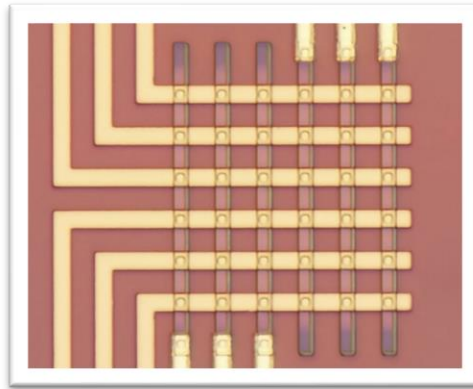




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

## Μνήμες αντιστατών νιτρίδιου του πυριτίου σε ολοκληρωμένες διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων



### ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μαυροπούλης Αλέξανδρος – Ελευθέριος

#### Επιβλέπον:

Δρ. Δημητράκης Παναγιώτης, Διευθυντής ερευνών, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Αθήνα, Ιούνιος 2023





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

**Μνήμες αντιστατών νιτρίδιου του πυριτίου σε  
ολοκληρωμένες διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Μαυροπούλης Αλέξανδρος – Ελευθέριος

**Επιβλέπον:**

Δρ. Δημητράκης Παναγιώτης, Διευθυντής ερευνών, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

**Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή:**

Δημητράκης Παναγιώτης, Διευθυντής ερευνών, ΕΚΕΦΕ «Δ» .....

Τσουκαλάς Δημήτριος, Καθηγητής, ΕΜΠ .....

Ράπτης Ιωάννης, Καθηγητής, ΕΜΠ .....

Αθήνα, Ιούνιος 2023

---

## Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Μνήμες αντιστατών νιτριδίου του πυριτίου σε ολοκληρωμένες διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων» εκπονήθηκε στο καθαρό χώρο και το εργαστήριο ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διευθυντή ερευνών του Ι.Ν.Ν. του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και επιβλέπον της παρούσας εργασίας, Δρ. Δημητράκη Παναγιώτη για τη συνεχή στήριξη, τις πολύτιμες συμβουλές, τις γνώσεις και τη βοήθεια για την επίλυση οποιουδήποτε προβλήματος που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Δεν θα ήταν δυνατή διεκπεραίωση αυτής της εργασίας χωρίς τη συνεχή στήριξη του.

Επιπλέον θα ήθελα ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον κ. Τσουκαλάς Δημήτριος και τον κ. Ράπτης Ιωάννης, που δέχτηκαν να με τιμήσουν με την παρουσία τους στην επιτροπή αξιολόγησης της διπλωματικής μου εργασίας.

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

---

## Περίληψη

Οι μνήμες μεταβλητής αντίστασης (RRAM) είναι από τις πιο πολλά υποσχόμενες μη πτητικές μνήμες, με χαρακτηριστικά όπως πολύ μικρό μέγεθος και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας που τις καθιστούν ιδανικές για την εφαρμογή σε διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων. Αυτές οι διατάξεις είναι πολύ χρήσιμες για την υλοποίηση *in silico* νευρωνικών δικτύων, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε ολοκληρωμένα κυκλώματα χαμηλής κατανάλωσης συσκευές IoT.

Ως ενεργό υλικό για τη μνήμη μεταβλητής αντίστασης επιλέχθηκε το νιτρίδιο του πυριτίου ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), λόγω των πολύ καλών χαρακτηριστικών που παρουσιάζει κατά τη μεταβολή από μια κατάσταση υψηλής αντίστασης σε μια χαμηλής αντίστασης. Το υλικό αυτό έχει μελετηθεί προηγουμένως πάνω σε ντοπαρισμένο υπόστρωμα bulk-Si, όμως δεν έχει εξεταστεί η συμπεριφορά του πάνω σε υπόστρωμα SOI, το οποίο προσφέρει καλύτερη μόνωση από τη μετρητική διάταξη και καθιστά πιο απλή τη κατασκευή των διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων.

Σε αυτή τη μεταπτυχιακή εργασία αρχικά κατασκευάστηκαν και εξετάστηκε η συμπεριφορά των RRAM νιτρίδιου του πυριτίου πάνω σε υπόστρωμα SOI και έτσι παρατηρήθηκε σε σχέση με το bulk-Si βελτιωμένη αντοχή με σημαντικά μεγαλύτερο αριθμό κύκλων λειτουργίας και διατήρηση της κατάστασης χαμηλής αντίστασης για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Επιπλέον, κατασκευάστηκαν, προσομοιώθηκαν και μετρήθηκαν διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων βασισμένες στο νιτρίδιο του πυριτίου. Μελετήθηκαν τα κυριότερα προβλήματα που παρουσιάζουν αυτές οι διατάξεις, όπως είναι η αντίσταση των αγωγίμων γραμμών που περιορίζει το μέγιστο μέγεθος τους και τα ρεύματα διαρροής από μη επιλεγμένες κυψελλίδες μνήμης (memory cells). Για τη καταπολέμηση των ρευμάτων διαρροής από μη επιλεγμένες κυψελλίδες δοκιμάστηκαν διάφορες τεχνικές εγγραφής/ανάγνωσης με σκοπό την εύρεση της καταλληλότερης για την επιτυχημένη λειτουργία της διάταξης.

---

## Abstract

Resistive Random-Access Memories (RRAM) are quite promising non-volatile memories, due to their superior characteristics such as small feature size and low power consumption, which make them an ideal candidate for implementation in a crossbar array architecture. This architecture is very useful for neuromorphic computing accelerators in low power IoT devices.

Silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) was chosen as the RRAM dielectric, because of its promising switching characteristics. This material has been studied before on heavily doped bulk-Si substrate, however its behaviour on SOI substrates is not known. This substrate provides greater isolation from the measurement setup and it makes the fabrication of the crossbar arrays much simpler.

In this work, the characteristics of the silicon nitride on a heavily doped SOI substrate were initially studied. Compared to the bulk-Si it presented better endurance with more operation cycles, as well as improved retention with slower decay rate of the low resistance state.

Moreover, crossbar arrays based on silicon nitride were fabricated, simulated and electrically characterized. The main problems of the crossbar arrays were studied, which include the line resistance, limiting the size of the array and the sneak currents from non-selected cells. In order to tackle the sneak currents, different write/read schemes were tested to find the ideal one for the successful operation of the devices.

