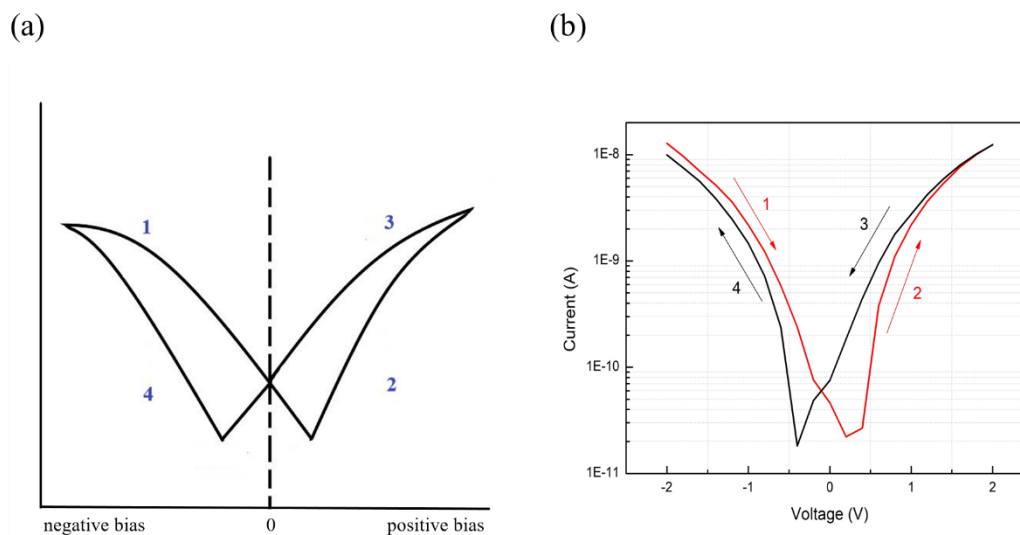
του γειωμένου ηλεκτροδίου της διάταξης, προκαλώντας βαθμίδα συγκέντρωσης, η οποία αντιτίθεται στο εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Από τη τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης όπου το ρεύμα αυξάνεται για μειούμενη τάση αρνητικής πολικότητας και μετά, έχουμε συνεχή αποπαγίδευση φορέων φορτίου (ηλεκτρονίων) με φορά αντίθετη του πεδίου που εφαρμόζεται. Μια καμπύλη ρεύματος-τάσης όπως αυτή του σχήματος 7.3.1 θα μπορούσε να θεωρηθεί μονοπολική δεδομένου ότι η διάταξη ξεκινάει από την κατάσταση *HRS* και μεταβαίνει στην κατάσταση *LRS*, ενώ ακόμη η πολικότητα της τάσης είναι αρνητική.



Σχήμα 7.3.1: (α) Σχηματική απεικόνιση καμπύλης I-V στην οποία παρουσιάζονται φαινόμενα πόλωσης, (b) αντίστοιχη πειραματική καμπύλη I-V από τη διάταξη με δομή *Au/Zn/ZnO NPs/Au/SiO<sub>2</sub>/Si*.

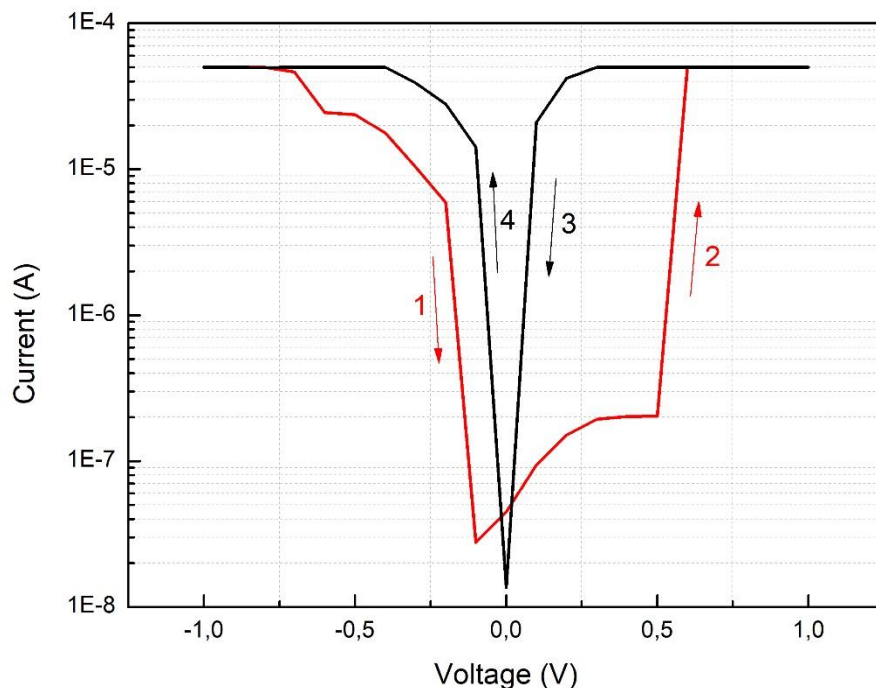
Ωστόσο, είναι πιθανό να παρουσιαστεί και το αντίθετο φαινόμενο, δηλαδή με αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης η τιμή του ρεύματος να μειώνεται για κάποιο εύρος τάσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτού του φαινομένου αποτελούν οι καμπύλες (a) και (b) του σχήματος 7.3.2 που ακολουθεί. Η σάρωση ξεκινά με τη διάταξη να βρίσκεται στη κατάσταση *LRS*. Συνεπώς, βάσει όσων έχουν ειπωθεί ως τώρα, το φαινόμενο που υπερिशχύει είναι αυτό της αποπαγίδευσης φορέων φορτίου (ηλεκτρονίων). Με την αλλαγή της πολικότητας η τιμή του ρεύματος παραμένει αρνητική για ένα συγκεκριμένο εύρος τάσεων. Ουσιαστικά σε αυτή τη περίπτωση, φορείς φορτίου παγιδεύονται στο αρνητικά πολωμένο ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο στο οποίο εφαρμόζεται τάση), προκαλώντας βαθμίδα συγκέντρωσης, η οποία ενισχύει το εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Ωστόσο, όταν προκαλείται βαθμίδα συγκέντρωσης σε ένα υλικό, προκαλούνται ταυτόχρονα και φαινόμενα μεταφοράς μάζας ή διάχυσης, όπως αποκαλούνται, με σκοπό το υλικό να επανέλθει σε ισορροπία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το οποίο αυτή τη φορά δεν αντιτίθεται στο εξωτερικά εφαρμοζόμενο αλλά το ενισχύει. Το πεδίο αυτό παραμένει στο υλικό ακόμη και αν αλλάξει η πολικότητα της εφαρμοζόμενης τάσης έως ότου η τιμή της είναι επαρκής για να το αναιρέσει. Αυτό εξηγεί γιατί στις καμπύλες (a) και (b) του σχήματος 7.3.2 και συγκεκριμένα στην περιοχή κοντά στο μηδέν, ενώ η σάρωση έχει περάσει στη θετική πολικότητα το ρεύμα όχι μόνο συνεχίζει να μειώνεται αλλά παραμένει και αρνητικό. Αντίστοιχα, με την

ολοκλήρωση του κύκλου σάρωσης και το πέρασμα στην αρνητική πολικότητα, το ρεύμα συνεχίζει να μειώνεται για αυξανόμενη τάση παραμένοντας θετικό.



Σχήμα 7.3.2: (α) Σχηματική απεικόνιση καμπύλης I-V στην οποία παρουσιάζονται φαινόμενα πόλωσης, (β) αντίστοιχη πειραματική καμπύλη I-V από τη διάταξη με δομή *Au/ZnO NPs/Au/SiO<sub>2</sub>/Si*.

Η πόλωση, παρότι είναι ένα φαινόμενο που οφείλεται στα εγγενή χαρακτηριστικά του *ZnO*, μπορεί να συνυπάρξει στην ίδια καμπύλη ρεύματος-τάσης, στην οποία έχει σχηματιστεί μεταλλικό νήμα από άτομα του ενεργού ηλεκτροδίου της διάταξης. Η παρουσία ενός μεταλλικού νήματος αργύρου, για παράδειγμα, δεν αναιρεί τη συνεισφορά του *ZnO* στην συνολική αγωγιμότητα της διάταξης. Η καμπύλη του σχήματος 7.3.3, έχει ακριβώς την ίδια μορφή με τις καμπύλες (α) και (β) του σχήματος 7.3.1 για αρνητικές τιμές τάσης. Ωστόσο, διαφέρουν μορφολογικά για τάση θετικής πολικότητας. Στην τιμή εφαρμοζόμενης τάσης +0.5 V σχηματίζεται μεταλλικό νήμα αργύρου εκτοξεύοντας την τιμή του ρεύματος σχεδόν τρεις τάξεις μεγέθους με αποτέλεσμα η διάταξη να μεταβαίνει στην κατάσταση *ON*. Είναι σημαντικό να επισυμανθεί πως η διάταξη είχε αγωγιμότητα, αρκετά μικρότερη, και πριν την τιμή των +0.5 V, μέσω του *ZnO*, η συνεισφορά του οποίου γίνεται και πάλι κυρίαρχη με τη ρήξη του αγωγίμου νήματος αργύρου στο τρίτο κλάδο (*positive bias* → 0) της καμπύλης. Συνεπώς, δεν είναι απαραίτητο η παρουσία φαινομένων πόλωσης να πραγματοποιείται τόσο για θετική όσο και για αρνητική πολικότητα τάσης, γεγονός που ισχύει και για το σχηματισμό μεταλλικών νημάτων.



Σχήμα 7.3.3: Σχηματική απεικόνιση καμπύλης I-V στην οποία παρουσιάζονται φαινόμενα πόλωσης για τάση αρνητικής πολικότητας και σχηματισμός μεταλλικού νήματος για τάση θετικής πολικότητας, από τη διάταξη με δομή Ag/ZnO NPs/Au/SiO<sub>2</sub>/Si.

#### 7.4 Συνύπαρξη συνήθους και ασυνήθους διπολικής εναλλαγής

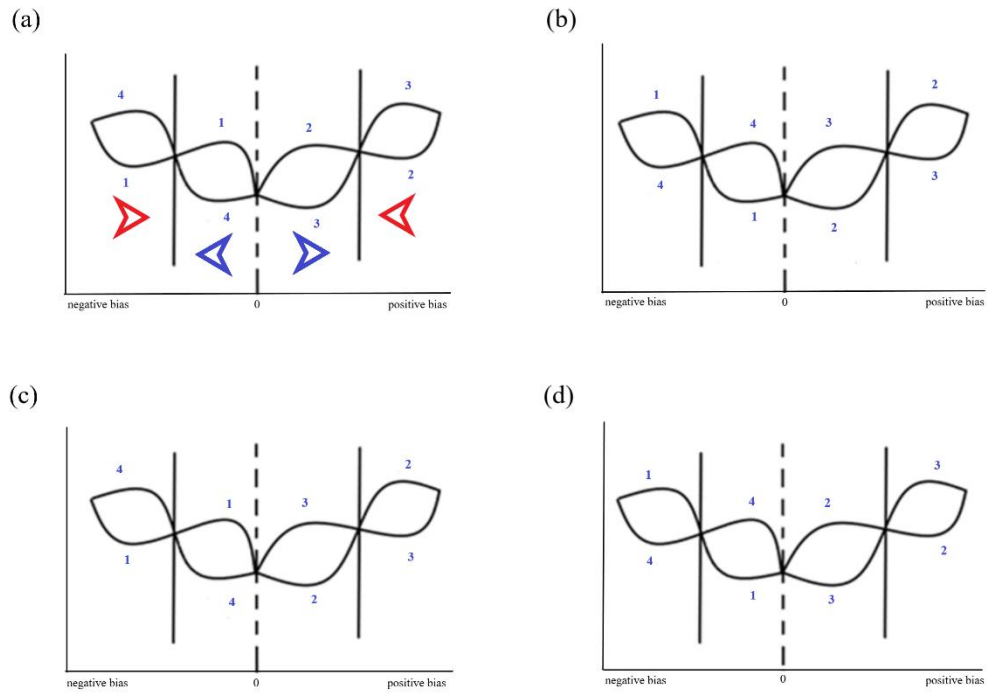
Ένα γενικό μοντέλο χαρακτηριστικών καμπυλών I-V από διατάξεις των οποίων ως ημιαγώγιμο υπόστρωμα χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια ZnO, απεικονίζεται στο σχήμα 7.4.1. Εστιάζοντας μεμονωμένα είτε στο εσωτερικό είτε στο εξωτερικό των δύο κόμβων, η συμπεριφορά των καμπυλών (a) και (b) είναι διπολική, ενώ των καμπυλών (c) και (d) είναι ασυνήθους διπολική, βάσει των ορισμών που δόθηκαν στην αρχή του κεφαλαίου (βλ. σχήμα 7.1.1). Μεταβάλλοντας άλλοτε την τάση, άλλοτε το ρεύμα συμμόρφωσης ή και τα δύο ταυτόχρονα γίνεται δυνατή η μετάβαση από τη μία συμπεριφορά στην άλλη. Θα πρέπει να σημειωθεί, πως στη πραγματικότητα οι τέσσερις καμπύλες του σχήματος δεν είναι συμμετρικές ως προς την απόλυτη τιμή της τάσης στην οποία εμφανίζονται οι κόμβοι, με αποτέλεσμα αυξάνοντας το ρεύμα συμμόρφωσης ή το πλάτος της εφαρμοζόμενης τάσης να εμφανίζεται κόμβος άλλοτε για αρνητική πολικότητα μόνο, άλλοτε για θετική και άλλοτε και για τις δύο. Με την ταυτόχρονη σταδιακή αύξηση του ρεύματος συμμόρφωσης και της τάσης οι δύο κόμβοι έχουν την τάση να μετακινούνται προς το μηδέν.

Ένας πλήρης κύκλος σάρωσης χωρίζεται σε 4 μέρη (*negative bias* → 0,0 → *positive bias*, *positive bias* → 0,0 → *negative bias*), στη διάρκεια κάθε τμήματος από αυτά αναμένεται η διάταξη να βρίσκεται στην ίδια κατάσταση αντίστασης χαμηλή ή υψηλή.