---

# Πίνακας Περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	II
ABSTRACT .....	III
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	IV
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	VI
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	IX
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	X
<b>1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>1</b>
1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΝΗΜΕΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ .....	1
1.2 ΜΝΗΜΗ RRAM.....	1
1.2.1 Μηχανισμός σχηματισμού αγώγιμου διαύλου .....	3
<b>2 ΥΛΙΚΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΙΑ ΜΝΗΜΕΣ RRAM – ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ RRAM.....</b>	<b>6</b>
2.1 ΝΙΤΡΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ .....	6
2.1.1 Εναπόθεση υμενίων νιτριδίου του πυριτίου .....	8
2.1.2 Αγωγιμότητα.....	10
2.1.3 Σχηματισμός αγώγιμου διαύλου .....	13
2.1.4 Διάχυση χαλκού.....	13
2.2 ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΔΙΑΣΤΑΥΡΟΥΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΜΝΗΜΩΝ RRAM .....	14
2.2.1 Ρεύματα διαρροής από μη επιλεγμένες κυψελίδες.....	16
2.2.2 Αντίσταση αγώγιμων γραμμών .....	18
2.2.3 Επιλογέας μνημών.....	19
2.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ RRAM .....	20
2.3.1 Καθαρισμός .....	20
2.3.2 Χημική εναπόθεση (CVD) .....	21
2.3.3 Λιθογραφία .....	24
2.3.4 Εγχάραξη.....	24
2.3.5 Sputtering .....	25

<b>3</b>	<b>ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ .....</b>	<b>26</b>
3.1	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ SCHOTTKY .....	26
3.2	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ POOLE – FRENKEL.....	27
3.3	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ FOWLER – NORDHEIM ΚΑΙ DIRECT TUNNELING.....	28
3.4	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΦΟΡΤΙΩΝ ΧΩΡΟΥ (SPACE – CHARGE LIMITED CONDUCTION).....	29
3.5	ΙΟΝΤΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ .....	30
3.6	ΩΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ .....	30
3.7	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ TRAP-ASSISTED TUNNELING (TAT).....	31
3.8	ΣΧΕΣΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ – ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ.....	32
<b>4</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>33</b>
4.1	ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ .....	33
4.2	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ .....	40
4.2.1	<i>Μετρήσεις I-V.....</i>	<i>40</i>
4.2.2	<i>Μετρήσεις C-F – Φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης .....</i>	<i>42</i>
4.2.3	<i>Μετρήσεις C-V.....</i>	<i>45</i>
4.2.4	<i>Μετρήσεις θορύβου.....</i>	<i>46</i>
<b>5</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....</b>	<b>47</b>
5.1	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	47
5.1.1	<i>Μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM).....</i>	<i>47</i>
5.1.2	<i>Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων Χ (XPS) .....</i>	<i>48</i>
5.1.3	<i>Ηλεκτρικές μετρήσεις.....</i>	<i>48</i>
5.2	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΔΙΑΣΤΑΥΡΟΥΜΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ.....	61
5.2.1	<i>Μελέτη αντίστασης αγώγιμων γραμμών .....</i>	<i>61</i>
5.2.2	<i>Μελέτη ρευμάτων διαρροής από μη επιλεγμένες κυψελίδες.....</i>	<i>67</i>
<b>6</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>74</b>
6.1	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ .....	75
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>77</b>
	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>82</b>



---

## Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Μεταβολή αντίστασης των RRAM σε σχέση με τους κύκλους λειτουργίας. Παρατηρείται η κατάρρευση του διηλεκτρικού [4].....	2
Σχήμα 1.2: Διαδικασία SET και RESET για διάταξη RRAM.....	3
Σχήμα 1.3: Κίνηση μεταλλικών ιόντων εντός του διηλεκτρικού υλικού κατά το SET και το RESET [9] .....	4
Σχήμα 2.1: Δεσμοί μεταξύ Si, N και O ατόμων στα νιτρίδια του πυριτίου. Το Si και το N σχηματίζουν τετραγωνικές και τριγωνικές δομές, ενώ το O σχηματίζει εύκαμπτες δομές [13] .....	6
Σχήμα 2.2: Δεσμοί N-Si στο στοιχειομετρικό νιτρίδιο του πυριτίου [14] .....	7
Σχήμα 2.3: Μόριο σιλανίου (SiH <sub>4</sub> ) [15] .....	8
Σχήμα 2.4: Ενεργειακές στάθμες ατελειών (παγίδων) στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στο a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [16] .....	10
Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμών αγωγιμότητας στο νιτρίδιο του πυριτίου. (α) Ωμική αγωγιμότητα (β) Μηχανισμός Poole – Frenkel (γ) Μηχανισμός Fowler – Nordheim [13] .....	11
Σχήμα 2.6: Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για νιτρίδιο του πυριτίου πλούσιο σε Si, για το στοιχειομετρικό και για οξυνιτρίδιο (α) Στην ωμική περιοχή. (β) Διάγραμμα Poole – Frenkel ( $J/E - E^{1/2}$ ). OH (ωμική περιοχή), PF (περιοχή Poole – Frenkel), FN (περιοχή Fowler – Nordheim). (γ) Διάγραμμα Fowler – Nordheim ( $J/E^2 - 1/E$ ) [13] .....	12
Σχήμα 2.7: Τεχνικές εγγραφής και ανάγνωσης α) V/2 και β) V/3 [28].....	15
Σχήμα 2.8: Μοναδιαία κυψελίδα με επιφάνεια $4F^2$ που επαναλαμβάνεται για το σχηματισμό της διάταξης διασταυρούμενων ηλεκτροδίων .....	15
Σχήμα 2.9: α) Κύκλωμα μέτρησης τάσης με αισθητήρια αντίσταση και β) κύκλωμα μέτρησης ρεύματος με ενισχυτή διαντίστασης [29] .....	16
Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση α) διάταξης διασταυρούμενων ηλεκτροδίων, β) ρευμάτων διαρροής στη διάταξη και γ) αντίστοιχο κύκλωμα μονοπατιού των ρευμάτων διαρροής [28].....	17
Σχήμα 2.11: α) Εξάρτηση ορίου ανάγνωσης σε σχέση με την τιμή της αισθητήριας αντίστασης, β) Όριο τάσης ανάγνωσης υπολογισμένο για 2x2 διάταξη [29].....	18
Σχήμα 2.12: Σχηματισμός λεπτού υμενίου στην επιφάνεια ενός υποστρώματος με τη μέθοδο CVD [15] .....	22