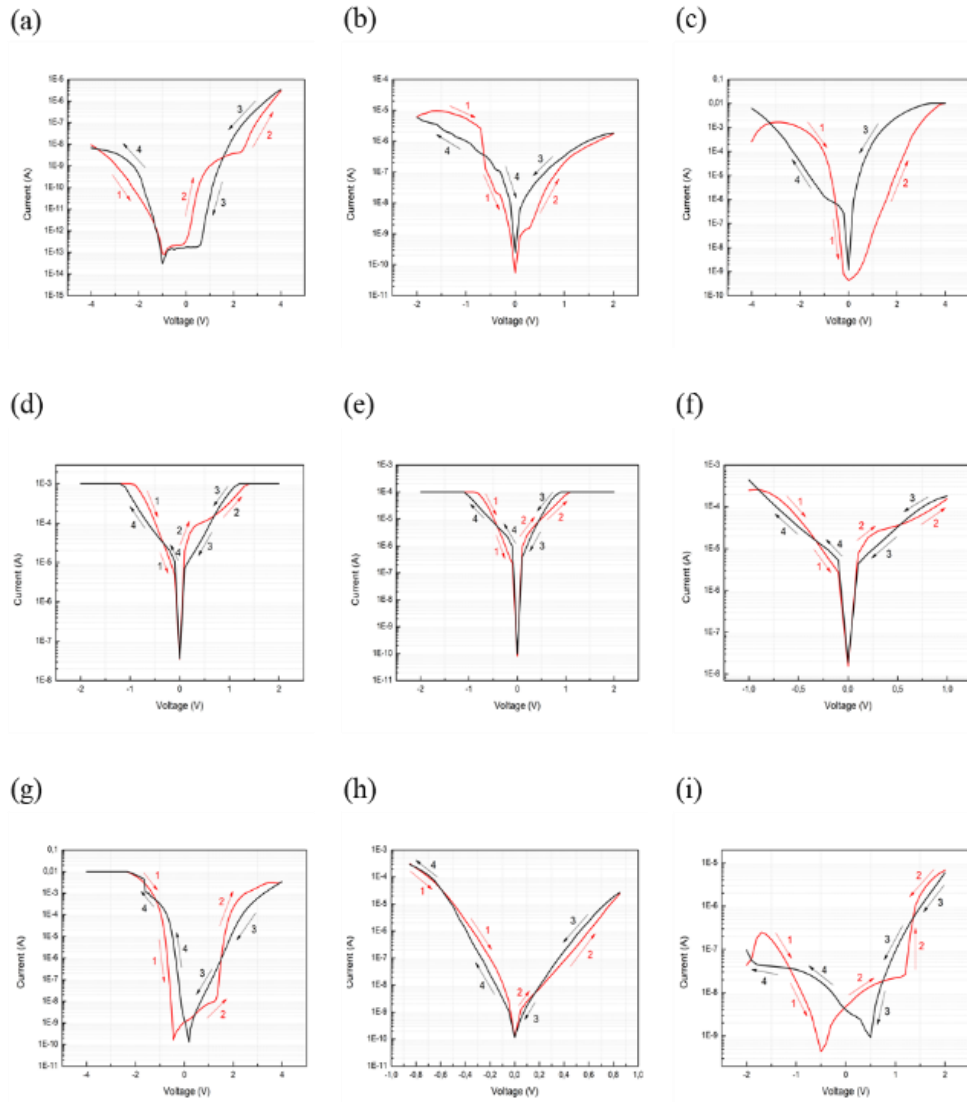


Ωστόσο, ο κλάδος 1 της καμπύλης (a) βρίσκεται σε κατάσταση υψηλότερης αντίστασης συγκριτικά με το κλάδο 4 για ένα εύρος τάσεων, γεγονός που αλλάζει από την παρουσία ενός κόμβου με το πέρας του οποίου ο κλάδος 1 βρίσκεται πλέον σε κατάσταση χαμηλότερης αντίστασης συγκριτικά με το κλάδο 4. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται τόσο και για τάση θετικής πολικότητας της ίδιας καμπύλης αλλά και για τις υπόλοιπες καμπύλες (b), (c) και (d) του σχήματος 7.4.1. Παρότι, η κατάσταση της αντίστασης αλλάζει για την ίδια πολικότητα τάσης, η συγκεκριμένη συμπεριφορά δε μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονοπολική δεδομένου ότι η εναλλαγή από τη μία κατάσταση στην άλλη δε πραγματοποιείται με το συμβατικό τρόπο που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για διατάξεις με μονοπολική εναλλαγή αντίστασης. Συνεπώς, ο χαρακτηρισμός των καμπύλων παρουσία τουλάχιστον ενός κόμβου για κάθε πολικότητα δεν είναι ούτε συνήθης ή ασυνήθης διπολικός ούτε μονοπολικός. Επίσης, υπάρχουν περιπτώσεις που σε μία πολικότητα υπάρχουν παραπάνω από ένας κόμβος, φανερώνοντας τη συνεισφορά περισσότερων από δύο μηχανισμούς στη ροή του ρεύματος. Το ερώτημα έγκειται στο ποιοι είναι οι μηχανισμοί που εμφανίζονται και κατά πόσο παίζει ρόλο το υλικό του ηλεκτροδίου στην παρουσία και συνεισφορά σε αυτούς. Σε προηγούμενη μελέτη, έχει διερευνηθεί η μη πτητική συμπεριφορά των δομών  $Au/ZnO\ NPs/Au/SiO_2/Si^{[5]}$  και  $Ag/ZnO\ NPs/Au/SiO_2/Si^{[6]}$  (σχήμα (a), (b), (c) 7.4.2 και (h), (i) 7.4.2). Τα ηλεκτρόδια της διάταξης με δομή  $Au/ZnO\ NPs /Au/SiO_2/Si$  είναι κατασκευασμένα από το αδρανές μέταλλο του χρυσού. Συνεπώς, η συνύπαρξη συνήθους και ασυνήθους διπολικής εναλλαγής στην θα μπορούσε να αποδοθεί μόνο στις ενδογενείς ατέλειες του  $ZnO$ . Μέχρι τώρα, οι ατέλειες που θεωρείται από τη βιβλιογραφία ότι ευθύνονται για τη μονοπολική συμπεριφορά του  $ZnO$  είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου. Ωστόσο, υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις στα πειραματικά δεδομένα τόσο της διάταξης με δομή  $Au/ZnO\ NPs /Au/SiO_2/Si$  όσο της διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO\ NPs /Au/SiO_2/Si$ , ότι τα ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου είναι ο πρώτος μηχανισμός μέσω των οποίων η διάταξη μεταβαίνει από την κατάσταση υψηλής αντίστασης στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Είναι γνωστό<sup>[3]</sup> ότι σε ένα κρύσταλλο  $ZnO$  η ενέργεια ενεργοποίησης ενός ενδόθετου ατόμου ψευδαργύρου είναι μικρότερη από την αντίστοιχη ενέργεια μιας κενής θέσης οξυγόνου. Θα μπορούσε, λοιπόν, να θεωρηθεί ότι σε μικρές τάσεις ο αγωγίμος δρόμος σχηματίζεται από ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου, δεδομένου ότι χρειάζονται μικρότερη ενέργεια για να κινηθούν στο κρύσταλλο. Όσο, το ρεύμα συμμόρφωσης και η τάση αυξάνονται σχηματίζεται και ένας δεύτερος αγωγίμος δρόμος, πιθανόν από κενές θέσεις οξυγόνου, με αποτέλεσμα οι δύο μηχανισμοί να συνυπάρχουν. Σαφώς, το υλικό του ηλεκτροδίου παίζει ρόλο στην ενίσχυση του ενός ή του άλλου μηχανισμού, καθώς κάθε μέταλλο χαρακτηρίζεται από διαφορετικό έργο εξόδου, σχηματίζει διαφορετικό φραγμό *Schottky* με το οξείδιο του ψευδάργυρου καθώς και περιοχή απογύμνωσης. Ανάλογα με το είδος των ατελειών που συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου με το οξείδιο, δημιουργούνται δύο διαφορετικές μη στοιχειομετρικές περιοχές, εκ των οποίων η μία χαρακτηρίζεται από πλεόνασμα ψευδαργύρου ενώ η άλλη από πλεόνασμα οξυγόνου. Μία διαφορετική προσέγγιση που θα μπορούσε να εξηγήσει τον μηχανισμό με το οποίο πραγματοποιείται το φαινόμενο εναλλαγής αντίστασης στις πειραματικές καμπύλες ρεύματος τάσης του σχήματος 7.4.2, είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε και για την ερμηνεία των καμπυλών του σχήματος 7.1.1, δηλαδή μέσω του ρυθμού παγίδευσης και αποπαγίδευσης φορέων φορτίου. Εστιάζοντας στον κλάδο 1 της καμπύλης (a) του σχήματος 7.4.1, ο ρυθμός παγίδευσης των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό αποπαγίδευσης αυτών αριστερά του κόμβου και μικρότερος δεξιά του κόμβου. Έτσι, η διάταξη ξεκινώντας από τη μέγιστη αρνητική τάση βρίσκεται στη κατάσταση υψηλής αντίστασης, καθώς οι φορείς που παγιδεύονται από ενδογενείς ατέλειες του κρυστάλλου είναι περισσότεροι από το πλήθος των φορέων που αποπαγιδεύονται και ολισθαίνουν στο απέναντι άκρο του ηλεκτροδίου. Όσο η τάση μειώνεται το φαινόμενο αυτό αντιστρέφεται καθώς μειώνεται και το

πλήθος των διαθέσιμων ατελειών προς παγίδευση με αποτέλεσμα η διάταξη μεταβαίνει στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης.



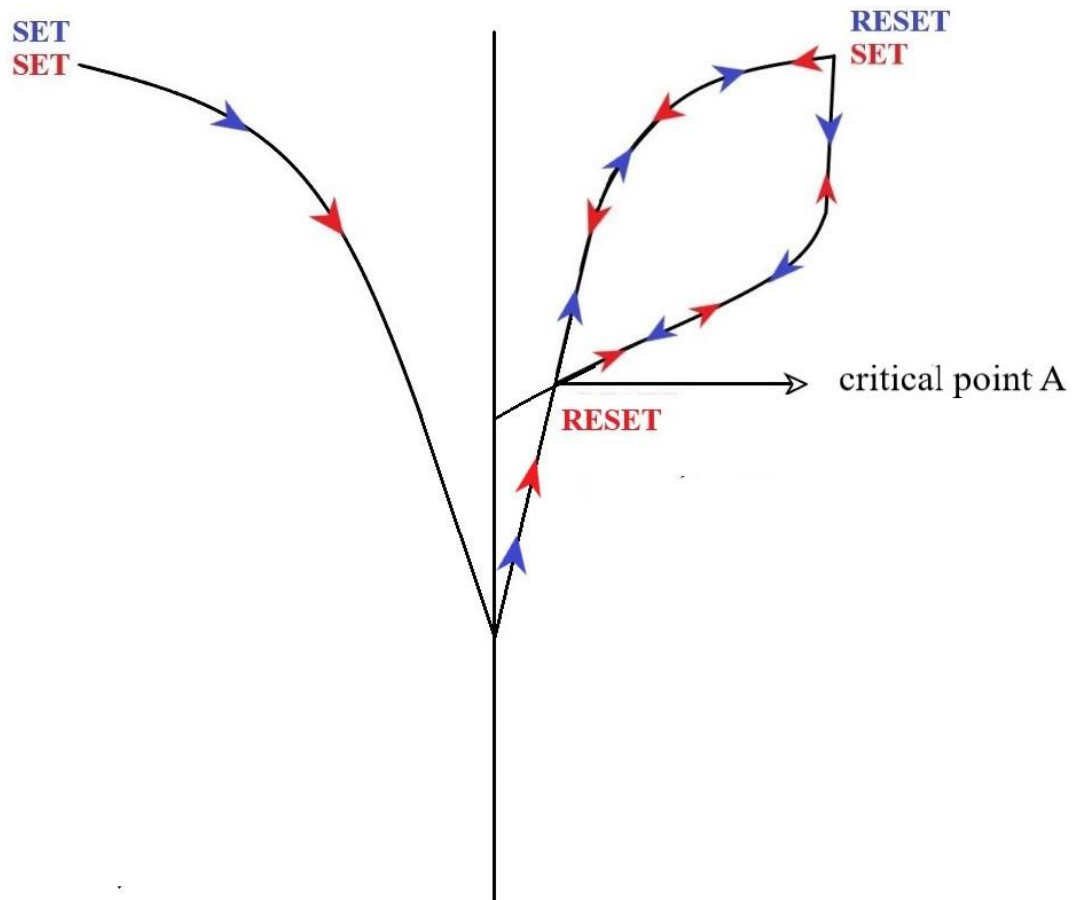
Σχήμα 7.4.1: Σχηματική απεικόνιση χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος-τάσης οξειδίου του ψευδαργύρου παρουσία φαινομένου συνύπαρξης συνήθους και ασυνήθους διπολικής εναλλαγής αντίστασης. Το μπλε βέλος ταυτίζεται με τη σταδιακή αύξηση του ρεύματος, ενώ το κόκκινο με την ταυτόχρονη μετακίνηση των δύο κόμβων προς το μηδέν.



Σχήμα 7.4.2: Πειραματικές καμπύλες I-V παρουσία φαινομένου συνύπαρξης συνήθους και ασυνήθους διπολικής εναλλαγής αντίστασης (a), (b) και (c) από τη διάταξη με δομή  $Au/ZnO\ NPs/Au/SiO_2/Si$ , (d)-(g) από τη διάταξη με δομή  $Au/Zn/ZnO\ NPs/Au/SiO_2/Si$ , (h) και (i) από τη διάταξη με δομή  $Ag/ZnO\ NPs/Au/SiO_2/Si$ .

Η συμπεριφορά των πειραματικών καμπυλών του σχήματος 7.4.2. δημιουργεί ένα ερώτημα που έχει ενδιαφέρον να διερευνηθεί αν και υπό ποιες προϋποθέσεις όλα τα οξειδία των μετάλλων ως ημιαγώγιμο υπόστρωμα θα μπορούσαν να εμφανίσουν τόσο διπολικό όσο και ασυνήθη διπολικό χαρακτήρα στην ίδια διάταξη. Στο σχήμα 7.4.3 που ακολουθεί αποτυπώνεται η πορεία δύο καμπυλών I-V, με την κόκκινη να παρουσιάζει ασυνήθη διπολική εναλλαγή αντίστασης και τη μπλε διπολική. Οι δύο καμπύλες ξεκινάνε από την κατάσταση *LRS* και ακολουθούν κοινή πορεία μέχρι το κρίσιμο σημείο A για θετική πολικότητα τάσης. Το σημείο A αντιστοιχεί σε μία τιμή τάσης, η οποία διαφέρει από διάταξη σε διάταξη και εξαρτάται τόσο από το οξείδιο όσο και από το ηλεκτρόδιο που τη συγκροτούν. Για την κόκκινη διαδρομή το σημείο A είναι εκείνο στο οποίο θα προκληθεί ρήξη του αγωγίμου νήματος, αλλάζοντας τη πορεία της καμπύλης. Για τη μπλε διαδρομή το σημείο A είναι απλά ένα σημείο σάρωσης, καθώς η τάση που του αντιστοιχεί δεν επαρκεί για να κόψει το νήμα. Ωστόσο, αν η

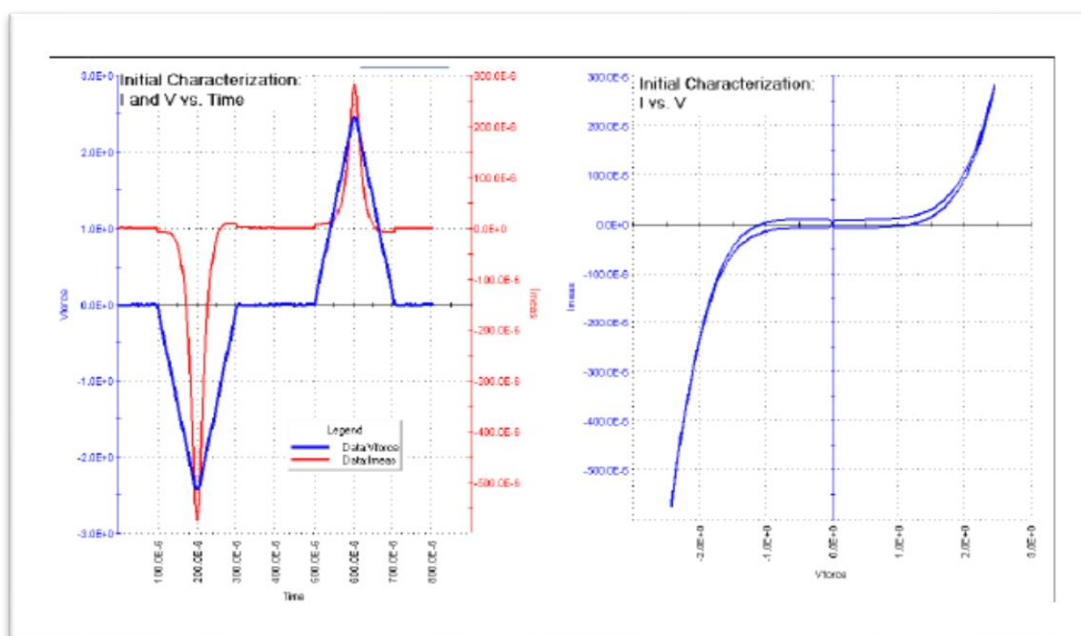
σάρωση και για τις δύο καμπύλες είχε σταματήσει στο σημείο A, και οι δύο θα είχαν την ίδια πορεία εμφανίζοντας αμιγώς διπολικό χαρακτήρα.



Σχήμα 7.4.3: Σχηματική απεικόνιση της πορείας μίας καμπύλης με μονοπολικό χαρακτήρα (κόκκινο βέλος) και μίας καμπύλης με διπολικό χαρακτήρα (μπλε βέλος), οι οποίες έχουν κοινή αρχή για αρνητική πολικότητα τάσης.

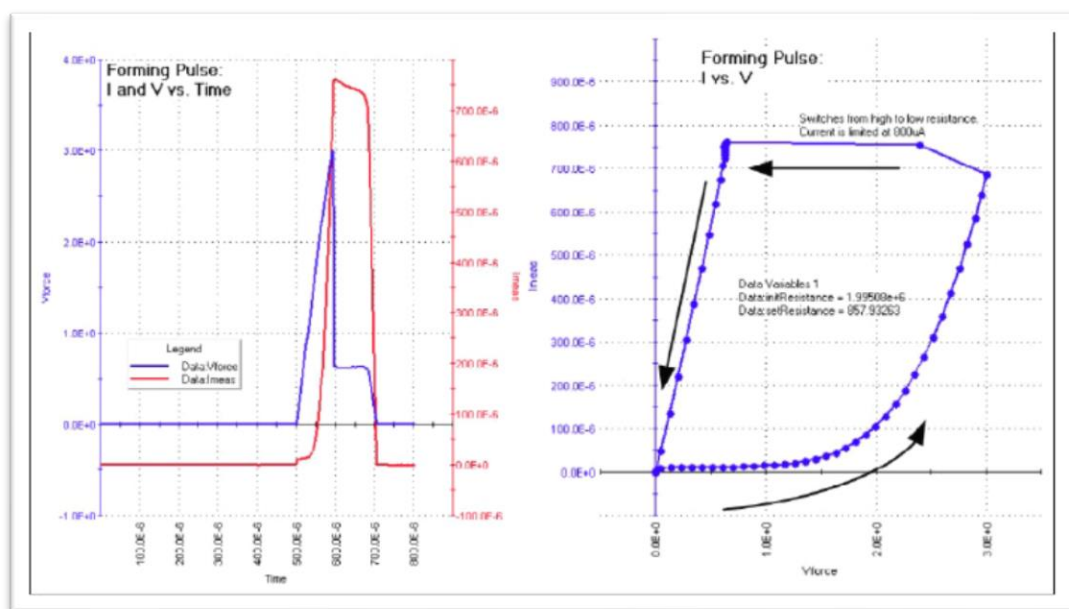
## 7.5 Παλμικός χαρακτηρισμός

Σε συμβατικές διατάξεις ηλεκτρικού χαρακτηρισμού συσκευών *ReRAM*, για το σχηματισμό του αγώγιμου νήματος και τη μετάβαση της διάταξης στην κατάσταση *LRS*, είθισται η εφαρμογή ενός ρεύματος συμμόρφωσης με σκοπό το περιορισμό της μέγιστης πυκνότητας ρεύματος που δίνετε να διέλθει μέσω της διάταξη κατά τη διαδικασία της ήλεκτρο-διαμόρφωσης. Στόχος, του ρεύματος συμμόρφωσης είναι η αποφυγή της διηλεκτρικής κατάρρευσης του υλικού καθώς και η καλύτερη ποιότητα μετάβασης από την κατάσταση *HRS* στην κατάσταση *LRS*. Ωστόσο, το κύκλωμα επιβολής του ρεύματος συμμόρφωσης μιας μονάδας μέτρησης πηγής (*Source Measurement Unit, SMU*) δεν εφαρμόζεται ακαριαία, και χρειάζεται μερικά εκατομμυριοστά του δευτερολέπτου έως μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου. Συνεπώς, πριν τη πλήρη επιβολή του ρεύματος συμμόρφωσης, το συνολικό ρεύμα που διαρρέει τη διάταξη δεν είναι ελεγχόμενο ούτε μετρήσιμο. Επιπλέον, η απόκριση μιας μονάδας *SMU* όσον αφορά το ρεύμα συμμόρφωσης δεν είναι σαφής κατά τη διάρκεια μιας σάρωσης συνεχούς ρεύματος. Ο παλμικός χαρακτηρισμός βελτιώνει το παραπάνω πρόβλημα, καθώς δίνει τη δυνατότητα πλήρους ελέγχου του χρονικού προφίλ του παλμού που εφαρμόζεται κατά της διάρκεια μιας σάρωσης παλμικού πλέον ρεύματος. Στο σχήμα 7.5.1 που ακολουθεί, απεικονίζεται ένας τυπικός παλμικός χαρακτηρισμός μιας διάταξης *ReRAM*. Η μπλε καμπύλη αντιστοιχεί στην εφαρμοζόμενη τάση, ενώ η κόκκινη στην απόκριση του ρεύματος. Στον άξονα των τετημένων είναι ο χρόνος σε εκατοντάδες χιλιοστά του δευτερολέπτου. Η μέγιστη εφαρμοζόμενη τάση και στις δύο πολικότητες είναι 2.3 V. Η δεξιά καμπύλη του σχήματος αντικατοπτρίζει τα ίδια δεδομένα, με τη διαφορά ότι στον άξονα των τετημένων είναι η τάση και στο άξονα των τεταγμένων το ρεύμα. Η εκθετική εξάρτηση του ρεύματος από την εφαρμοζόμενη τάση προδίδει μια "παρθένα" διάταξη στην οποία δεν έχει προηγηθεί η διαδικασία της ήλεκτρο-διαμόρφωσης και δίνετε να χρησιμοποιηθεί για ηλεκτρικό χαρακτηρισμό.

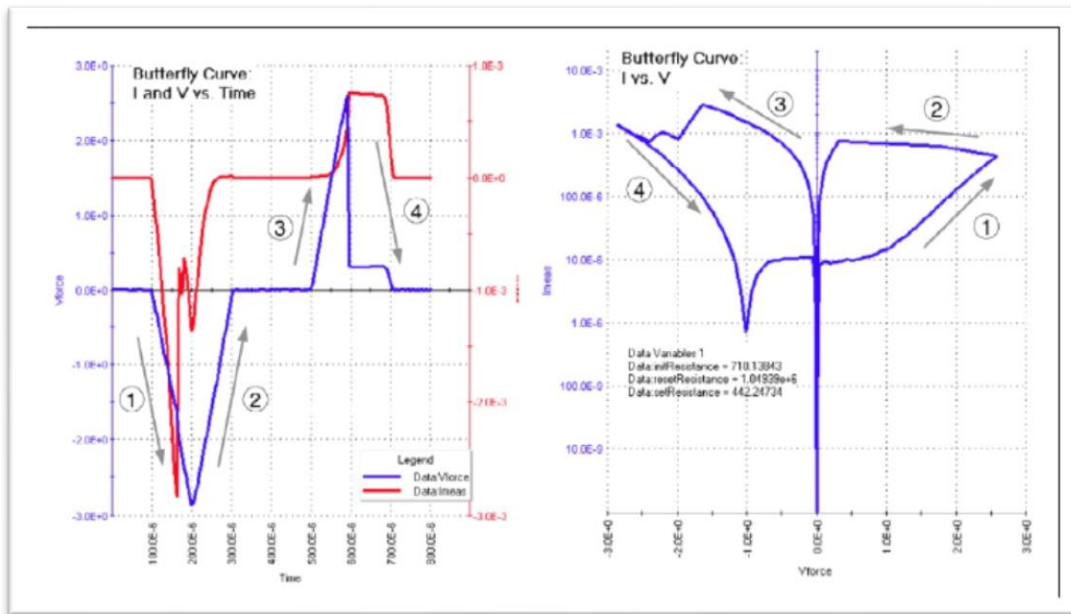


Σχήμα 7.5.1: Παλμικός χαρακτηρισμός διάταξης *ReRAM*<sup>[4]</sup>.

Τα αποτελέσματα της διαδικασίας ήλεκτρο-διαμόρφωσης, παρατίθενται στο σχήμα 7.5.2. Η καμπύλη στα αριστερά έχει δύο άξονες, εκ των οποίων ο ένας είναι η εφαρμοζόμενη τάση και ο άλλος το ρεύμα που διαρρέει τη διάταξη συναρτήσει του χρόνου. Η καμπύλη στα δεξιά αποτυπώνει την εξάρτηση του ρεύματος από την εφαρμοζόμενη τάση. Παρατηρώντας, τις δύο καμπύλες εύκολα συμπεραίνει κανείς ότι η διαδικασία της ήλεκτρο-διαμόρφωσης πραγματοποιείται μόνο για μία πολικότητα τάσης. Ωστόσο, δεν είναι απαραίτητο ότι αυτό συμβαίνει για θετική πολικότητα αποκλειστικά, όπως στο παρόν παράδειγμα. Κατά τη διαδικασία ήλεκτρο-διαμόρφωσης, εφαρμόζεται ένα ρεύμα συμμόρφωσης τόσο ώστε να επιτραπεί ο σχηματισμός του αγωγίμου νήματος, αλλά να είναι εφικτή η ρήξη του υπό την εφαρμογή τάσης αντίθετης πολικότητας σε τυχόν επόμενο χαρακτηρισμό. Για την επιβεβαίωση ότι η ήλεκτρο-διαμόρφωση ήταν επιτυχής, ο χειριστής του οργάνου μπορεί να επαναλάβει έναν ακόμη παλμικό χαρακτηρισμό, όπως εκείνον του σχήματος 7.5.1. Η μόνη διαφορά είναι ότι η εξαγόμενη καμπύλη ρεύματος-τάσης, θα έχει πλέον τη μορφή φτερών πεταλούδας καθώς η εξάρτηση του ρεύματος από την τάση δεν θα παρουσιάζει πλέον αποκλειστικά εκθετική μορφή. Το αριστερό φτερό της πεταλούδας του σχήματος 7.5.3 δείχνει τη μετάβαση της διάταξης από την κατάσταση *LRS* στην κατάσταση *HRS*, υπό την εφαρμογή τάσης αρνητικής πολικότητας και απουσία ρεύματος συμμόρφωσης. Το δεξί φτερό της πεταλούδας δείχνει τη μετάβαση της διάταξης από την κατάσταση *HRS* στην κατάσταση *LRS* για θετική πολικότητα τάσης. Θεωρείται, ότι κατά τη μετάβαση *reset*, ο αγωγίμος δρόμος χάνει τη συνέχεια του από το άκρο του ενός ηλεκτροδίου στο άλλο εξαιτίας της ρήξης του σε ένα ή παραπάνω σημεία. Η μετάβαση *set*, από την άλλη, είναι μία διαδικασία αρκετά παραπλήσια με εκείνη της ήλεκτρο-διαμόρφωσης, καθώς προϋποθέτει την εφαρμογή τάσης ίδιας πολικότητας άλλα μικρότερο ρεύμα συμμόρφωσης, δεδομένου ότι δεν χρειάζεται να δημιουργηθεί ένα καινούργιο αγωγίμο νήμα αλλά να επανασηματιστεί το ήδη υπάρχον.



Σχήμα 7.5.2: Ηλεκτρο-διαμόρφωση διάταξης *ReRAM*<sup>[4]</sup>.

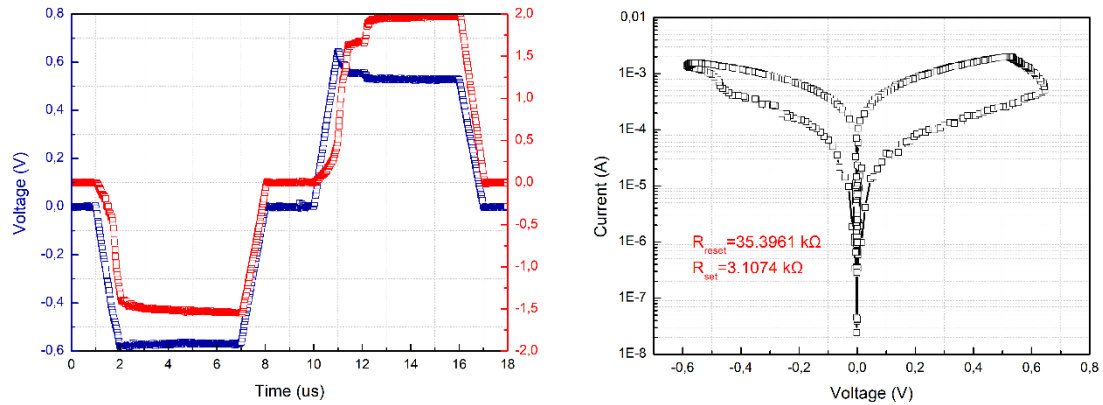


Σχήμα 7.5.3: Χαρακτηριστική μορφή καμπύλης I-V διάταξης *ReRAM* στην οποία έχει προηγηθεί ηλεκτρο-διαμόρφωση<sup>[4]</sup>.

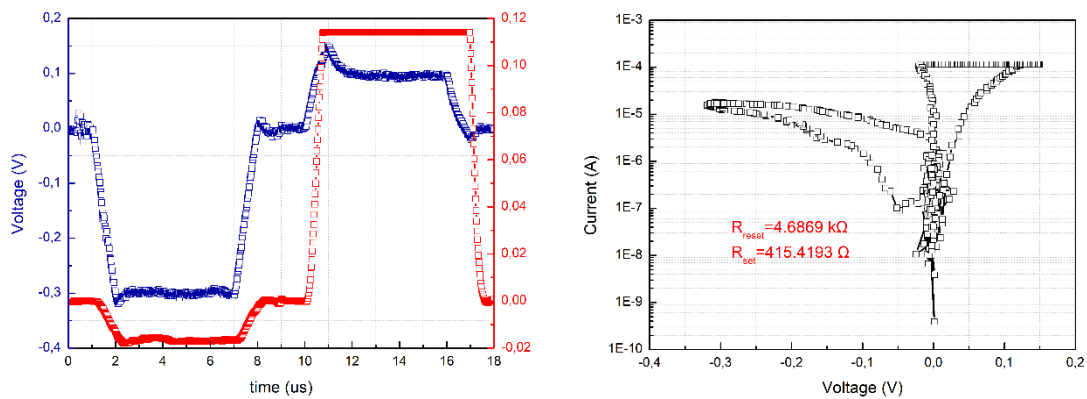
Συνοψίζοντας για τον επιτυχή ηλεκτρικό χαρακτηρισμό μιας διάταξης *ReRAM*, προτείνονται τα ακόλουθα βήματα:

1. Παλμικός χαρακτηρισμός, με σκοπό την διαπίστωση ότι το ρεύμα δεν παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση από την εφαρμοζόμενη τάση και η διάταξη λειτουργεί σωστά. Για αυτό το βήμα κρίνεται σκόπιμο η τιμή της μέγιστης εφαρμοζόμενης τάσης να είναι μικρότερη από εκείνη που απαιτείται για τις μεταβάσεις *set* και *reset* και τη διαδικασία της ήλεκτρο-διαμόρφωσης.
2. Ήλεκτρο-διαμόρφωση. Η επιλογή της τιμής της μέγιστης εφαρμοζόμενης τάσης είναι εξίσου κρίσιμη με εκείνη της τιμής του ρεύματος συμμόρφωσης. Στόχος, είναι ο σχηματισμός ενός αγωγικού νήματος που θα εκτείνεται από το ένα ηλεκτρόδιο της διάταξης στο άλλο, άλλα παράλληλα δε θα είναι αρκετά σταθερό ώστε καμία τιμή τάσης αντίθετης πολικότητας να μην επαρκεί για να προκαλέσει τη ρήξη του.
3. Επανάληψη παλμικού χαρακτηρισμού. Η τιμή του ρεύματος συμμόρφωσης θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη ώστε να επανασηματιστεί το αγωγικό νήμα, άλλα όχι αρκετά μεγάλη που να μη επιτρέπει τη ρήξη του σε επόμενο κύκλο σάρωσης *set/reset*. Η επιλογή των επιμέρους παραμέτρων τόσο για ένα κύκλο σάρωσης όσο και για τη διαδικασία ήλεκτρο-διαμόρφωσης είναι αρκετά κρίσιμη, καθώς καθορίζει την αντοχή της διάταξης σε επαναλαμβανόμενους κύκλους *set/reset*, όπου η τιμή της αντίστασης για την κατάσταση *LRS* και η τιμή της αντίστασης για την κατάσταση *HRS* είναι σταθερές και απέχουν αρκετά.

Η διάταξη που κατασκευάστηκε για τη εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας δεν απαιτεί το στάδιο της ηλεκτρο-διαμόρφωσης. Συνεπώς τα δύο πρώτα στάδια του παλμικού χαρακτηρισμού παραλείπονται. Ακολούθως παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων από το παλμικό χαρακτηρισμό του δείγματος με δομή  $Au/Zn/ZnO\ NPs/Au/SiO_2/Si$ .



Σχήμα 7.5.4: Παλμικός χαρακτηρισμός διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO\ NPs/Au/SiO_2/Si$ ,  $V_{set} = 0.7\ V$ ,  $V_{reset} = -0.7\ V$ ,  $V_{read} = 0.1\ V$ , χρονικό προφίλ παλμού:  $rise\ time = 10\ us$ ,  $delay\ time = 10\ us$ ,  $width\ time = 50\ us$ .



Σχήμα 7.5.5: Παλμικός χαρακτηρισμός διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO\ NPs/Au/SiO_2/Si$ ,  $V_{set} = 0.3\ V$ ,  $V_{reset} = -0.3\ V$ ,  $V_{read} = 0.1\ V$ , χρονικό προφίλ παλμού:  $rise\ time = 10\ us$ ,  $delay\ time = 10\ us$ ,  $width\ time = 50\ us$ .

Ο λόγος των αντιστάσεων για το χαρακτηρισμό τόσο του σχήματος 7.5.4 όσο και του σχήματος 7.5.5 είναι  $\frac{R_{HRS}}{R_{LRS}} \approx 11$ , δηλαδή περίπου μία τάξη μεγέθους. Συνεπώς, η διάταξη με δομή  $Au/Zn/ZnO/Au/SiO_2/Si$  δύναται να χρησιμοποιηθεί ως διάταξη *ReRAM*.



## Βιβλιογραφία

1. 2. G. Wang, C. Li, Y. Chen, Y. Xia, D. Wu, Q. Xu, Reversible voltage dependent transition of abnormal and normal bipolar resistive switching. *Sci. Rep.* **6**, 36953 (2016).
2. 1. S.-K. Kim, H. Yang, Y.-S. Kim, Control of carrier injection and transport in quantum dot light emitting diodes (QLEDs) via modulating Schottky injection barrier and carrier mobility. *Journal of Applied Physics.* **126** (2019), p. 185702.
3. A. Janotti, C. G. Van de Walle, Native point defects in ZnO. *Physical Review B.* **76** (2007), doi:10.1103/physrevb.76.165202.
4. Keithley 4200 A-SCS pulsed I-V application guide.
5. Διπλωματική Εργασία της Νεκταρίας-Αντωνίας Πιέρρου με τίτλο «Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοδομημάτων ZnO και η εφαρμογή τους σε διατάξεις ReRAM», Ε.Μ.Π, ΑΘΗΝΑ 2018.
6. Διπλωματική Εργασία του Νίκου Γιογάλα με τίτλο «Μελέτη Δομών Ag/ZnO NPs/Au με Χαρακτηριστικά ReRAM», Ε.Μ.Π, ΑΘΗΝΑ 2020.

## Κεφάλαιο 8-Προσομοίωση μνημών μεταβλητής αντίστασης της δομής $Au/Zn/ZnO\ NPs/Si/SiO_2$ με τη χρήση λογισμικού ανάλυσης πεπερασμένων στοιχείων

---

### 8.1 Εισαγωγή στη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων

Η περιγραφή των νόμων της φυσικής για χρονο-εξαρτώμενα και χωρο-εξαρτώμενα προβλήματα εκφράζεται συνήθως με όρους μερικών διαφορικών εξισώσεων (*Partial Differential Equations, PDEs*). Για τη συντριπτική πλειοψηφία αυτών των προβλημάτων, οι *PDEs* που τα περιγράφουν δε μπορούν να επιλυθούν με αναλυτικές μεθόδους. Για αυτό το λόγο, κατασκευάζονται προσεγγιστικές εξισώσεις που βασίζονται σε διαφορετικούς τύπους διακριτοποίησης. Οι μέθοδοι διακριτοποίησης προσεγγίζουν τις *PDEs* με εξισώσεις αριθμητικών μοντέλων, οι οποίες μπορούν να επιλυθούν χρησιμοποιώντας αριθμητικές μεθόδους. Οι λύσεις των αριθμητικών εξισώσεων του μοντέλου που έχει αναπτυχθεί αποτελούν με τη σειρά τους προσεγγίσεις των πραγματικών λύσεων των *PDEs*. Η μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων (*Finite Element Method, FEM*) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό τέτοιων προσεγγιστικών εξισώσεων.

Πάρτε, για παράδειγμα, μια συνάρτηση  $u$  που μπορεί να είναι η εξαρτημένη μεταβλητή μιας *PDE* (όπως η θερμοκρασία, το ηλεκτρικό δυναμικό, η πίεση κ.α.). Η συνάρτηση  $u$  μπορεί να εκφραστεί με μια καινούργια προσεγγιστική συνάρτηση  $u_h$ , χρησιμοποιώντας γραμμικούς συνδυασμούς συναρτήσεων βάσης σύμφωνα με τις ακόλουθες εκφράσεις:

$$u \approx u_h \quad (8.1.1)$$

&

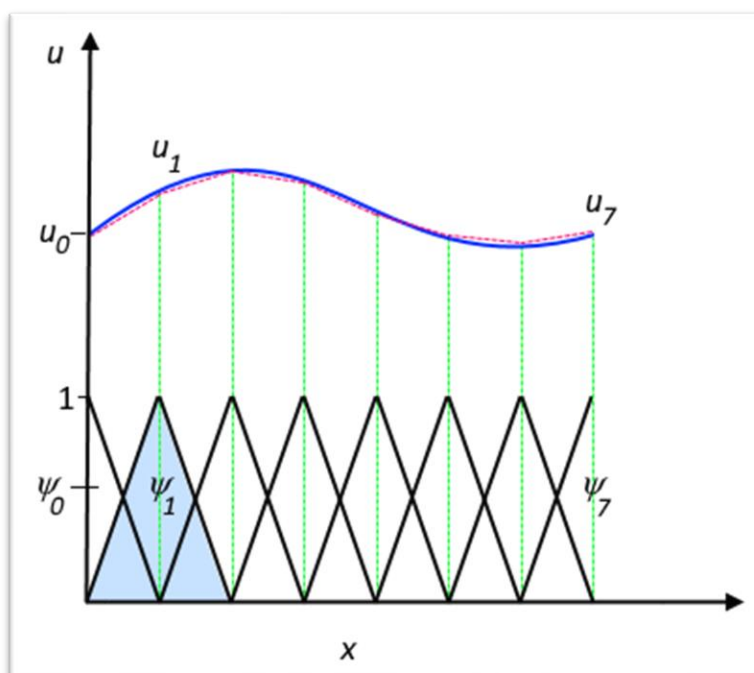
$$u_h = \sum_i u_i \psi_i \quad (8.1.2)$$