Σχήμα 2.13: Διαφορά εναποτιθέμενου και θερμικά παρασκευασμένου οξειδίου πάνω σε πυρίτιο [15]	22
.....	
Σχήμα 2.14: Αντιδραστήρας APCVD [15]	23
Σχήμα 2.15: Αντιδραστήρας LPCVD [15]	23
Σχήμα 2.16: Αντιδραστήρας PECVD [15]	24
Σχήμα 3.1: Ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας για αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές (διηλεκτρικά)	26
Σχήμα 3.2: Μηχανισμός αγωγιμότητας Schottky	27
Σχήμα 3.3: Μηχανισμός αγωγιμότητας Poole – Frenkel	28
Σχήμα 3.4: Μηχανισμός αγωγιμότητας Fowler – Nordheim	29
Σχήμα 4.1: Προσομοίωση εμφύτευσης φωσφόρου με 40keV α) για διαφορετικές δόσεις και διαφορετικά πάχη προστατευτικού οξειδίου (ανόπτηση στους 1050°C για 30s) και β) σύγκριση ανόπτηση σε φούρνο στους 900°C με ταχεία ανόπτηση (RTA) στους 1050°C για 20s	33
Σχήμα 4.2: Κυψελίδα μάσκας λιθογραφίας πέντε στρωμάτων που σχεδιάστηκε για το δείγμα	34
Σχήμα 4.3: Σχεδιάγραμμα ροής διεργασιών κατασκευής δείγματος διασταυρούμενων ηλεκτροδίων	38
Σχήμα 4.4: Προσομοίωση tcad των διεργασιών κατασκευής των δειγμάτων: α) Εναπόθεση Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , β) ισοτροπική εγχάραξη Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , γ) ανισοτροπική εγχάραξη λωρίδων κάτω ηλεκτροδίων, δ) εναπόθεση SiO <sub>2</sub> , ε) ισοτροπική εγχάραξη οπών για επαφές πάνω και κάτω ηλεκτροδίων, στ) εναπόθεση μετάλλων (αλουμίνιο και χαλκός/πλατίνα) και ζ) τομή ολοκληρωμένης δομής	39
Σχήμα 4.5: Αντίστοιχο κύκλωμα των δειγμάτων που μετρήθηκαν με φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης	43
Σχήμα 4.6: Θεωρητικό διάγραμμα α) ε' -log( $\omega$ ) και ε'' -log( $\omega$ ) και β) σ' -log( $\omega$ ) και σ'' -log( $\omega$ ) για δείγμα που αντιστοιχεί στο κύκλωμα αντίσταση-πυκνωτή συνδεδεμένα παράλληλα	43
Σχήμα 4.7: Θεωρητική καμπύλη C-V χαμηλής και υψηλής συχνότητας για πυκνωτές MOS (p-type)	45
Σχήμα 4.8: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης μέτρησης θορύβου	46
Σχήμα 5.1: α) Εικόνα TEM και β) φάσμα XPS Si2p των δειγμάτων Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	47
Σχήμα 5.2: Διαγράμματα ρεύματος τάσης για μνήμες RRAM σε α) bulk-Si και β) SOI υπόστρωμα. γ) στατιστική ανάλυση τάσεων όπου συμβαίνει SET/RESET και δ) αντιπροσωπευτικό κύκλωμα δείγματος-διάταξης για SOI και bulk υπόστρωμα όπου φαίνεται η απομόνωση του SOI από τη βάση του σταθμού ακίδων	49

Σχήμα 5.3: α) 70 διαδοχικοί κύκλοι SET/RESET για RRAM σε SOI με $I_{CC} = 100\mu A$ , β) μετρούμενο ρεύμα στα +0.1V σε HRS και LRS για το δείγμα στο Σχήμα 5.3α και γ) μείωση του ρεύματος με το πέρασμα του χρόνου για RRAM σε SOI και bulk-Si.....	50
Σχήμα 5.4: Διπλά λογαριθμικά διαγράμματα ρεύματος-τάσης για τον α) πρώτο κύκλο SET και τον β) δεύτερο κύκλο SET [6] .....	54
Σχήμα 5.5: Διαγράμματα Nyquist για RRAM σε SOI και bulk-Si για τις καταστάσεις α) Fresh, RESET και β) SET .....	56
Σχήμα 5.6: Μέση τιμή α) πραγματικού και β) φανταστικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς και γ) πραγματικού και δ) φανταστικού μέρους αγωγιμότητας για μνήμες RRAM πάνω σε υπόστρωμα SOI στη κατάσταση Fresh .....	57
Σχήμα 5.7: Διαγράμματα χωρητικότητας-τάσης για RRAM σε SOI α) σε σχέση με τη συχνότητα μέτρησης και β) σε σχέση με το εμβαδό της μνήμης. γ) σύγκριση μετρούμενης χωρητικότητας με προσομοίωση στο Sentaurus tcad και δ) διάγραμμα ενεργειακών ζωνών μετρούμενης διάταξης από προσομοίωση tcad.....	58
Σχήμα 5.8: Διακύμανση ρεύματος όπως μετρήθηκε για RRAM σε SOI και bulk-Si υπόστρωμα.....	59
Σχήμα 5.9: Τυχαίος τηλεγραφικός θόρυβος που καταγράφηκε για RRAM σε α) SOI και β) bulk-Si υπόστρωμα και ιστόγραμμα συχνότητας εμφάνισης του ρεύματος που καταγράφηκε για RRAM σε γ) SOI και δ) bulk-Si υπόστρωμα (με συνεχή γραμμή παρουσιάζεται η καλύτερη κατανομή Gauss που ταιριάζει στα πειραματικά αποτελέσματα).....	60
Σχήμα 5.10: Διάγραμμα ρεύματος-τάσης από μέτρηση 4 point probe στο εμφυτευμένο δείγμα SOI για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης του πυριτίου .....	62
Σχήμα 5.11: Σχηματική αναπαράσταση διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων που κατασκευάστηκαν α) τρισδιάστατη, β) όπως φαίνεται μια δομή 4×4 από τη μάσκα λιθογραφίας (αντίστοιχες είναι και οι 2×2 και 8×8) και γ) δομή 6×6.....	63
Σχήμα 5.12: Σάρωση τάσης α) ενός πάνω ηλεκτροδίου και β) ενός κάτω ηλεκτροδίου για διατάξεις 2×2, 4×4, 6×6 (μόνο BE) και 8×8 και γ) σύγκριση μέτρησης κάτω ηλεκτροδίου 2×2 με προσομοίωση tcad .....	64
Σχήμα 5.13: Γραμμική σχέση απόστασης-αντίστασης για α) τα πάνω και β) τα κάτω ηλεκτρόδια. Αντίσταση όλων των γ) πάνω και δ) κάτω ηλεκτροδίων σε διάταξη 8×8 .....	65
Σχήμα 5.14: Απαιτούμενος χρόνος για τη σταθεροποίηση του ρεύματος μετά από εφαρμογή παλμού τάσης για τα πάνω ηλεκτρόδια και τα κάτω ηλεκτρόδια, β) μεγέθυνση διαγράμματος τη χρονική στιγμή εφαρμογής του παλμού.....	66