, όπου  $\psi_i$  οι συναρτήσεις βάσης και  $u_i$  οι συντελεστές των συναρτήσεων βάσης. Το σχήμα 8.1.1, απεικονίζει αυτή την αρχή για ένα μονοδιάστατο πρόβλημα. Η συνάρτηση  $u$ , για παράδειγμα, θα μπορούσε να είναι η θερμοκρασία κατά μήκος του άξονα  $x$  μιας θερμαινόμενης δοκού. Ένα χαρακτηριστικό των συναρτήσεων  $\psi_i$  για τα ενδιάμεσα σημεία  $x_1, x_2, \dots, x_6$ , τα οποία στη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων αποκαλούνται κόμβοι, είναι ότι ισούνται με το Δέλτα του *Kronecker*. Συνεπώς, οι συναρτήσεις  $\psi_i$  είναι ίσες με τη μονάδα μόνο στον αντίστοιχο κόμβο  $i$  που αναφέρονται και μηδέν σε όλους τους υπόλοιπους. Βάσει των παραπάνω, η γραμμική προσέγγιση μπορεί να γραφεί ως γραμμικός συνδυασμός των συναρτήσεων  $\psi_i$ , εκ νέου ως εξής:

$$u_h(x_i) = \sum_{j=0}^7 u_j \psi_j(x_i) \quad (8.1.3)$$

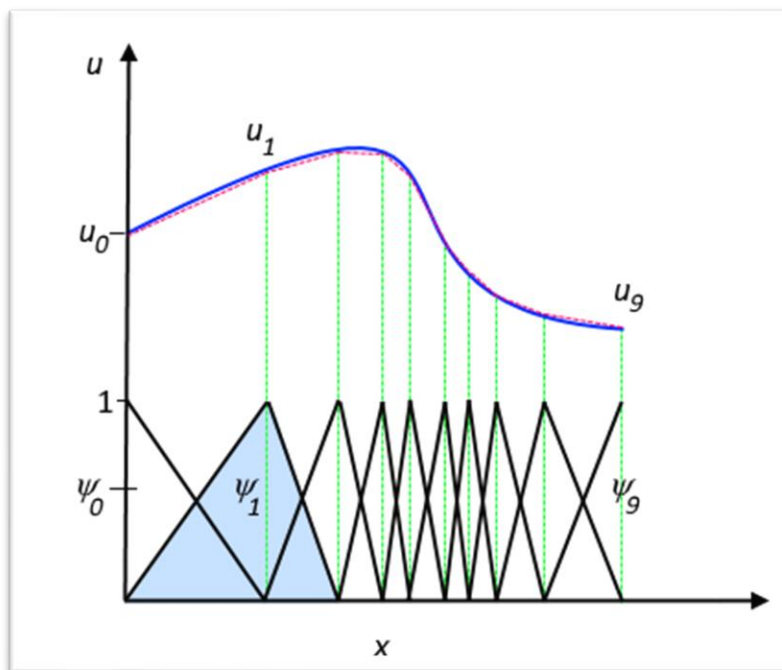
Από την παραπάνω εξίσωση συμπεραίνεται ότι η τιμή της προσεγγιστικής συνάρτησης  $u_h$  στους κόμβους με συντεταγμένες  $x_i$ , όπου  $i = 0, \dots, 7$ , ισούται με την τιμή του συντελεστή

$\psi_i$ . Σημειώνεται ότι  $\psi_0 = 0$  και  $\psi_7 = 0$ . Αν οι τιμές των συντελεστών  $\psi_i$  στους αντίστοιχους κόμβους  $x_i$  είναι γνωστές, είναι εφικτή η προσέγγιση της  $u$  μέσω της  $u_h$ .



Σχήμα 8.1.1: Η συνάρτηση  $u$  (συνεχής καμπύλη μπλε χρώματος) εκφράζεται με τη προσεγγιστική συνάρτηση  $u_h$  (διακεκομμένη καμπύλη κόκκινου χρώματος) που αποτελεί γραμμικό συνδυασμό των συναρτήσεων βάσης  $\psi_i$  (συνεχής καμπύλη μαύρου χρώματος). Οι συντελεστές συμβολίζονται με  $u_0, u_1, \dots, u_7$ .

Ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου *FEM* είναι ότι προσφέρει μεγάλη ελευθερία στην επιλογή της διακριτοποίησης, τόσο στα στοιχεία που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διακριτοποίηση του χώρου όσο και στις εξισώσεις βάσης. Στην εικόνα του σχήματος 8.1.1, τα στοιχεία κατανέμονται ομοιόμορφα κατά μήκος της δοκού. Ωστόσο, αυτό δεν είναι δεσμευτικό, καθώς θα μπορούσαν να επιλεγθούν μικρότερα στοιχεία σε περιοχές όπου η κλίση της μεταβλητής  $u$  είναι μεγαλύτερη, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.1.2. Ως στοιχεία στη μέθοδο *FEM*, αναφέρονται τα τμήματα μεταξύ δύο κόμβων  $i$  και  $i + 1$ .



Σχήμα 8.1.2: Η συνάρτηση  $u$  (συνεχής καμπύλη μπλε χρώματος) εκφράζεται με τη προσεγγιστική συνάρτηση  $u_h$  (διακεκομμένη καμπύλη κόκκινου χρώματος) που αποτελεί γραμμικό συνδυασμό των συναρτήσεων βάσης  $\psi_i$  (συνεχής καμπύλη μαύρου χρώματος). Οι συντελεστές συμβολίζονται με  $u_0, u_1, \dots, u_9$ .

Η θεμελίωση ενός λογισμικού ανάλυσης πεπερασμένων στοιχείων (*Finite Element Analysis, FEA*), διαμορφώνεται από τους νόμους της φυσικής εκφραζόμενοι σε μαθηματικά μοντέλα. Στην περίπτωση ενός λογισμικού *FEA*, αυτοί οι νόμοι περιλαμβάνουν διαφορετικούς νόμους διατήρησης, κλασσικής μηχανικής ηλεκτρομαγνητισμού κ.α. Τα μαθηματικά μοντέλα διακριτοποιούνται με τη χρήση της μεθόδου *FEM* με αποτέλεσμα τη γένεση αντίστοιχων αριθμητικών μοντέλων. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την επίλυση των διακριτοποιημένων προσεγγιστικών εξισώσεων αναλύονται, εξ ου και ο όρος ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων.

Η γλώσσα των μαθηματικών είναι απαραίτητη για την περιγραφή των νόμων της φυσικής, οι οποίοι συνήθως αποδίδονται μαθηματικά μέσω *PDEs*. Η λύση μιας μερικής διαφορικής εξίσωσης αντιπροσωπεύεται από εξαρτημένες μεταβλητές και περιγράφεται στο χώρο και το χρόνο μαζί με τις ανεξάρτητες μεταβλητές  $x, y, z$  και  $t$ . Ο σκοπός ενός λογισμικού *FEA* είναι η πρόβλεψη, η κατανόηση, η βελτιστοποίηση και ο έλεγχος του σχεδιασμού και της λειτουργίας μιας διάταξης ή μιας διαδικασίας.

Ένα μαθηματικό μοντέλο ενός δεδομένου συστήματος μπορεί να αποτελείται από μία ή παραπάνω *PDEs* που περιγράφουν τους νόμους που το διέπουν μαζί με τις υπάρχουσες συνοριακές και αρχικές συνθήκες του προβλήματος. Οι συνοριακές συνθήκες εισάγουν επιπλέον όρους στην εξαγόμενη λύση για ένα δεδομένο τμήμα (επιφάνεια, σημείο ή άκρο) της γεωμετρίας του συστήματος, στο οποίο έχουν οριστεί. Μπορούν να εισαχθούν πολλές διαφορετικές συνοριακές συνθήκες για την ανάπτυξη και περιγραφή του ίδιου συστήματος. Οι αρχικές συνθήκες καθορίζουν την αρχική κατάσταση του συστήματος στα πλαίσια ενός συμβάντος που εξελίσσεται στο χρόνο. Από φυσική άποψη, οι συνοριακές και αρχικές συνθήκες είναι ένα αναπόσπαστο κομμάτι στη φυσική ενός συστήματος (σύνθλιψη και

εφελκυσμός για ένα σύστημα δομοστατικής μηχανικής, είσοδος και έξοδος για τη ροή ενός ρευστού σε ένα σύστημα ρευστομηχανικής ή ηλεκτρικό δυναμικό στα άκρα των ηλεκτροδίων μιας μπαταρίας). Ωστόσο, από μαθηματική σκοπιά, οι συνοριακές και αρχικές συνθήκες είναι αυτές που καθιστούν μία λύση ξεχωριστή ανάμεσα σε απείρως πολλές εναλλακτικές λύσεις.

Οι αριθμητικές μέθοδοι είναι σε θέση να δώσουν μια προσέγγιση της λύσης ενός άρτια ορισμένου μαθηματικού μοντέλου. Οι περισσότερες αριθμητικές μέθοδοι βασίζονται στη διακριτοποίηση του μοντέλου και των εξαρτώμενων μεταβλητών που το περιγράφουν. Οι μέθοδοι πεπερασμένων διαφορών (*Finite Difference Method, FDM*), όγκων (*Finite Volume Method, FVM*) και στοιχείων είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για αυτή τη διακριτοποίηση. Όπως αποκαλύπτει και η ονομασία, η μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων χρησιμοποιείται στην ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων.

Η διακριτοποίηση ενός μαθηματικού μοντέλου οδηγεί σε ένα αριθμητικό μοντέλο για το περιγραφόμενο σύστημα, όπου το αριθμητικό μοντέλο είναι μία διακριτοποιημένη προσέγγιση του μαθηματικού μοντέλου. Το σφάλμα που προκύπτει από τη χρήση ενός αριθμητικού μοντέλου έναντι ενός μαθηματικού αναφέρεται ως σφάλμα περικοπής (*truncation error*). Το σφάλμα περικοπής ορίζεται ως η διαφορά της λύσης του αριθμητικού μοντέλου από το μαθηματικό μοντέλο. Εάν το αριθμητικό μοντέλο είναι καλά ορισμένο, τότε το σφάλμα περικοπής πλησιάζει το μηδέν, δηλαδή οι αριθμητικές λύσεις συγκλίνουν με εκείνες του μαθηματικού μοντέλου.

Οι νόμοι που περιγράφουν ένα μαθηματικό μοντέλο περιλαμβάνουν τις φυσικές ιδιότητες των υλικών από τα οποία συγκροτείται το εκάστοτε σύστημα. Οι ιδιότητες των υλικών μπορεί να εξαρτώνται από τις εξαρτώμενες μεταβλητές των *PDEs* του συστήματος. Σε μια ανάλυση θερμικής διαστολής για παράδειγμα, οι θερμικές ιδιότητες συχνά εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Τα μέρη της γεωμετρίας που περιγράφει ένα σύστημα πιθανόν να συγκροτούνται από διαφορετικά υλικά, των οποίων οι ιδιότητες έχουν διαφορετική ή και καθόλου εξάρτηση από την ή τις εξαρτώμενες μεταβλητές του προβλήματος. Στη συμβατική *FEA*, η διαδικασία προσδιορισμού των υλικών που συγκροτούν τη συνολική γεωμετρία του συστήματος και των ιδιοτήτων τους αποτελεί μέρος της προεπεξεργασίας (*preprocessing*). Η επιλογή των γεωμετρικών σχημάτων, των ακμών, των ορίων και των σημείων που θα στελεχώσουν τη γεωμετρία στην οποία θα επιλυθούν οι *PDEs*, αποτελεί επίσης μέρος της προεπεξεργασίας. Γενικά, τα υλικά, οι εξισώσεις και τέλος οι συνοριακές και αρχικές συνθήκες καθορίζουν το μαθηματικό μοντέλο. Η διαδικασία της προεπεξεργασίας ολοκληρώνεται με την επιλογή του πλέγματος διακριτοποίησης. Διαφορετικά φυσικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές γεωμετρίες απαιτούν την επιλογή διαφορετικού πλέγματος διακριτοποίησης. Σε ένα πρόβλημα διάδοσης κυμάτων, για παράδειγμα, το μέγεθος του μεγαλύτερου στοιχείου πρέπει να είναι μικρότερο από το μήκος κύματος της διαδομένης ακτινοβολίας. Σε πολλές περιπτώσεις, κρίνεται σκόπιμο κάθε τμήμα της γεωμετρίας να έχει διαφορετικό πλέγμα. Όσο πυκνότερο είναι το πλέγμα τόσο ακριβέστερη είναι η προσεγγιστική λύση του αριθμητικού μοντέλου στο μαθηματικό. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις συστημάτων τμήματα των οποίων συνεισφέρουν λιγότερο ή καθόλου στη επίλυση των *PDEs*, οπότε σε αυτά επιλέγεται ένα όχι τόσο πυκνό πλέγμα συγκριτικά με τα υπόλοιπα. Η επιλογή του πλέγματος θεωρείται από τις μεγαλύτερες προκλήσεις του σταδίου προεπεξεργασίας στην ανάλυση συμβατικών μοντέλων *FEA*. Σε σύγχρονα πακέτα *FEA* προβλέπεται η δυνατότητα αλλαγής ενός πλέγματος αυτόματα κατά τη διαδικασία επίλυσης των διαφορικών εξισώσεων προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το σφάλμα στην αριθμητική λύση. Αυτό του είδους το πλέγμα αναφέρεται ως προσαρμοστικό πλέγμα (*adaptive meshing*).

Αν η επιλογή του πλέγματος διακριτοποίησης θεωρείται μια δύσκολη και απαιτητική διαδικασία, τότε η επιλογή και ρύθμιση του λύτη καθώς και η λήψη μιας προσεγγιστικής λύσης

στις εξισώσεις σε ένα λογικό υπολογιστικό χρόνο περάτωσης θεωρείται ακόμα πιο δύσκολη. Το πρόγραμμα προσομοίωσης *Comsol Multiphysics* βασίζεται στη χρήση ενός συμβατικού λογισμικού *FEA* για την ανάλυση και την επίλυση μαθηματικών μοντέλων. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε χρήση του προγράμματος *Comsol Multiphysics* με σκοπό τη προσομοίωση διατάξεων μνήμης μεταβλητής αντίστασης με βάση το οξείδιο του ψευδαργύρου.

## 8.2 Μαθηματικό μοντέλο

Κατά τη προσομοίωση θεωρείται ότι ο σχηματισμός του αγώγιμου νήματος συγκροτείται από εγγενείς ατέλειες του κρύσταλλου, πιο συγκεκριμένα από κενές θέσεις οξυγόνου ή ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου. Επιπλέον, στη προσομοίωση γίνεται χρήση της παραδοχής ότι το φαινόμενο μεταβαλλόμενης αντίστασης ευθύνεται εξ' ολοκλήρου στο σχηματισμό και διάσπαση του αγώγιμου νήματος. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν υπήρχε ένα αγώγιμο νήμα κάθε φορά είτε από κενές θέσεις οξυγόνου είτε από ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου, δηλαδή και τα δύο νήματα δεν συνυπήρχαν σε κάποια από τις προσομοιώσεις που θα παρατεθούν στην παρούσα εργασία.

Για τη προσομοίωση μιας διάταξης *ReRAM*, χρησιμοποιείται ένα μαθηματικό μοντέλο που αποτελείται από τις ακόλουθες τρεις διαφορικές εξισώσεις<sup>[1,3,4]</sup>:

Εξίσωση ολίσθησης-διάχυσης του *Fick*

$$\frac{\partial nd}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla nd - vnd) \quad (8.2.1)$$

Εξίσωση συνέχειας του ρεύματος

$$\nabla \cdot \sigma \nabla \Psi = 0 \quad (8.2.2)$$

Εξίσωση *Joule-Heating*

$$-k_{th} \nabla T = J \cdot E \quad (8.2.3)$$

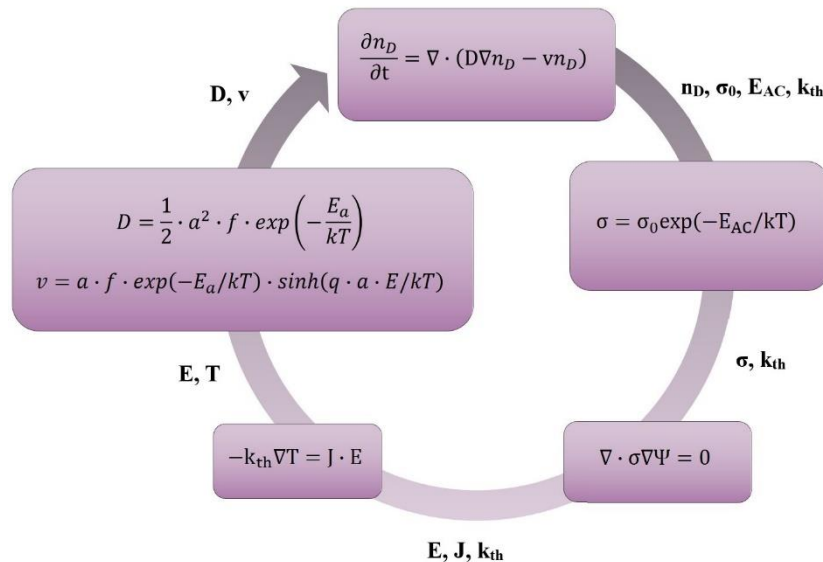
Κάθε μία από τις παραπάνω διαφορικές εξισώσεις έχει μία εξαρτώμενη μεταβλητή, η λύση της οποίας τροφοδοτεί την επόμενη εξίσωση σε κάθε βήμα υπολογιστικού χρόνου της προσομοίωσης όπως φαίνεται στο σχήμα 8.2.1. Είναι πολύ σημαντικό να γίνει σαφές ότι οι τρεις εξισώσεις δεν είναι πλήρως συζευγμένες μεταξύ τους αλλά ανατροφοδοτούμενες η μία από την άλλη. Η εξίσωση ολίσθησης-διάχυσης περιγράφει τη μετανάστευση των κενών θέσεων οξυγόνου ή ενδόθετων ατόμων ψευδαργύρου συνυπολογίζοντας τη συνεισφορά δύο όρων αυτών του δυναμικού που εφαρμόζεται (ολίσθηση) και της βαθμίδας συγκέντρωσης (διάχυση).