Σχήμα 5.15: SET/RESET κυψελίδας T2-B2 ανάλογα με τον αριθμό των μνημών σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης.....	68
Σχήμα 5.16: SET της μνήμης α) T4-B4 σε διάταξη 4×4 και της β) T8-B8 σε διάταξη 8×8 με τις τρεις τεχνικές εγγραφής και ανάγνωσης όταν όλες οι υπόλοιπες μνήμες βρίσκονται σε LRS .....	69
Σχήμα 5.17: Λόγος ορίου ρεύματος ανάγνωσης CRM για την μνήμη Tn-Bn σε α) διάταξη 2×2 μεταβάλλοντας των αριθμό των κυψελίδων σε LRS και β) για διατάξεις 2×2, 4×4 και 8×8 όταν όλες οι κυψελίδες βρίσκονται σε LRS.....	69
Σχήμα 5.18: SET/RESET σε διάταξη 2×2 με τη τεχνική V/3 μετρώντας το ρεύμα από όλα τα ηλεκτρόδια σε σχέση με τον αριθμό των μνημών σε LRS. Οι κυψελίδες που βρίσκονται σε LRS συμβολίζονται με κόκκινα τετράγωνα στο υπόμνημα πάνω δεξιά.....	70
Σχήμα 5.19: Αντίσταση μεταξύ διπλανών αγωγίμων γραμμών των α) πάνω ηλεκτροδίων και β) των κάτω ηλεκτροδίων.....	71
Σχήμα 5.20: Προσομοίωση tcad τμήματος διάταξης 6×6 για τον υπολογισμό του ηλεκτρικού πεδίου που σχηματίζεται στο οξειδίο TEOS κατά μήκος του άξονα παράλληλο με τις πάνω αγωγίμες γραμμές	72
Σχήμα 5.21: α) Σαρώσεις ρεύματος-τάσης για διάταξη 2×2, 6×6 και μεταξύ δύο διπλανών κάτω αγωγίμων γραμμών, β) προσομοίωση tcad αυξημένου χρόνου εγχάραξης του οξειδίου όπου φαίνεται η επαφή χαλκού-πυριτίου.....	73
Σχήμα 6.1: Πυκνότητα ρεύματος πυκνωτή μη ανοπτησμένου οξειδίου σε σχέση με τη μετρούμενη μεταξύ δύο διπλανών κάτω αγωγίμων γραμμών δομής 6×6.....	75
Σχήμα 6.2: α) Μετρούμενη χωρητικότητα ανοπτησμένου και μη οξειδίου εναποτιθέμενο με LPCVD TEOS πάχους 100nm και εμβαδού 400μm×400μm, β) δείκτης διάθλασης.....	76

## Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1.1: Σχηματισμός αγωγίμου διαύλου σε διάταξη Ag/SiO <sub>2</sub> /Pt [4] .....	4
Εικόνα 2.1: Εικόνες SEM διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων RRAM. Οι μεταλλικές γραμμές σχηματίστηκαν μέσω τεχνικής lift-off [27].....	14
Εικόνα 4.1: α) Χημική εστία του καθαρού χώρου και β) ιοντικός εμφυτευτής.....	35
Εικόνα 4.2: α) Αντιδραστήρες LPCVD και β) λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης .....	36

Εικόνα 4.3: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου από τα δείγματα που κατασκευάστηκαν των διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων α) 2×2, β) 4×4, γ) 6×6 compact, δ) 8×8, ε) 6×6 και στ) εικόνα SEM τομής αγωγίμης γραμμής Si των κάτω ηλεκτροδίων καλυμμένη από SiO <sub>2</sub> .....	37
Εικόνα 4.4: HP 4155A Semiconductor Parameter Analyzer.....	41
Εικόνα 4.5: Σταθμός ακίδων .....	42
Εικόνα 4.6: HP 4284A LCR Meter .....	44

## Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1.1: Κύρια χαρακτηριστικά διατάξεων RRAM [4].....	5
Πίνακας 2.1: Κύριοι παράμετροι ενός επιλογέα μνήμων.....	20
Πίνακας 3.1: Σχέση πυκνότητας ρεύματος – ηλεκτρικού πεδίου για κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας [10] .....	31
Πίνακας 4.1: Κυριότερες διαστάσεις διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων του δείγματος.....	35
Πίνακας 4.2: Ρυθμός εγχάραξης υλικών με BHF.....	36
Πίνακας 4.3: Διαγράμματα τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας.....	40
Πίνακας 5.1: Μέσος όρος ( $\mu$ ) και τυπική απόκλιση ( $\sigma$ ) τάσεων SET/RESET για τις μνήμες σε υποστρώματα SOI και bulk-Si .....	51
Πίνακας 5.2: Συγκέντρωση παγίδων που υπολογίστηκε για το νιτρίδιο του πυριτίου από τις $V_{TR}$ και $V_{TFL}$ του Σχήματος 5.4 .....	55
Πίνακας 5.3: Τιμές των αντιστάσεων $R_s$ , $R_p$ και της χωρητικότητας $C_p$ του αντίστοιχου κυκλώματος που εκφράζει τις διατάξεις .....	56
Πίνακας 5.4: Αντίσταση τμήματος αγωγίμων γραμμών μεταξύ δύο διαδοχικών RRAM .....	67
Πίνακας 5.5: Χρόνος φόρτισης και αποφόρτισης πάνω και κάτω αγωγίμων γραμμών μετά την εφαρμογή παλμού +0.2V πλάτους 500μs.....	67

---

# 1 Εισαγωγή

## 1.1 Γενικά στοιχεία για τις μνήμες υπολογιστών

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

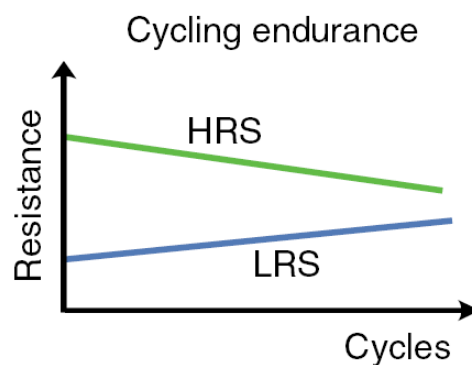
Οι μνήμες που χρησιμοποιούνται από τα υπολογιστικά συστήματα χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις πτητικές (volatile) μνήμες DRAM (Dynamic Random Access Memories) και της μη πτητικές (non-volatile). Οι πτητικές μνήμες απαιτούν τροφοδοσία έτσι ώστε να διατηρήσουν τα δεδομένα τους και οι ταχύτητες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

## 1.2 Μνήμη RRAM

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

αντίσταση, τον πυκνωτή και το πηνίο. Τα memristor έχουν την ιδιότητα να αποθηκεύουν πληροφορία σε μορφή αντίστασης, η οποία μπορεί να μεταβληθεί ανάμεσα σε δύο ή περισσότερες καταστάσεις. Οι συσκευές αυτές παρουσιάζουν αρκετό ενδιαφέρον για την αντικατάσταση των μνημών flash, καθώς έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν σε διατάξεις μικρότερες των 10nm×10nm [1], επιτρέποντας έτσι μεγάλη πυκνότητα διατάξεων σε μικρό χώρο, πράγμα που είναι επιθυμητό λόγω της συνεχής μείωσης του μεγέθους των ηλεκτρονικών συσκευών που χρησιμοποιούνται στη καθημερινότητα. Λόγω αυτού του χαρακτηριστικού τους είναι ιδανικές για τη χρήση τους σε δομές διασταυρούμενων ηλεκτροδίων, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε νευρωνικά δίκτυα [2] και σε χαμηλής κατανάλωσης συσκευές IoT [3]. Επιπλέον διαθέτουν και άλλες επιθυμητές ιδιότητες, όπως υψηλή ταχύτητα μεταβολής της αντίστασης, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, δυνατότητα δημιουργίας τρισδιάστατων δομών και συμβατότητα με τεχνολογίες CMOS. Επιπρόσθετα, τα memristor παρουσιάζουν βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη πλαστικότητα, παρόμοια με αυτή των βιολογικών νευρώνων και έχουν τη δυνατότητα να βρουν εφαρμογές σε τεχνολογίες τεχνητής νοημοσύνης, καθώς διαθέτουν χαρακτηριστικά που τα επιτρέπουν να προσομοιώσουν νευρώνες [4].

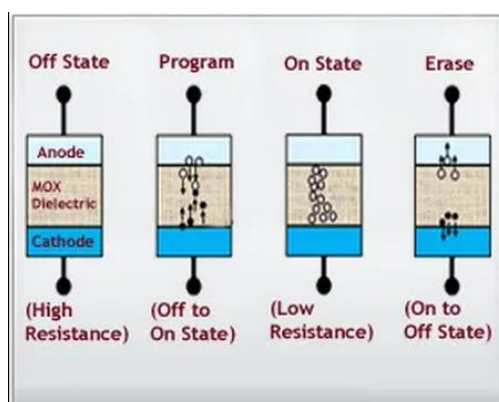
Παρόλα αυτά, τα memristors δεν έχουν βρει εφαρμογές σε εμπορικές συσκευές. Αυτό οφείλεται στο ότι ορισμένες φορές παρουσιάζουν απρόβλεπτη συμπεριφορά και μικρό αριθμό κύκλων λειτουργίας. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητο να μελετηθεί η συμπεριφορά τους και οι μηχανισμοί λειτουργίας τους [4].



*Σχήμα 1.1: Μεταβολή αντίστασης των RRAM σε σχέση με τους κύκλους λειτουργίας. Παρατηρείται η κατάρρευση του διηλεκτρικού [4]*

Οι μνήμες RRAM βασίζονται στη μεταβολή της αγωγιμότητας του μονωτή. Με την εφαρμογή μιας τάσης δημιουργείται ένα αγώγιμο μονοπάτι εντός του μονωτικού υλικού, αυξάνοντας την αγωγιμότητα του. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται SET και αντιστοιχεί σε κατάσταση μνήμης

1, δηλαδή σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης (**LRS**). Το διηλεκτρικό υλικό έχει την ικανότητα να διατηρήσει αυτή την αγώγιμη κατάσταση. Η διαδικασία αυτή είναι αντιστρεπτή με την εφαρμογή τάσης αντίθετης πολικότητας, για τις διπολικές μνήμες και έτσι πραγματοποιείται το RESET, δηλαδή η κατάσταση της μνήμης γίνεται ξανά 0 και το διηλεκτρικό διαθέτει ξανά υψηλή αντίσταση (**HRS**), άρα και χαμηλή αγωγιμότητα. Υπάρχουν επιπλέον οι μονοπολικές μνήμες, στις οποίες το RESET πραγματοποιείται με τάση ίδιας πολικότητας με το SET, όμως διαφορετικής έντασης.



Σχήμα 1.2: Διαδικασία SET και RESET για διάταξη RRAM

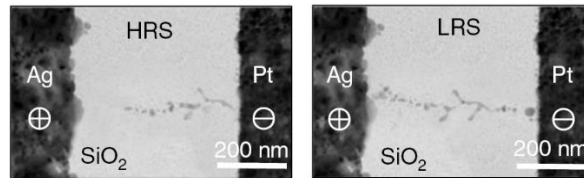
### 1.2.1 Μηχανισμός σχηματισμού αγώγιμου διαύλου

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

Τα συνηθισμένα μέταλλα των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται για τις μνήμες ECM είναι ο χαλκός (Cu) και άργυρος (Ag). Το πάνω μεταλλικό ηλεκτρόδιο, με την εφαρμογή ορισμένης τάσης, αντιδρά ηλεκτροχημικά και οξειδώνεται ( $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^-$ ) με αποτέλεσμα υπό την επίδραση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου να διαχέονται τα ιόντα του μέσα στο διηλεκτρικό προς το κάτω ηλεκτρόδιο. Όταν τα ιόντα έρχονται σε επαφή με το πίσω μεταλλικό ηλεκτρόδιο ανάγονται και ουδετεροποιούνται. Επομένως, εντός του διηλεκτρικού το μεταλλικό ιόν μέσω της αντίδρασης αναγωγής μετατρέπεται σε αδρανές μεταλλικό ιόν και σχηματίζει μεταλλικούς νανο-διαύλους με τα άλλα μεταλλικά άτομα. Με αυτό τον τρόπο η αντίσταση του διηλεκτρικού, και κατά συνέπεια της μνήμης, μειώνεται σημαντικά και έρχεται σε μια κατάσταση χαμηλής αντίστασης, που αντιστοιχεί στη κατάσταση 1 της μνήμης. Η μετάβαση