Συνεπώς, η εξαρτώμενη μεταβλητή της εξίσωσης ολίσθησης-διάχυσης του *Fick* είναι η συγκέντρωση των φορέων φορτίου [ $nd$ ] σε μονάδες [ $m^{-3}$ ]. Η εξίσωση συνέχειας έχει ως εξαρτώμενη μεταβλητή το δυναμικό [ $\Psi$ ] που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια της διάταξης σε μονάδες [ $V$ ] και η εξίσωση που περιγράφει το τοπικό φαινόμενο *Joule-Heating* τη θερμοκρασία [ $T$ ] σε μονάδες [ $K$ ]. Ο συντελεστής διάχυσης ( $D$ ) και η ταχύτητα ολίσθησης ( $v$ ) δίνονται από τις εξισώσεις 8.2. 4 και 8.2. 5 σε μονάδες [ $m^2/s$ ] και [ $m/s$ ] αντίστοιχα.

$$D = 1/2 \cdot a^2 \cdot f \cdot \exp(-E_a/k_b T) \quad (8.2. 4)$$

$$v = a \cdot f \cdot \exp(-E_a/k_b T) \cdot \sinh(q \cdot a \cdot E/k_b T) \quad (8.2. 5)$$

, όπου  $a$  η απόσταση μεταπήδησης των ηλεκτρονίων σε μονάδες  $nm$ ,  $f$  η συχνότητα απόπειρας θερμικού άλματος διαφυγής σε μονάδες  $Hz$ ,  $E_a$  η ενέργεια μετακίνησης των εγγενών ατελειών του πλέγματος σε μονάδες  $eV$  και  $q$  το φορτίο των ατελειών. Στο κεφάλαιο 3 της θεωρίας έγινε μία εκτενής αναφορά στις ενδογενείς ατέλειες του  $ZnO$  και πως αυτές επηρεάζουν τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Οι ατέλειες  $V_O^{2+}$  και  $Zn_i^{2+}$  χαρακτηρίζονται από το ίδιο φορτίο, ωστόσο διαφέρουν δραματικά στις ενέργειες μετακίνησης εντός του κρυστάλλου, καθώς οι πρώτες έχει υπολογισθεί από τους *Jannotti* και *Van de Walle* με ενέργεια  $1.7 eV$  και οι δεύτερες με ενέργεια  $0.57 eV$ . Η ενέργεια  $E_a$  αναφέρεται αποκλειστικά στις ενέργειες ενεργοποίησης των ατελειών και δεν περιλαμβάνει τον όρο ενέργειας που αφορά το σχηματισμό τους, καθώς θεωρείται ότι ο τελευταίος πραγματοποιήθηκε σε κάποιο από τα πρώιμα στάδια της κατασκευαστικής ολοκλήρωσης της διάταξης και όχι κατά τη διάρκεια του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού της.



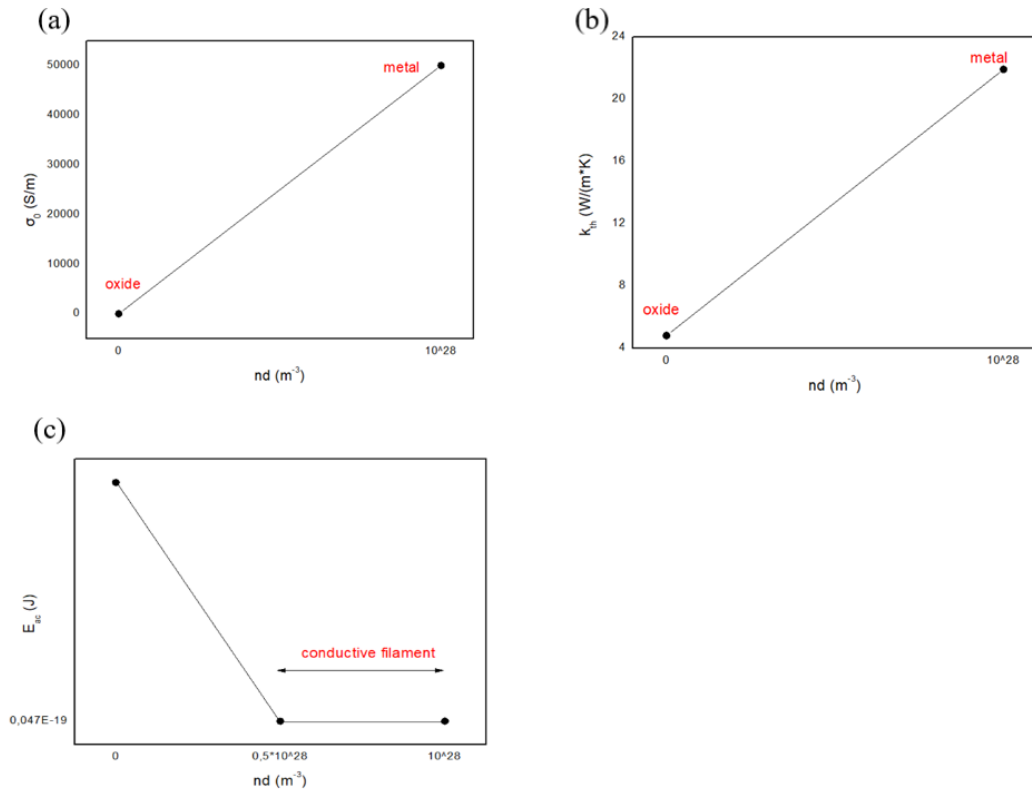
Σχήμα 8.2.1: Σχηματική απεικόνιση κύκλου ανατροφοδοτούμενων εξισώσεων του μαθηματικού μοντέλου της προσομοίωσης.

Προκειμένου να επιλυθούν οι διαφορικές εξισώσεις (8.2. 1 – 8.2. 3) και να εξαχθεί το προφίλ των τριών εξαρτώμενων μεταβλητών  $[nd]$ ,  $[\Psi]$  και  $[T]$  σε όλο το εύρος της διάταξης, απαιτείται η εισαγωγή των παραμέτρων της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma$  και της θερμικής αγωγιμότητας  $k_{th}$  όλων των στρωμάτων από τα οποία συγκροτείται η διάταξη που επρόκειτο να προσομοιωθεί. Τα δύο ηλεκτρόδια είναι μεταλλικά και χαρακτηρίζονται από σταθερές τιμές  $\sigma$  και  $k_{th}$ , γεγονός που δεν ισχύει για το ενεργό ημιαγώγιμο υπόστρωμα οξειδίου του ψευδαργύρου, του οποίου οι τιμές των  $\sigma$  και  $k_{th}$  είναι ισχυρά εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία. Δεδομένου ότι το φαινόμενο εναλλαγής αντίστασης ευθύνεται εξ' ολοκλήρου στο σχηματισμό και διάσπαση του αγωγίμου νήματος, όπως προαναφέρθηκε, είναι αναμενόμενο η εξίσωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας να έχει εξάρτηση και από τη συγκέντρωση των αντίστοιχων εγγενών ατελειών που συγκροτούν το αγωγίμο νήμα. Στο κεφάλαιο 4 της θεωρίας έγινε αναφορά για την αγωγιμότητας θερμικής διέγερσης (εξίσωση 4.2.3. 1), όπου η μετακίνηση των φορέων φορτίου ενεργοποιείται μέσω του φαινομένου *Joule-Heating*. Η εξίσωση 4.2.3. 1, είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τη πραγματοποίηση των προσομοιώσεων, της οποίας η μορφή υπενθυμίζεται ακολούθως:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{ac}/k_b T) \quad (8.2. 6)$$

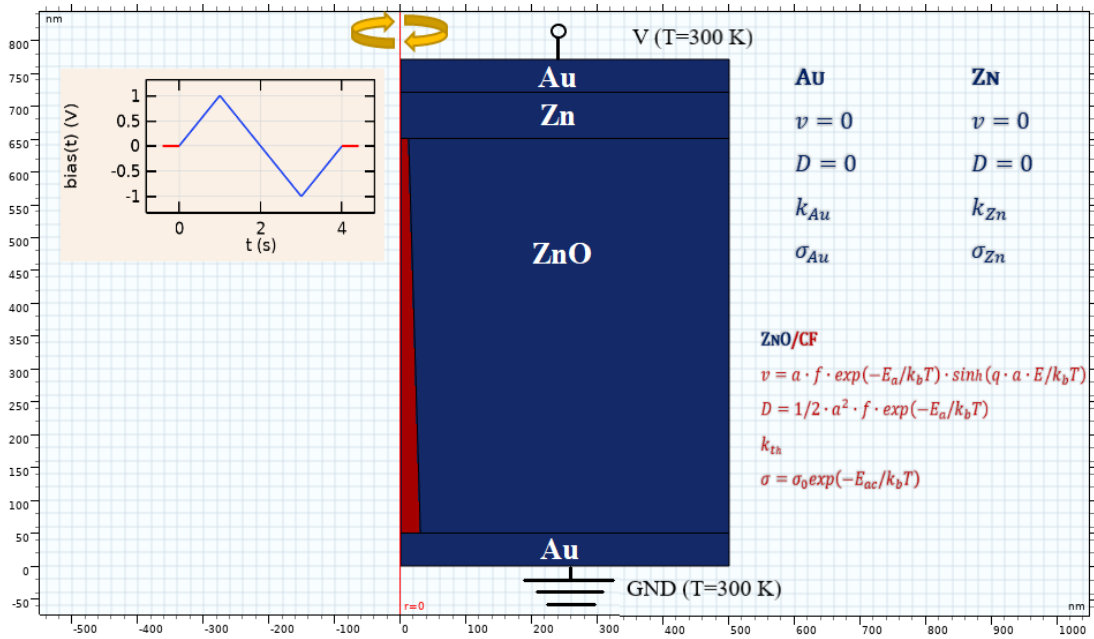
, όπου  $\sigma_0$  ένας προεκθετικός παράγοντας ανεξάρτητος της θερμοκρασίας αλλά εξαρτώμενος από τη συγκέντρωση ατελειών  $nd$  (σχήμα 8.2.2 a), σε μονάδες ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $[S/m]$ ,  $E_{ac}$  η ενέργεια θερμικής ενεργοποίησης επίσης εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση φορέων φορτίου  $nd$  (σχήμα 8.2.2 c). Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης ατελειών επιλέχθηκε να είναι  $10^{28} m^{-3}$ , τιμή η οποία υπολογίστηκε ώστε να είναι συμβατή με τη γεωμετρία της διάταξης και την κρυσταλλική δομή του  $ZnO$ . Η τιμή του προεκθετικού παράγοντα  $\sigma_0$  αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης  $nd$ , με την ελάχιστη τιμή του να αντιστοιχεί στην τιμή της αγωγιμότητας ενός τέλειου κρυστάλλου  $ZnO$  απουσία ατελειών πλέγματος και τη μέγιστη τιμή του να αντιστοιχεί στην τιμή της αγωγιμότητας του μεταλλικού  $Zn$ , στην ιδανική περίπτωση μιας συνεχούς περιοχής αγωγίμου νήματος απογυμνωμένη από οξυγόνα. Η ενέργεια θερμικής ενεργοποίησης  $E_{ac}$  μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης φορέων φορτίου και λαμβάνει μια σταθερή τιμή για τιμή συγκέντρωσης τέτοια ώστε να μπορεί να θεωρηθεί η ύπαρξη μιας μη στοιχειομετρικής περιοχής  $ZnO_{1-x}$  πλεονάσματος ψευδαργύρου και κατ' επέκταση ύπαρξη αγωγίμου νήματος. Η θερμική αγωγιμότητα  $k_{th}$  έχει γραμμική εξάρτηση από τη συγκέντρωση των ατελειών, με την ελάχιστη τιμή της να αντιστοιχεί στη θερμική αγωγιμότητα του  $ZnO$  και την μέγιστη στην θερμική αγωγιμότητα του ψευδαργύρου (σχήμα 8.2.2 b). Συνεπώς, ακολουθήθηκε η ίδια νοοτροπία με εκείνη του προεκθετικού παράγοντα  $\sigma_0$  στην εξίσωση ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Ουσιαστικά, μπορεί η εξίσωση της θερμικής αγωγιμότητας που επιλέχθηκε για τη πραγματοποίηση των προσομοιώσεων να μην εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία, άλλα εξαρτάται έμμεσα μέσω της συγκέντρωσης των ατελειών η μετακίνηση των οποίων ενεργοποιείται από το φαινόμενο *Joule-Heating*. Θα πρέπει να γίνει σαφές πως οι εξισώσεις του συντελεστή διάχυσης και της ταχύτητας ολίσθησης δεν αφορούν τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων αλλά των ατελειών του πλέγματος μέσω των οποίων στη πραγματικότητα κινούνται τα ηλεκτρόνια.





Σχήμα 8.2.2: Σχηματική απεικόνιση (a) προεκθετικού παράγοντα  $\sigma_0$ , (b) θερμικής αγωγιμότητας  $k_{th}$  και (c) ενέργειας θερμικής ενεργοποίησης  $E_{ac}$  συναρτήσει της συγκέντρωσης των ατελειών  $nd$ .

Έχοντας αναφέρει τις διαφορικές εξισώσεις και τις επιμέρους παραμέτρους πάνω στις οποίες βασίζεται το μαθηματικό μοντέλο, η εισαγωγή των αρχικών και συνοριακών συνθηκών μαζί με την περιγραφή της γεωμετρίας στην οποία εφαρμόζονται ολοκληρώνουν τη προσομοίωση. Η δομή που εισήχθη στη προσομοίωση είναι ακριβώς ίδια με εκείνη της πραγματικής διάταξης που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο και χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των ηλεκτρικών μετρήσεων. Στο σχήμα 8.2.3 που ακολουθεί συνοψίζονται οι αρχικές και συνοριακές συνθήκες, καθώς και η γεωμετρία της δομής που προσομοιάστηκε. Η περιοχή με το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί στη μέγιστη συγκέντρωση ατελειών του πλέγματος, δηλαδή  $10^{28} m^{-3}$ , ενώ οι περιοχές με το μπλε χρώμα σε μηδενική συγκέντρωση. Συνεπώς, η προσομοίωση ξεκινά ενώ η διάταξη βρίσκεται στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης και το αγωγίμο νήμα έχει σχηματιστεί. Η ροή των εγγενών ατελειών είναι μηδενική στις διεπιφάνειες των ηλεκτροδίων με το οξείδιο ώστε η διάχυσή τους να επιτρέπεται μόνο εντός του ημιαγωγίμου υποστρώματος. Η αρχική θερμοκρασία ορίστηκε στους  $300 K$ , με τα δύο εξωτερικά άκρα των ηλεκτροδίων να παραμένουν στη θερμοκρασία αυτή καθ' όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης λειτουργώντας έτσι ως καταβόθρες θερμότητας. Το κάτω ηλεκτρόδιο του χρυσού παραμένει μόνιμα γειωμένο, ενώ στο πάνω εφαρμόζεται τριγωνικός παλμός μιας πλήρους σάρωσης με πορεία  $0 \rightarrow positive\ bias \rightarrow 0 \rightarrow negative\ bias \rightarrow 0$ . Το λογισμικό του προγράμματος δίνει τη δυνατότητα προσομοίωσης μιας δισδιάστατης δομής που ορίζεται από δύο συνίστωσες, μία κατάκορυφη και μία ακτινική.



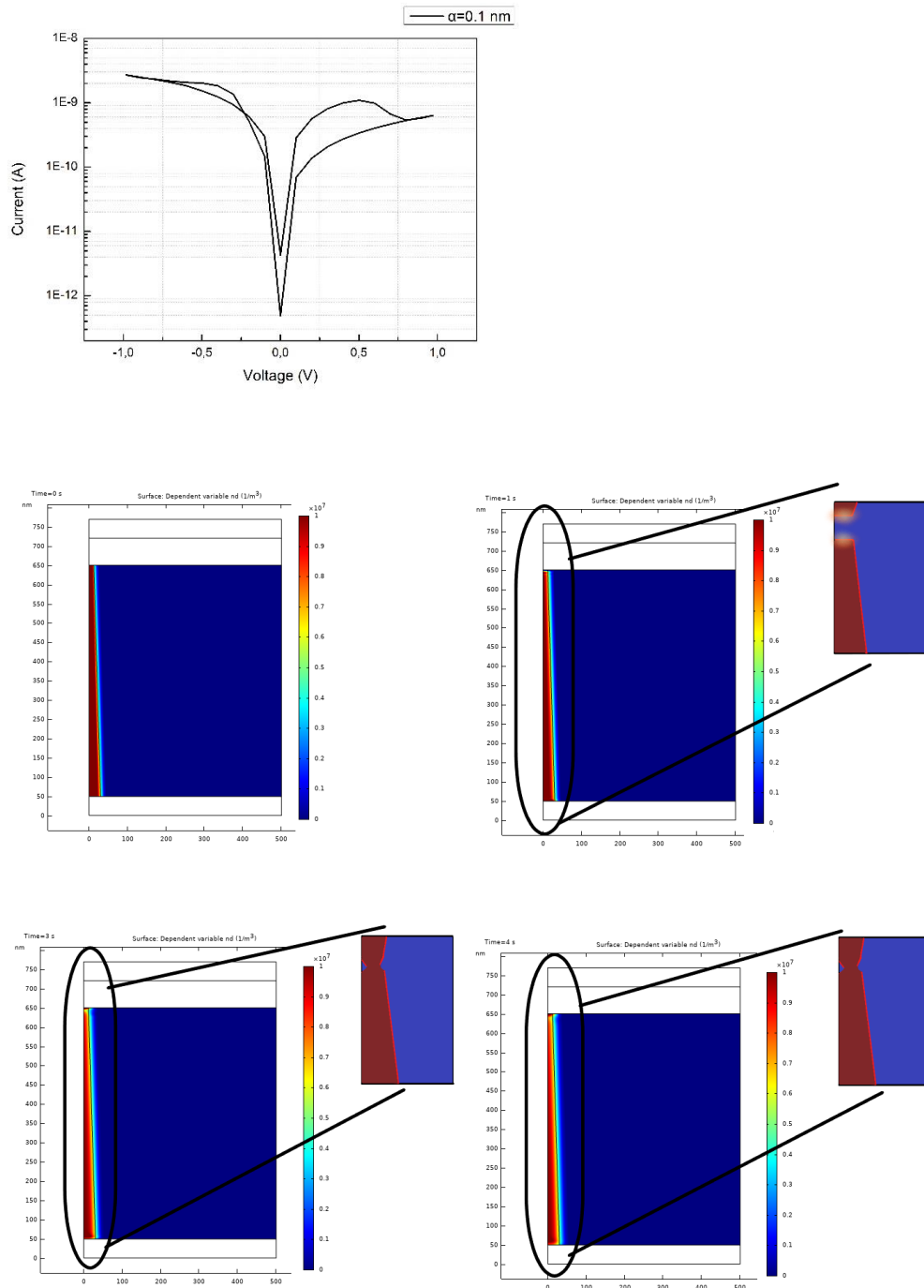
Σχήμα 8.2.3: Από αριστερά προς τα δεξιά σχηματική απεικόνιση εφαρμοζόμενου τριγωνικού παλμού, προσομοιωμένη γεωμετρία της διάταξης, αρχικές και συνοριακές συνθήκες.