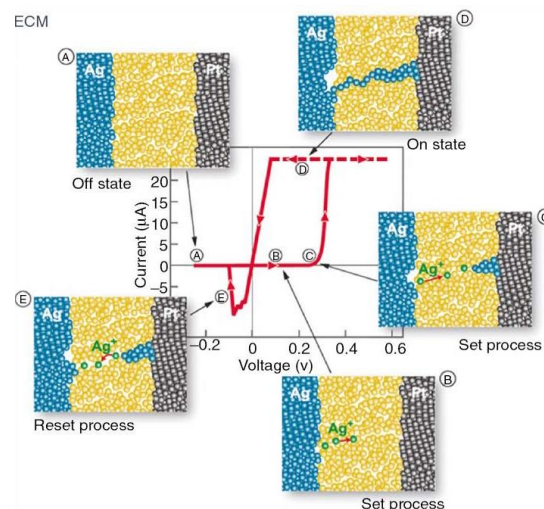


αυτή από την υψηλή αντίσταση στη χαμηλή ονομάζεται SET. Κατά το RESET, με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης διαλύεται ηλεκτροχημικά ο αγωγίμος διάυλος [5]. Όλες οι παραπάνω διαδικασίες περιγράφονται στο Σχήμα 1.3. Η πειραματική επιβεβαίωση των μεταλλικών διαύλων φαίνεται στην Εικόνα 1.1.



*Εικόνα 1.1: Σχηματισμός αγωγίμου διαύλου σε διάταξη Ag/SiO<sub>2</sub>/Pt [4]*

Ένα άλλο είδος μνήμης RRAM είναι οι λεγόμενες **VCM** (Valence Change Mechanism). Σε αυτές τις μνήμες το αγωγίμο μονοπάτι σχηματίζεται από ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος του διηλεκτρικού, που μπορεί να είναι κενά οξυγόνου ή αζώτου, τα οποία οφείλονται στην απουσία των ατόμων αυτών. Η μελέτη του μηχανισμού αυτού δεν είναι εύκολη λόγω της δυσκολίας ανίχνευσης της διάχυσης των κενών οξυγόνου. Με την εφαρμογή τάσης τα ιόντα του οξυγόνου που δεν είναι κορεσμένα και έχουν ελεύθερους δεσμούς διαχέονται λόγω της τάσης πόλωσης προς το ηλεκτρόδιο και ανάγονται εκεί. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός αγωγίμου διαύλου από τα κενά που έχουν δημιουργηθεί λόγω των ιόντων οξυγόνου που κατέληξαν στο ηλεκτρόδιο. Κατά το RESET το οξυγόνο στο ηλεκτρόδιο δεσμεύει ηλεκτρόνια λόγω της τάσης που εφαρμόζεται και διαχέεται προς τα κενά που έχει αφήσει στον αγωγίμο διάυλο, οπότε αυτός αρχίζει να διαλύεται και η αντίσταση αυξάνεται ξανά [6].



*Σχήμα 1.3: Κίνηση μεταλλικών ιόντων εντός του διηλεκτρικού υλικού κατά το SET και το RESET [7]*

Επιπλέον, υπάρχουν οι μνήμες TCM (Thermochemical mechanism), η λειτουργία των οποίων βασίζεται σε στοιχειομετρικές αλλαγές στο οξείδιο, λόγω αύξησης της θερμοκρασίας με τη διέλευση του ρεύματος [8]

*Πίνακας 1.1: Κύρια χαρακτηριστικά διατάξεων RRAM [4]*

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

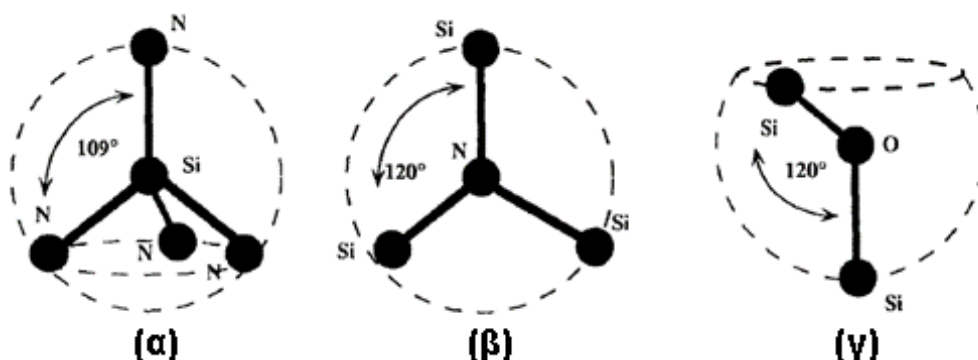
## 2 Υλικά Διηλεκτρικών Για Μνήμες RRAM – Διεργασίες Κατασκευής Δειγμάτων RRAM

Για τη κατασκευή του μονωτικού στρώματος των μνημών RRAM μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα πλήθος υλικών. Τέτοια υλικά είναι κεραμικά, όπως τα οξειδία ή τα **νιτρίδια**. Το οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) χρησιμοποιείται συχνά λόγω του υψηλού λόγου ( $>10^5$ ) της αντίστασης στην HRS προς την αντίσταση στην LRS (λόγος ON/OFF), της υψηλής αντοχής του ( $>10^4$  κύκλους SET/RESET) και της γρήγορης μεταβολής από την κατάσταση χαμηλής αγωγιμότητας στη κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας (switching). Επιπλέον το οξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) είναι συνηθισμένη επιλογή ως διηλεκτρικό, λόγω της καλής του απόδοσης σε συνδυασμό με χαμηλό θόρυβο [9]. Τα νιτρίδια θα αναλυθούν αναλυτικότερα στη συνέχεια.