### 8.3 Αποτελέσματα προσομοίωσης

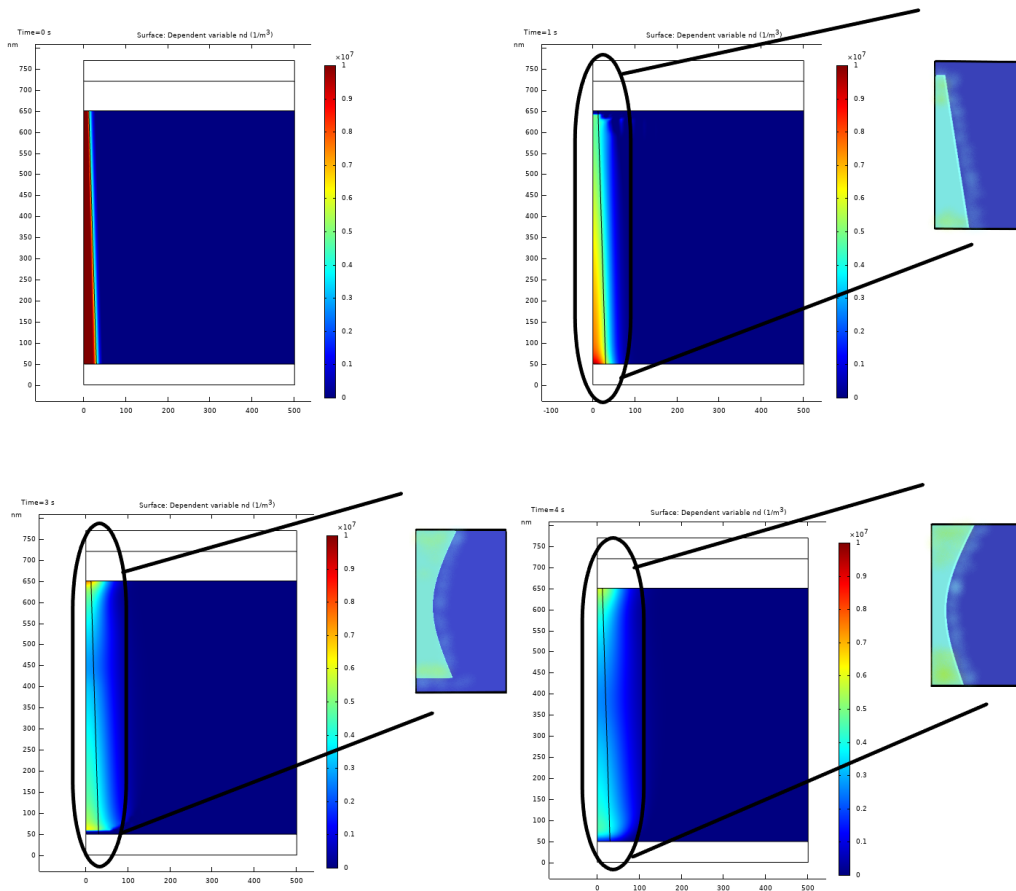
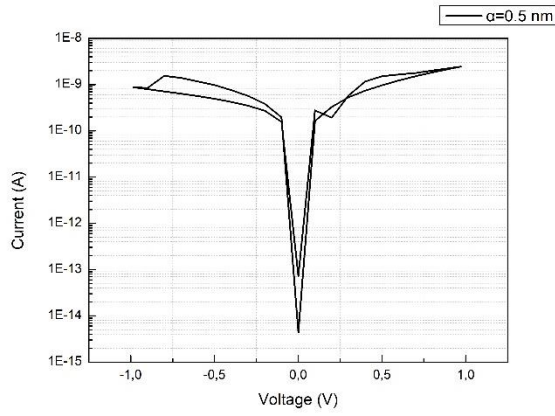
Ακολούθως παρατίθενται μερικά από τα αποτελέσματα της προσομοιωμένης διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO_2$ , το μαθηματικό μοντέλο της οποίας αναφέρεται εκτενώς στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Σε κάθε ένα από τα σχήματα 8.3.1-8.3.8 που ακολουθούν απεικονίζονται τέσσερα στιγμιότυπα της διάταξης που προσομοιάστηκε και αντιστοιχούν σε τέσσερις διαφορετικούς χρόνους του εφαρμοζόμενου παλμού του σχήματος 8.2.3. Οι χρόνοι αυτοί έχουν επιλεγεί ώστε να συμπίπτουν με την τιμή της ελάχιστης και μέγιστης εφαρμοζόμενης τάσης και για τις δύο πολικότητες. Οι χρόνοι είναι  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ . Εκτός από τα τέσσερα στιγμιότυπα κάθε σχήμα συνοδεύεται και από την αντίστοιχη καμπύλη I-V που εξήχθη από τη προσομοίωση. Η προσομοίωση ξεκινά με τη θεώρηση ότι το αγώγιμο νήμα έχει σχηματιστεί κατά μήκος του ημιαγώγιμου υποστρώματος από ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου. Στόχος είναι να διερευνηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης των ενδογενών ατελειών του  $ZnO$  στα αποτελέσματα των εξαγόμενων καμπύλων I-V. Η τιμή της μέγιστης δυνατής συγκέντρωσης σύμφωνα με τη γεωμετρία της διάταξης και το κρυσταλλικό πλέγμα του  $ZnO$  υπολογίστηκε ότι είναι  $10^{28} \text{ m}^{-3}$ , τιμή εκτός της οποίας χρησιμοποιηθήκαν και οι ενδιάμεσες τιμές  $10^7$ ,  $10^{14}$  και  $10^{21} \text{ m}^{-3}$ . Βάσει του μαθηματικού μοντέλου, η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα είναι δύο μεταβλητές που εξαρτώνται άμεσα από τη συγκέντρωση των ενδογενών ατελειών του πλέγματος. Συνεπώς, δε θα μπορούσε να αλλάξει μόνο η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης φορέων φορτίου. Οι καμπύλες των σχημάτων 8.3.1 και 8.3.2 χαρακτηρίζονται από την ίδια τιμή μέγιστης συγκέντρωσης ( $10^7 \text{ m}^{-3}$ ), καθώς και ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας αλλά διαφέρουν ως προς την τιμή της απόστασης μεταπηδήσεων  $a$ . Ομοίως ισχύει για τις καμπύλες των σχημάτων 8.3.3 και 8.3.4 ( $10^{14} \text{ m}^{-3}$ ), 8.3.5 και 8.3.6 ( $10^{21} \text{ m}^{-3}$ ), 8.3.7. και 8.3.8 ( $10^{28} \text{ m}^{-3}$ ). Το μέγιστο ρεύμα των καμπύλων που απεικονίζονται στα σχήματα 8.3.1 και 8.3.2 δεν ξεπερνάει την τιμή των  $10^{-8} \text{ A}$ . Η αντίστοιχη τιμή για τις καμπύλες των σχημάτων 8.3.3 και 8.3.4 είναι  $10^{-6} \text{ A}$ , ενώ για τις καμπύλες των σχημάτων 8.3.5 και 8.3.6 είναι  $10^{-4} \text{ A}$  και τέλος για τις καμπύλες των σχημάτων 8.3.7. και 8.3.8 είναι

$10^{-3}$  A. Συνεπώς, η τιμή της αγωγιμότητας είναι ένας τρόπος να εφαρμοστεί κάποιου είδους ρεύμα συμμόρφωσης στη διάταξη κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, αλλά και να εκτιμηθεί η τιμή αυτής σε μια πειραματική καμπύλη I-V στην οποία δεν εφαρμόζεται κάποιο ρεύμα συμμόρφωσης ή ακόμη και αν εφαρμόζεται η αγωγιμότητα της διάταξης είναι τόσο μικρή που η τιμή του ρεύματος δεν φτάνει την τιμή του ρεύματος συμμόρφωσης. Ένας άλλος τρόπος να εφαρμοστεί ρεύμα συμμόρφωσης σε μία προσομοίωση είναι από τη διάμετρο του αγωγίμου νήματος, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι τόσο μεγαλύτερη είναι και η τιμή του ρεύματος που διαρρέει τη διάταξη. Ωστόσο, στην παρούσα εργασία δεν προτιμήθηκε αυτός ο τρόπος δεδομένου ότι δεν ήταν εφικτή η παρατήρηση τόσο του σχηματισμού του αγωγίμου νήματος όσο και του μεγέθους του σε πραγματικό χρόνο κατά τη διάρκεια του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού της διάταξης.

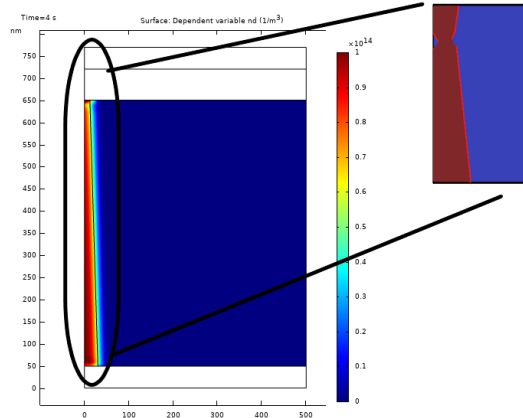
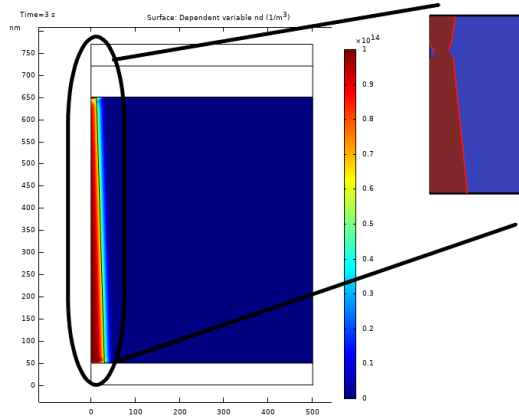
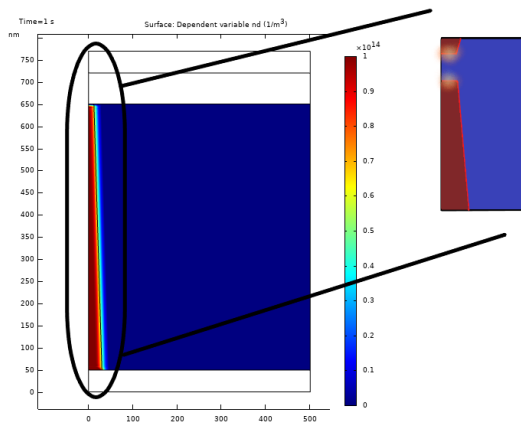
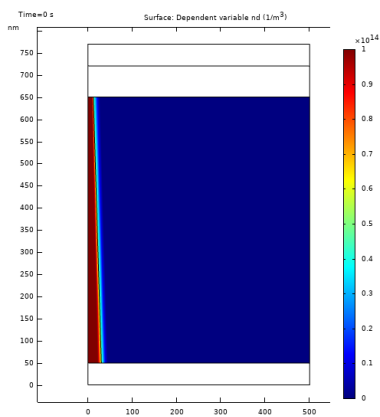
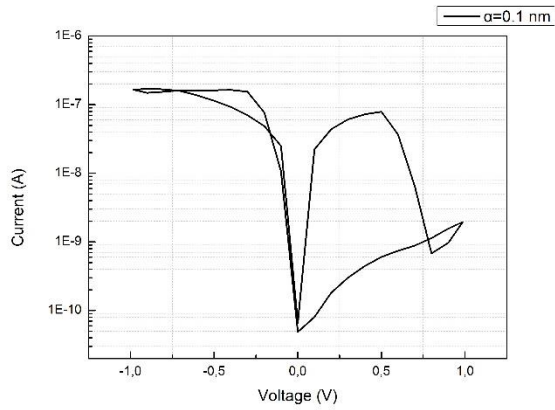
Σε ότι αφορά την απόσταση μεταπήδησεων  $\alpha$ , επιλέχθηκαν δύο τιμές, αυτές των 0,1 και 0.5 nm, καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>[1]</sup> η τιμή της κυμαίνεται ανάμεσα σε αυτό το εύρος για τέτοιου είδους διατάξεις. Αξιοσημείωτο είναι πως τα στιγμιότυπα των σχημάτων στα οποία η τιμή του  $\alpha$  είναι ίση με 0.5 nm είναι σχεδόν πανομοιότυπα (σχήματα 8.3.2, 8.3.4, 8.3.6, 8.3.8), παρόλη τη διαφορά στην τιμή της συγκέντρωσης. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται αντίστοιχα για τα στιγμιότυπα των σχημάτων στα οποία η τιμή του  $\alpha$  είναι ίση με 0.1 nm (σχήματα 8.3.1, 8.3.3, 8.3.5, 8.3.7). Αυτό οφείλεται στην επίδραση που έχει η απόσταση μεταπήδησης  $\alpha$  στην τιμή του συντελεστή διάχυσης  $D$ . Πιο συγκεκριμένα, η τιμή του  $D$  για  $\alpha = 0.5$  nm είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη για  $\alpha = 0.1$  nm, γεγονός που εξηγεί την τάση των  $Zn_i^{+2}$  να διαφεύγουν στο υπόλοιπο μέρος του ZnO.



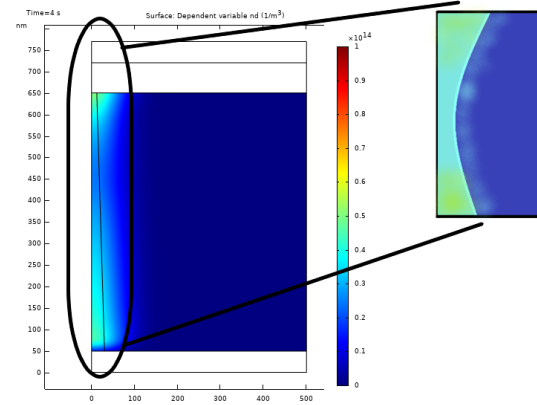
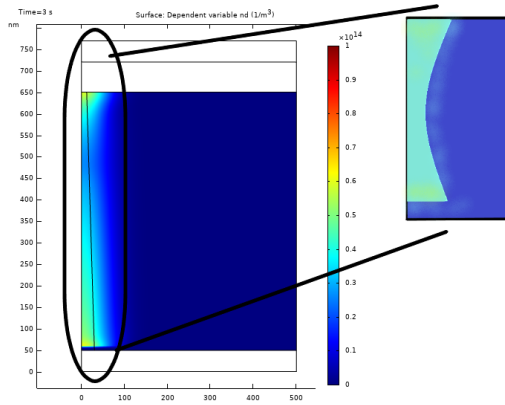
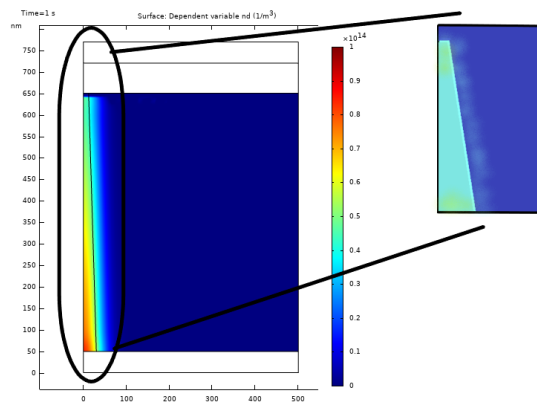
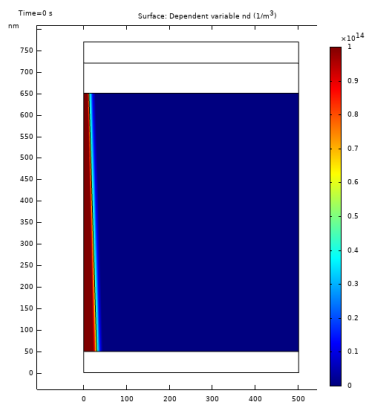
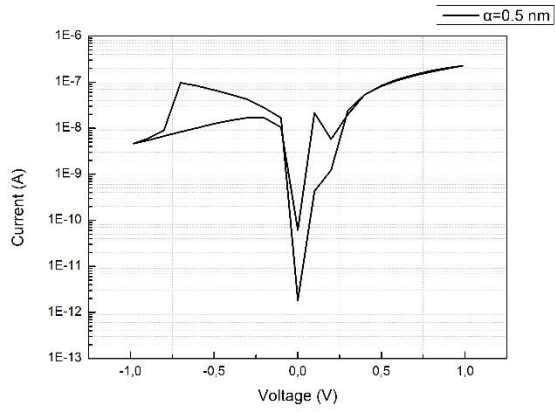
Σχήμα 8.3.1: Σχηματική απεικόνιση προσομοιωμένης καμπύλης I-V της διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO_2$ , καθώς και στιγμιότυπων του προφίλ της συγκέντρωσης των ενδόθετων ατόμων ψευδαργύρου κατά μήκος του ημιαγωγικού υποστρώματος για χρόνους  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ .