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

### 2.1 Νιτρίδιο του πυριτίου

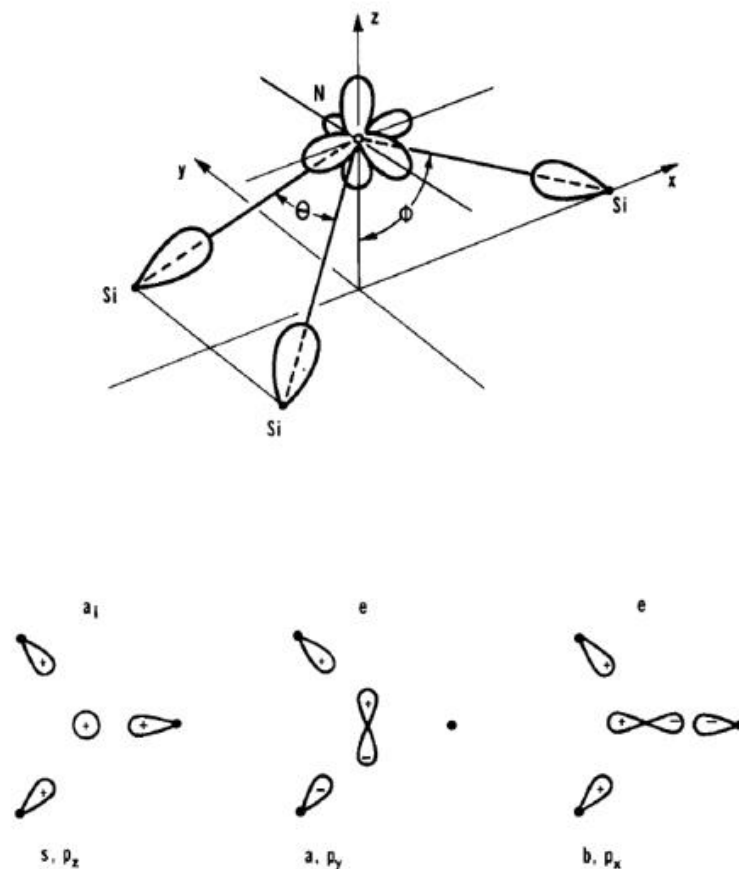
Τα νιτρίδια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη κατασκευή του διηλεκτρικού στρώματος στις μνήμες RRAM. Διαθέτουν ιδιότητες, όπως γρήγορη μεταβολή μεταξύ των HRS και LRS και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Παρακάτω θα αναλυθεί το νιτρίδιο του πυριτίου, το οποίο μελετήθηκε για τη κατασκευή των δειγμάτων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



*Σχήμα 2.1: Δεσμοί μεταξύ Si, N και O ατόμων στα νιτρίδια του πυριτίου. Το Si και το N σχηματίζουν τετραγωνικές και τριγωνικές δομές, ενώ το O σχηματίζει εύκαμπτες δομές [10]*

Το νιτρίδιο του πυριτίου είναι ένα κεραμικό υλικό το οποίο λόγω του συνδυασμού των καλών φυσικών, μηχανικών, ηλεκτρικών και οπτικοηλεκτρικών ιδιοτήτων που διαθέτει έχει κινήσει το ερευνητικό ενδιαφέρον για την εύρεση εφαρμογών του στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροδιαστημική βιομηχανία, στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, στα φωτοβολταϊκά πάνελ και στην ιατρική [11]. Πιο συγκεκριμένα αναφορικά με τις εφαρμογές του σε νανοδιατάξεις για ηλεκτρονικές συσκευές, χρησιμοποιείται πολύ συχνά ως ηλεκτρικός μονωτής. Επιπλέον χρησιμοποιείται με σκοπό να εμποδίσει τη διάχυση των ατόμων της ιοντικής εμφύτευσης, προστατεύοντας έτσι το υπόστρωμα του πυριτίου. Οι χημικοί δεσμοί του  $\text{Si}_3\text{N}_4$  διαθέτουν πιο ομοιοπολικό χαρακτήρα σε σχέση με αυτούς του  $\text{SiO}_2$  με αποτέλεσμα το  $\text{Si}_3\text{N}_4$  να παρουσιάζει καλύτερη αντίσταση στη διάχυση [11].

Το στοιχειομετρικό νιτρίδιο του πυριτίου ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) συναντάται σε τρεις κρυσταλλικές δομές, την  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\gamma$ , ενώ το άμορφο νιτρίδιο του πυριτίου ( $\text{a-SiN}_x$   $0 < x < 1.33$ ) συναντάται σε πολλές μορφές και παρουσιάζει ένα πλήθος διαφορετικών φυσικών, χημικών, ηλεκτρικών και μηχανικών ιδιοτήτων [11].

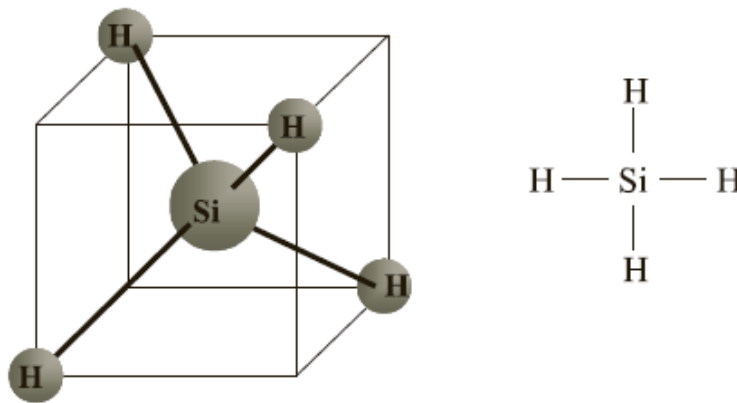


Σχήμα 2.2: Δεσμοί N-Si στο στοιχειομετρικό νιτρίδιο του πυριτίου [11]

Αναφορικά με τα χαρακτηριστικά του δεσμού του  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , το Si διαθέτει τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα και σχηματίζεται μια τετραγωνική δομή, που είναι αποτέλεσμα του  $sp^3$  υβριδισμού. Οι άκρες του τετράεδρου καταλαμβάνονται από τέσσερα άτομα αζώτου. Το άζωτο χαρακτηρίζεται από  $sp^2$  υβριδισμό και σχηματίζει τρεις δεσμούς N-Si στο ίδιο επίπεδο στο χώρο, με τη μεταξύ τους γωνία να είναι  $120^\circ$  [10].