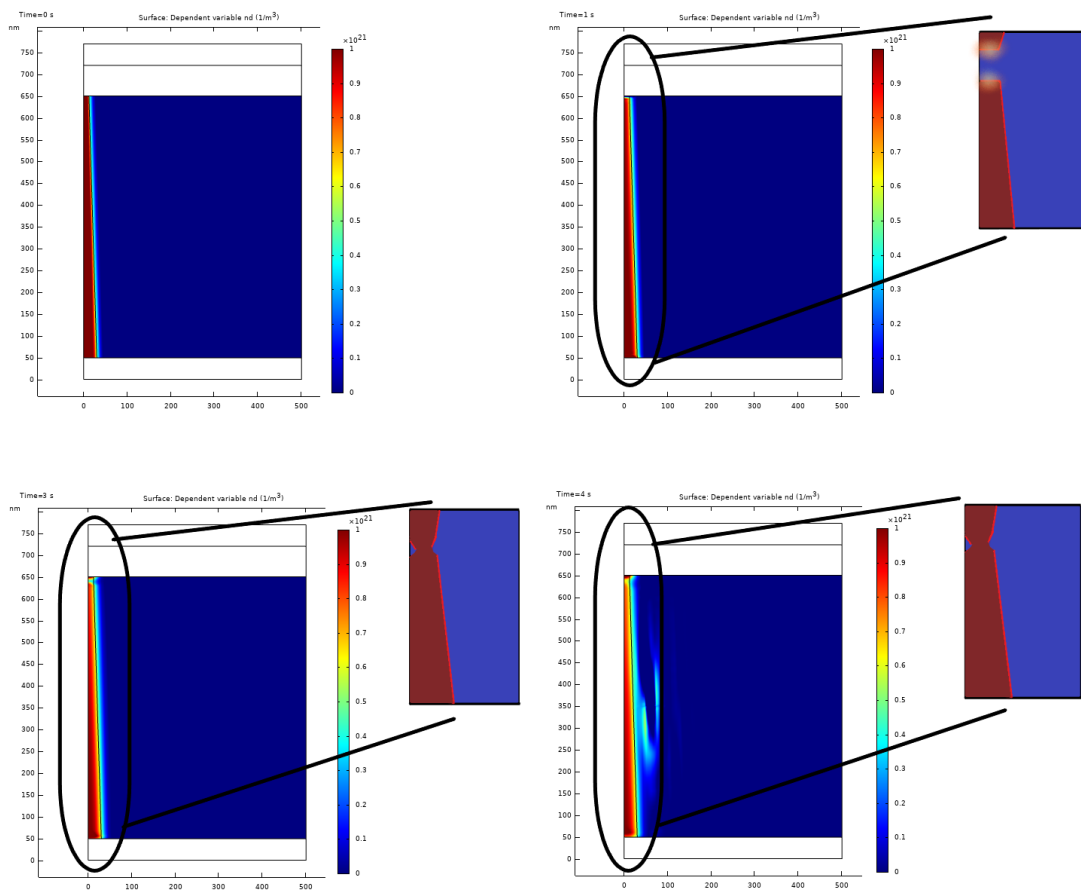
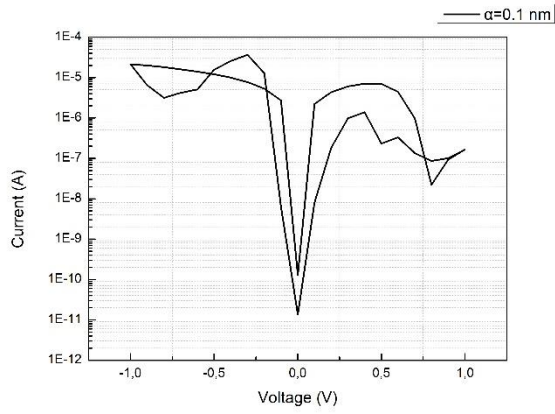
Σχήμα 8.3.2: Σχηματική απεικόνιση προσομοιωμένης καμπύλης I-V της διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO_2$ , καθώς και στιγμιότυπων του προφίλ της συγκέντρωσης των ενδότετων ατόμων ψευδαργύρου κατά μήκος του ημιαγωγικού υποστρώματος για χρόνους  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ .



Σχήμα 8.3.3: Σχηματική απεικόνιση προσομοιωμένης καμπύλης I-V της διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO_2$ , καθώς και στιγμιότυπων του προφίλ της συγκέντρωσης των ενδότετων ατόμων ψευδαργύρου κατά μήκος του ημιαγωγικού υποστρώματος για χρόνους  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ .

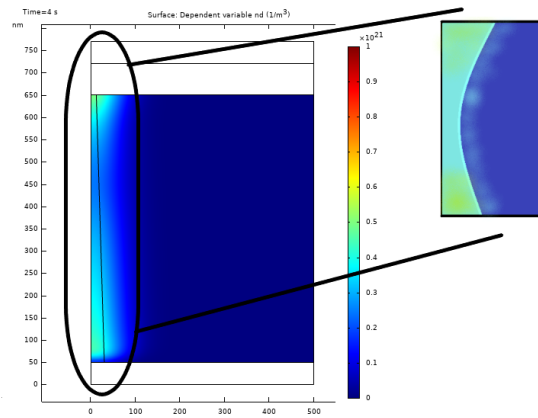
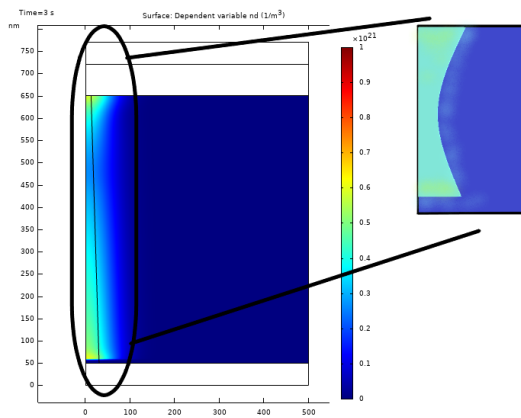
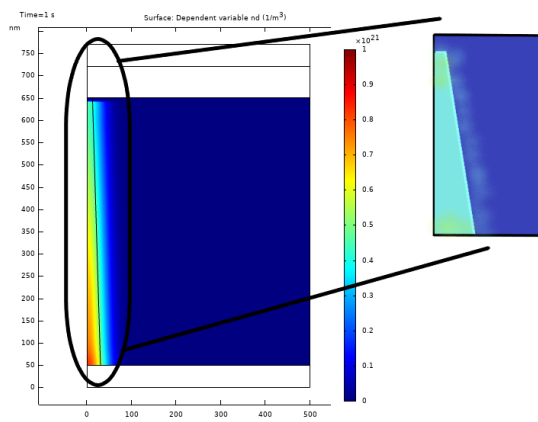
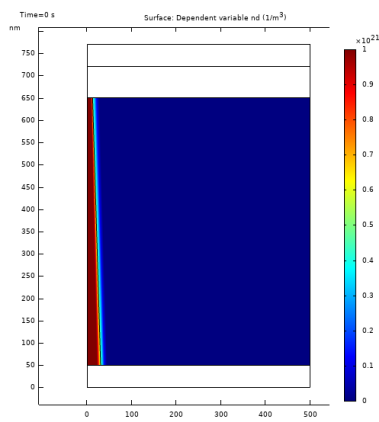
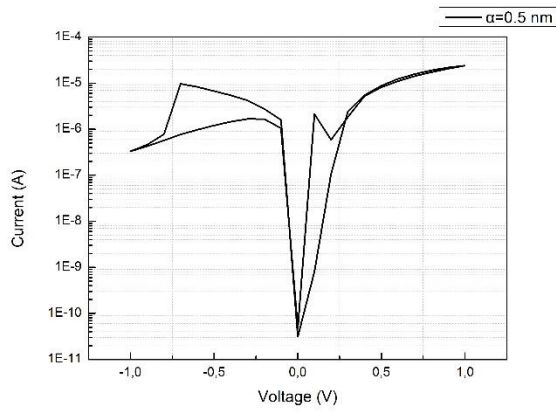


Σχήμα 8.3.4: Σχηματική απεικόνιση προσομοιωμένης καμπύλης I-V της διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO_2$ , καθώς και στιγμιότυπων του προφίλ της συγκέντρωσης των ενδότετων ατόμων ψευδαργύρου κατά μήκος του ημιαγωγικού υποστρώματος για χρόνους  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ .

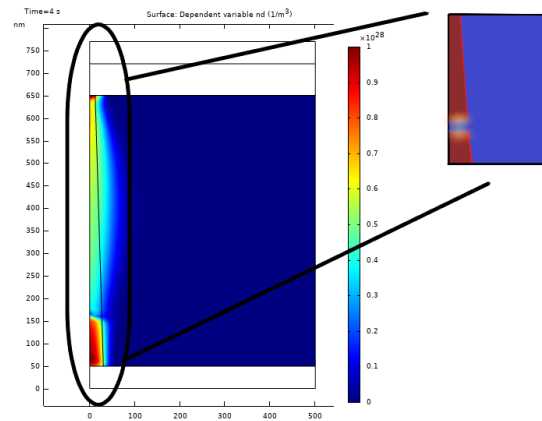
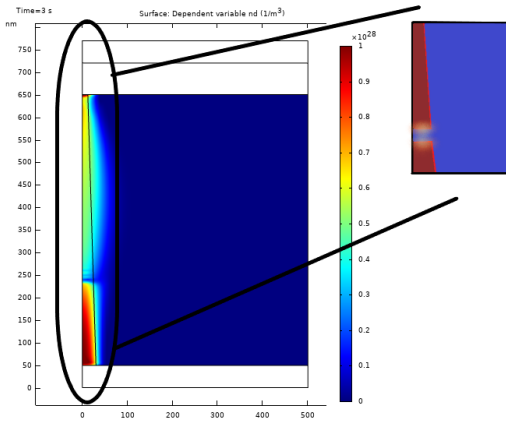
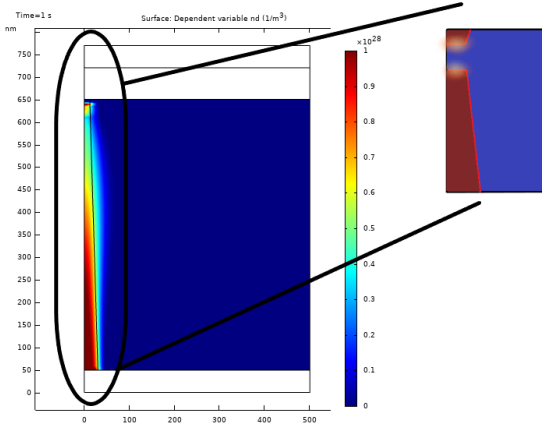
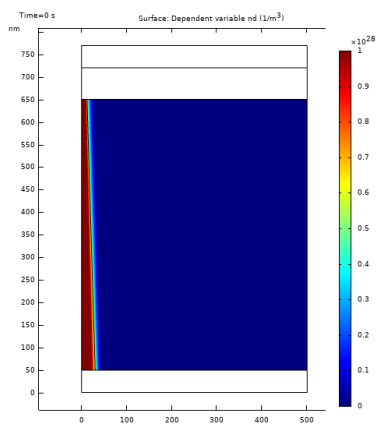
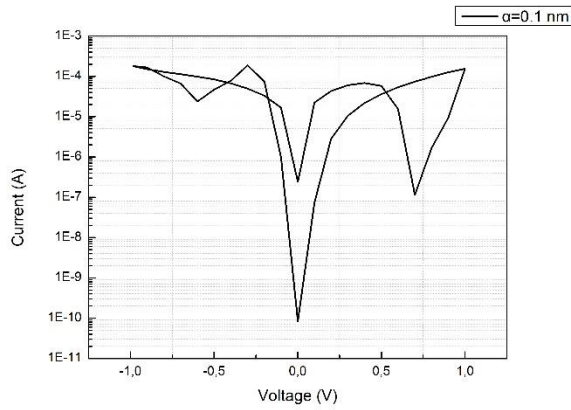


Σχήμα 8.3.5: Σχηματική απεικόνιση προσομοιωμένης καμπύλης I-V της διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO_2$ , καθώς και στιγμιότυπων του προφίλ της συγκέντρωσης των ενδότετων ατόμων ψευδαργύρου κατά μήκος του ημιαγωγικού υποστρώματος για χρόνους  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ .

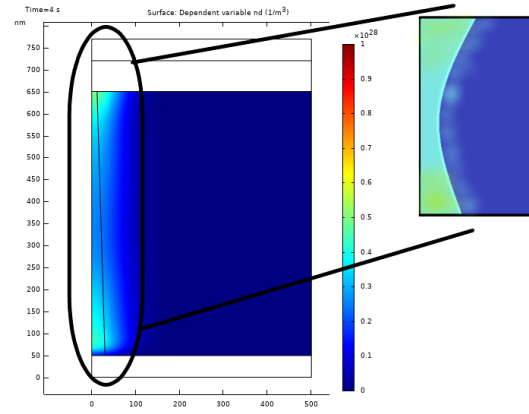
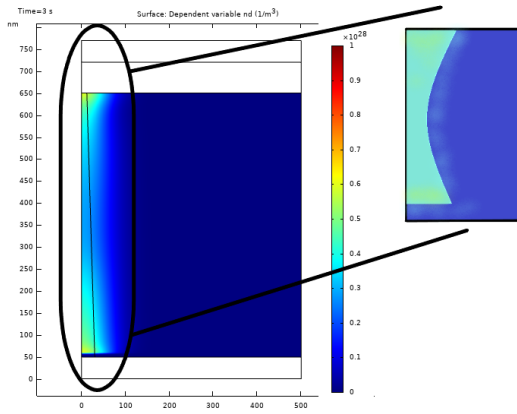
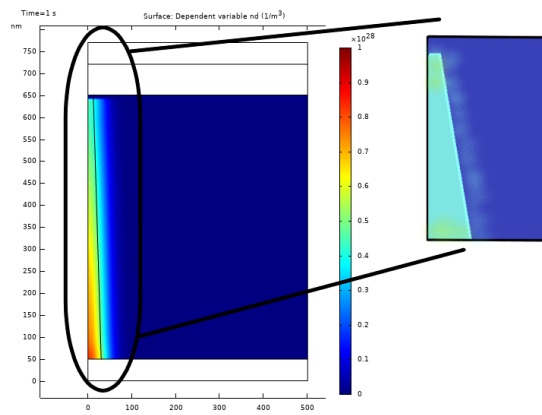
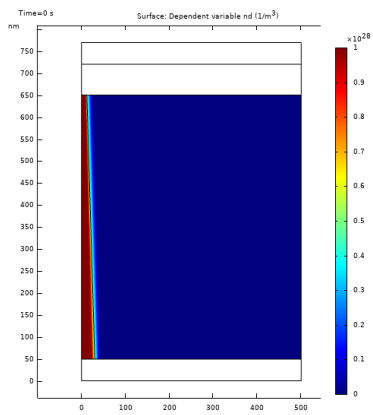
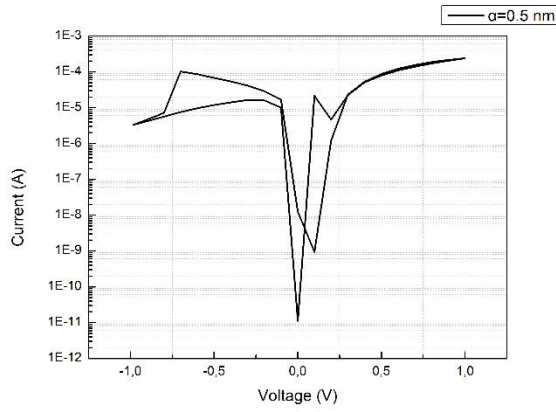




Σχήμα 8.3.6: Σχηματική απεικόνιση προσομοιωμένης καμπύλης I-V της διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO_2$ , καθώς και στιγμιότυπων του προφίλ της συγκέντρωσης των ενδότετων ατόμων ψευδαργύρου κατά μήκος του ημιαγωγικού υποστρώματος για χρόνους  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ .

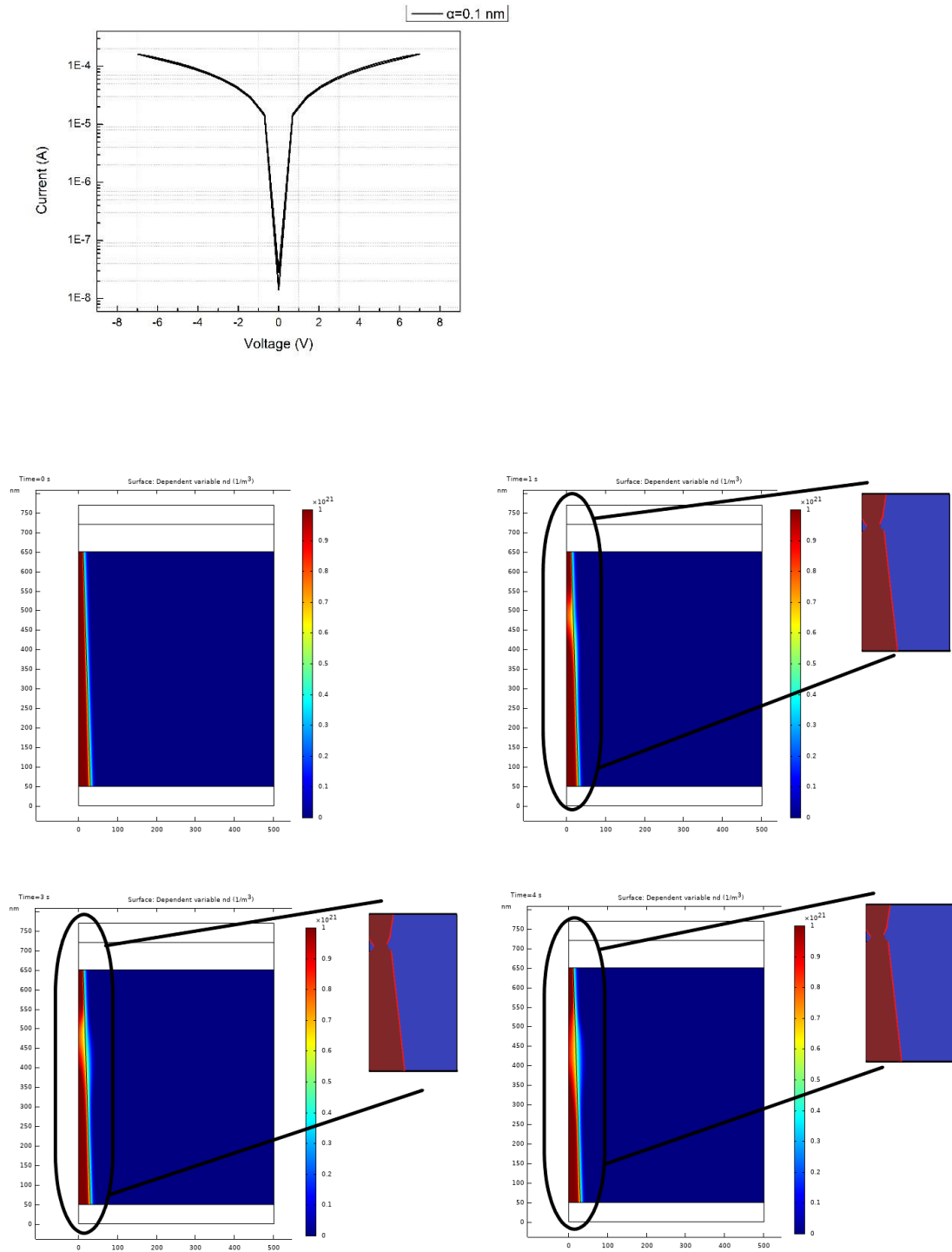


Σχήμα 8.3.7: Σχηματική απεικόνιση προσομοιωμένης καμπύλης I-V της διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO_2$ , καθώς και στιγμιότυπων του προφίλ της συγκέντρωσης των ενδότητων ατόμων ψευδαργύρου κατά μήκος του ημιαγώγιμου υποστρώματος για χρόνους  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ .

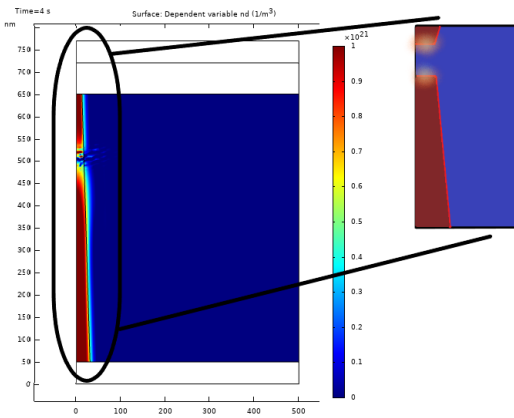
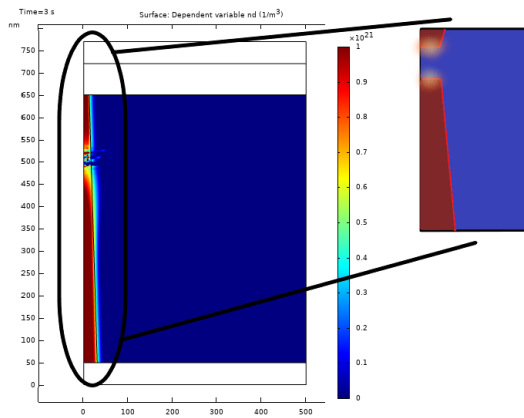
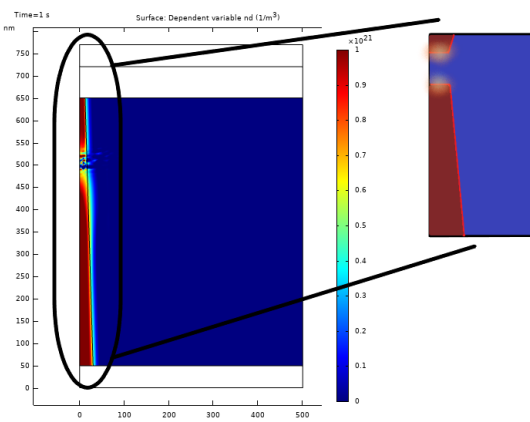
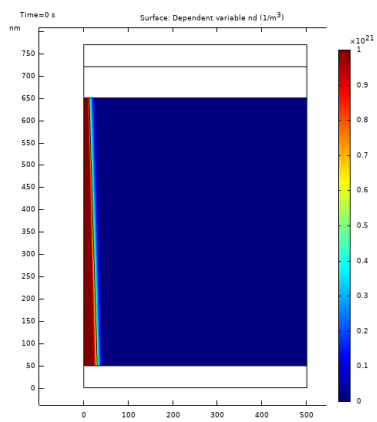
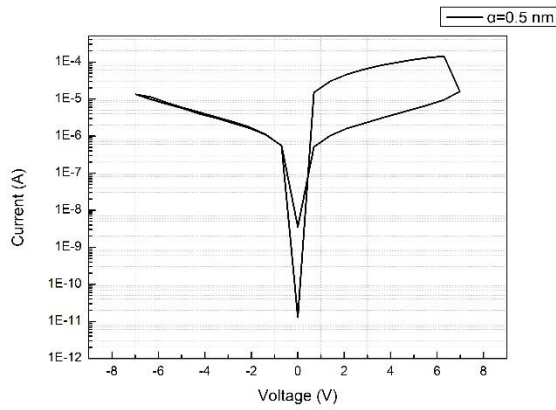


Σχήμα 8.3.8: Σχηματική απεικόνιση προσομοιωμένης καμπύλης I-V της διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO_2$ , καθώς και στιγμιότυπων του προφίλ της συγκέντρωσης των ενδόθετων ατόμων ψευδαργύρου κατά μήκος του ημιαγωγικού υποστρώματος για χρόνους  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ .

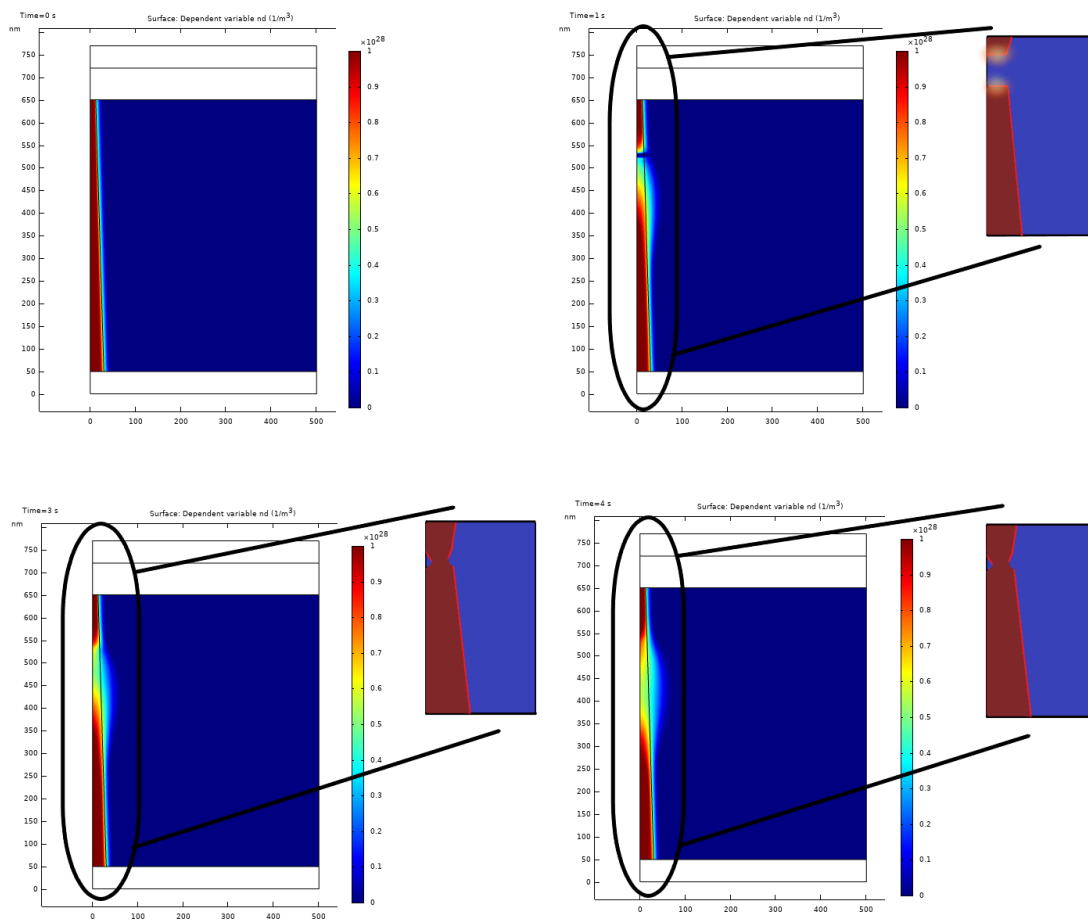
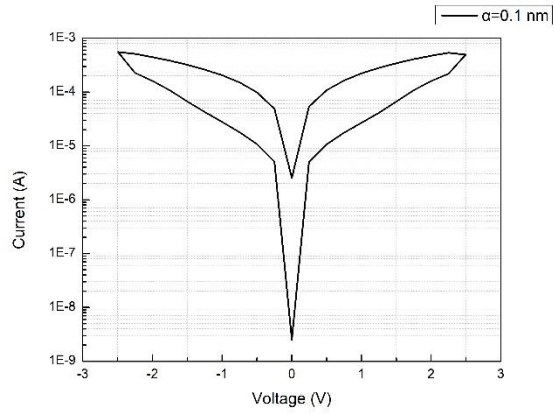
Η ίδια διερεύνηση πραγματοποιήθηκε και για τη περίπτωση που το αγώγιμο νήμα σχηματίζεται από κενές θέσεις οξυγόνου. Τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στα σχήματα 8.3.9-8.3.12 διαφέρουν αρκετά από εκείνα των  $Zn_i^{+2}$ . Για τιμή συγκέντρωσης  $10^7$  και  $10^{14} m^{-3}$ , δεν ήταν εφικτή η ρήξη του αγώγιμου νήματος υπό τη εφαρμογή τάσης μέχρι και  $20 V$ . Οποιαδήποτε τιμή μεγαλύτερη από αυτή δεν θα είχε κάποιο νόημα να δοκιμαστεί δεδομένου ότι η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτρικές μετρήσεις ορίζει τα  $\mp 20 V$  ως ανώτατο όριο. Για αυτό το λόγο τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αφορούν τις τιμές των συγκεντρώσεων  $10^{21} m^{-3}$  (σχήματα 8.3.9 και 8.3.10) και  $10^{28} m^{-3}$  (σχήματα 8.3.11 και 8.3.12). Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί πως σε ότι αφορά τις παραμέτρους του μαθηματικού μοντέλου της προσομοίωσης, κύρια διαφορά ανάμεσα στα δύο αγώγιμα νήματα ( $Zn_i^{+2}$  και  $V_o^{+2}$ ) είναι η τιμή της ενέργειας μετακίνησης<sup>[2]</sup>  $E_a$ , καθώς στην περίπτωση των  $Zn_i^{+2}$  είναι ίση με  $0.57 eV$  και στην περίπτωση των  $V_o^{+2}$  είναι ίση με  $1.7 eV$ . Αξιοσημείωτο είναι πως σε όλες τις καμπύλες ρεύματος-τάσης των σχημάτων 8.3.1-8.3.8 η μέγιστη τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης παραμένει σταθερή στα  $\mp 1$ , γεγονός που καθιστά ευκολότερη τη σύγκριση και την εξαγωγή συμπερασμάτων. Ωστόσο, αυτό δεν ήταν εφικτό στην περίπτωση των  $V_o^{+2}$ , καθώς για τις δύο τιμές συγκεντρώσεων χρειάστηκε διαφορετική τιμή στη μέγιστη εφαρμοζόμενη τάση προκειμένου να προκληθεί ρήξη του αγώγιμου νήματος. Πιο συγκεκριμένα, για τιμή συγκέντρωσης  $10^{21} m^{-3}$ , η τάση που εφαρμόστηκε είναι  $\mp 7 V$ , ενώ για τιμή  $10^{28} m^{-3}$  η τάση που εφαρμόστηκε είναι  $\mp 2.5 V$ . Όπως και στην περίπτωση των  $Zn_i^{+2}$ , διερευνήθηκε ο ρόλος της απόστασης μεταπήδησης  $\alpha$ , οι τιμές της οποίας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ακριβώς ίδιες με εκείνες των  $Zn_i^{+2}$  ( $\alpha = 0.1$  και  $0.5 nm$ )



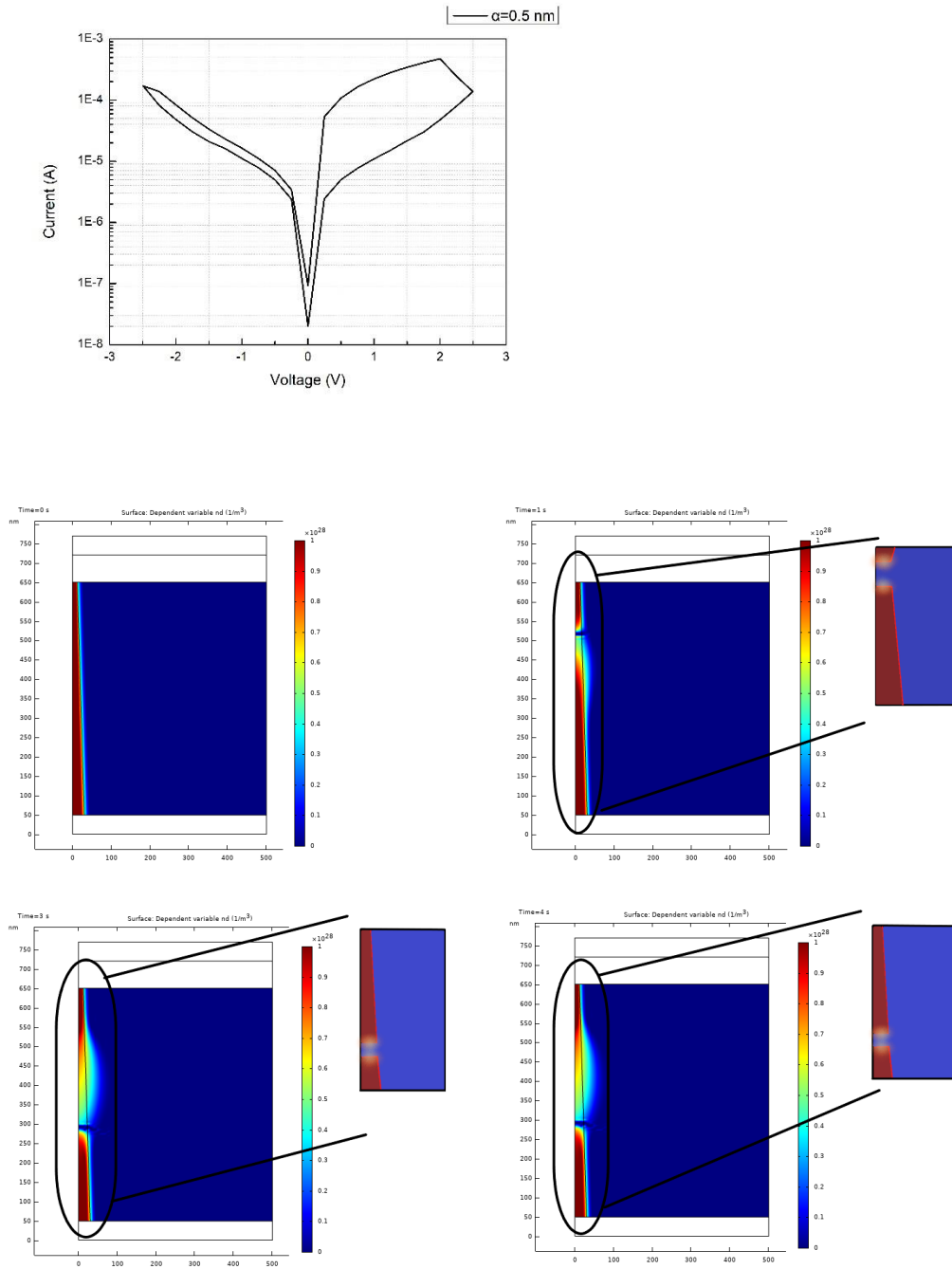
Σχήμα 8.3.9: Σχηματική απεικόνιση προσομοιωμένης καμπύλης I-V της διάταξης με δομή  $\text{Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO}_2$ , καθώς και στιγμιότυπων του προφίλ της συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου κατά μήκος του ημιαγωγικού υποστρώματος για χρόνους  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ .



Σχήμα 8.3.10: Σχηματική απεικόνιση προσομοιωμένης καμπύλης I-V της διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO_2$ , καθώς και στιγμιότυπων του προφίλ της συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου κατά μήκος του ημιαγωγικού υποστρώματος για χρόνους  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ .



Σχήμα 8.3.11: Σχηματική απεικόνιση προσομοιωμένης καμπύλης I-V της διάταξης με δομή  $Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO_2$ , καθώς και στιγμιότυπων του προφίλ της συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου κατά μήκος του ημιαγωγικού υποστρώματος για χρόνους  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ .



Σχήμα 8.3.12: Σχηματική απεικόνιση προσομοιωμένης καμπύλης I-V της διάταξης με δομή  $\text{Au/Zn/ZnO/Au/Si/SiO}_2$ , καθώς και στιγμιότυπων του προφίλ της συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου κατά μήκος του ημιαγωγικού υποστρώματος για χρόνους  $t = 0, 1, 3$  και  $4 \text{ sec}$ .



## Βιβλιογραφία

1. S. Kim, S. Choi, W. Lu, Comprehensive physical model of dynamic resistive switching in an oxide memristor. *ACS Nano*. **8**, 2369–2376 (2014).
2. A. Janotti, C. G. Van de Walle, Native point defects in ZnO. *Physical Review B*. **76** (2007), doi:10.1103/physrevb.76.165202.
3. I. S. Larentis, F. Nardi, S. Balatti, D. C. Gilmer, D. Ielmini, Resistive Switching by Voltage-Driven Ion Migration in Bipolar RRAM—Part II: Modeling. *IEEE Transactions on Electron Devices*. **59** (2012), pp. 2468–2475.
4. I. P. Bousoulas, I. Giannopoulos, P. Asenov, Investigating the origins of high multilevel resistive switching in forming free Ti/TiO<sub>2-x</sub>-based memory devices through experiments and simulations. *Journal of Applied* (2017) (available at <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4977063>).

## Κεφάλαιο 9-Συμπεράσματα-Μελλοντικές Κατευθύνσεις

---

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας παρασκευάστηκαν νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου, τα οποία στη συνέχεια αποτέλεσαν το ενεργό ημιαγώγιμο υπόστρωμα της διάταξης  $Au/Zn/ZnO\ NPs/Si/SiO_2$ . Μελετήθηκε η μη πτητική συμπεριφορά της διάταξης  $Au/Zn/ZnO\ NPs/Si/SiO_2$  που κατασκευάστηκε, παράλληλα με τα αποτελέσματα από δύο ακόμη διατάξεις της δομής  $Ag/ZnO\ NPs/Si/SiO_2$  και  $Au/ZnO\ NPs/Si/SiO_2$ , με στόχο τόσο τη κατανόηση της συνεισφοράς των εγγενών ατελειών του  $ZnO$  ως παγίδες φορέων φορτίου στον μηχανισμό εναλλαγής αντίστασης της διάταξης όσο και των ηλεκτροδίων αυτής.

Συμπερασματικά:

1. Η αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης και του ρεύματος συμμόρφωσης αλλάζει το μηχανισμό εναλλαγής αντίστασης της διάταξης  $Au/Zn/ZnO\ NPs/Si/SiO_2$  από συνήθη σε ασυνήθη διπολικό.
2. Παρατηρήθηκε εκτός της συνήθους και ασυνήθους διπολικής εναλλαγής αντίστασης και εναλλαγή μέσω μεταλλικού νήματος.
3. Παρατηρήθηκαν και ερμηνεύθηκαν φαινόμενα υστέρησης

Μελλοντικές κατευθύνσεις για περαιτέρω μελέτη:

1. Κατασκευή διατάξεων της δομής  $Au/Zn/ZnO\ NPs/Si/SiO_2$ , διαφορετικού πάχους ημιαγώγιμου υποστρώματος.
2. Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός της διάταξης  $Au/Zn/ZnO\ NPs/Si/SiO_2$  σε διαφορετικές θερμοκρασίες με σκοπό την συνεισφορά διαφορετικών μηχανισμών αγωγιμότητας στη ροή του ρεύματος.