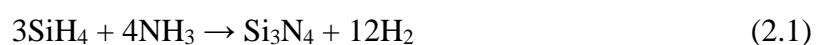
### 2.1.1 Εναπόθεση υμενίων νιτριδίου του πυριτίου

Η εναπόθεση του στρώματος του  $\text{Si}_3\text{N}_4$  μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, όπως με χημική εναπόθεση σε χαμηλή πίεση (LPCVD), με χημική εναπόθεση σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD), με χημική εναπόθεση με πλάσμα (PECVD) [12], με φυσική εναπόθεση (PVD) ή με τη μέθοδο εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD) [11]. Τα κυριότερα πρόδρομα αέρια που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό του  $\text{Si}_3\text{N}_4$  είναι το άζωτο, το σιλάνιο και η αμμωνία. Στις παραπάνω διεργασίες γενικά απαιτείται υψηλή θερμοκρασία ή πλάσμα, καθώς η ενέργεια διάσπασης του δεσμού του  $\text{N}_2$  και του  $\text{SiH}_4$  είναι αρκετά υψηλή. Με τη μέθοδο PVD το  $\text{Si}_3\text{N}_4$  δε σχηματίζεται στην επιθυμητή επιφάνεια μέσω χημικής αντίδρασης, αλλά μεταφέρεται σε αυτήν.



Σχήμα 2.3: Μόριο σιλανίου ( $\text{SiH}_4$ ) [12]

Ο κύριος τρόπος παρασκευής του  $\text{Si}_3\text{N}_4$  είναι μέσω της αντίδρασης σε ατμοσφαιρική πίεση του σιλανίου ( $\text{SiH}_4$ ) με την αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) στους  $900^\circ\text{C}$ :



---

Το σιλάνιο δεν απορροφάται στο πυρίτιο καθώς το μόριο του είναι πλήρως συμμετρικό μέσα στη τετραγωνική δομή του πυριτίου. Επιπλέον, το Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> μπορεί να παρασκευαστεί μέσω της αντίδρασης του διχλωροσιλανίου (SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) με την αμμωνία στους 700°C έως 800°C υπό κενό (~0.2 torr) με τη μέθοδο LPCVD [12, 13]:



Η μέθοδος **LPCVD** χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή των δειγμάτων που μελετήθηκαν. Τα νιτρίδια τα οποία παράγονται μέσω της μεθόδου LPCVD περιέχουν έως 8% υδρογόνο και χαρακτηρίζονται από ισχυρές εσωτερικές τάσεις, οι οποίες μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα τη θραύση των στρωμάτων Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> με πάχος μεγαλύτερο από 200nm.

Με τη μέθοδο PECVD το παραγόμενο νιτρίδιο δεν είναι ποτέ στοιχειομετρικό και είναι πλούσιο σε υδρογόνο. Η συγκέντρωση του υδρογόνου για το LPCVD νιτρίδιο είναι 2 – 10% [14, 15] ενώ για το PECVD νιτρίδιο είναι 20 – 30% [16]. Και το LPCVD και το PECVD νιτρίδιο είναι άμορφα [17]. Για τη παραγωγή του αντιδρά το σιλάνιο με το άζωτο σε θερμοκρασίες 100 – 200°C:



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



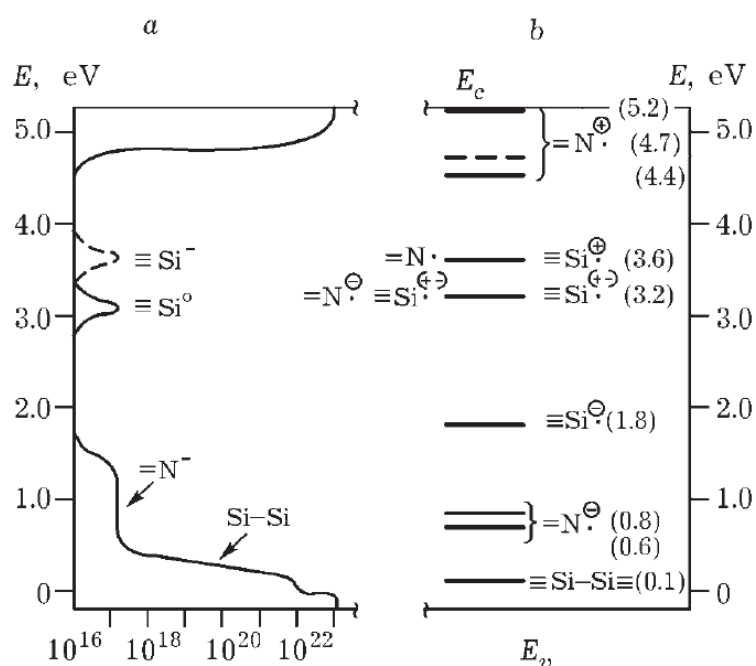
Η παρουσία του υδρογόνου στο νιτρίδιο του πυριτίου επηρεάζει τις φυσικές, οπτικές και διηλεκτρικές ιδιότητες του. Η αφαίρεση του υδρογόνου πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες άνω των 800°C και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας του παραγόμενου στρώματος Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [18, 19].

Η ύπαρξη οξυγόνου στο μείγμα αερίων, το οποίο χρησιμοποιείται για τη σύνθεση του Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό οξειδίων στο παραγόμενο υλικό. Τα οξείδια αυτά συμπεριλαμβάνουν το οξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) και τα οξυνιτρίδια (SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>). Αυτό οφείλεται στο ότι ο δεσμός Si-O είναι πιο θερμοδυναμικά σταθερός από το δεσμό Si-N [17], ευνοώντας έτσι το σχηματισμό τους.

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

Τα παραγόμενα μέσω CVD υμένα νιτρίδιου του πυριτίου είναι άμορφα και περιέχουν υδρογόνο σε  $=N-H$  και  $\equiv Si-H$  δεσμούς [17]. Χρησιμοποιούνται συνήθως ως προστατευτικό στρώμα για να εμποδίσουν την εγχάραξη ή ως στρώμα με **υψηλή διηλεκτρική σταθερά (~7.5)** σε μικροεπεξεργαστές και μνήμες υπολογιστών. Επιπλέον βρίσκουν εφαρμογή ως διαφανές και ανθεκτικό στην υγρασία διηλεκτρικό σε φωτοβολταϊκά και σε οργανικά LED (OLED). Σε όλες αυτές τις εφαρμογές, με τη μέθοδο CVD καθίσταται δυνατή η εναπόθεση του νιτρίδιου του πυριτίου πάνω σε γεωμετρικά πολύπλοκες επιφάνειες, όπως αυτές που συναντώνται σε νανοδιατάξεις για ολοκληρωμένα κυκλώματα [11].

Επιπλέον, η εμφύτευση του νιτρίδιου (π.χ. με πυρίτιο ή άζωτο) χρησιμοποιείται για την προσαρμογή των χαρακτηριστικών του υλικού για εφαρμογές σε RRAM [20].

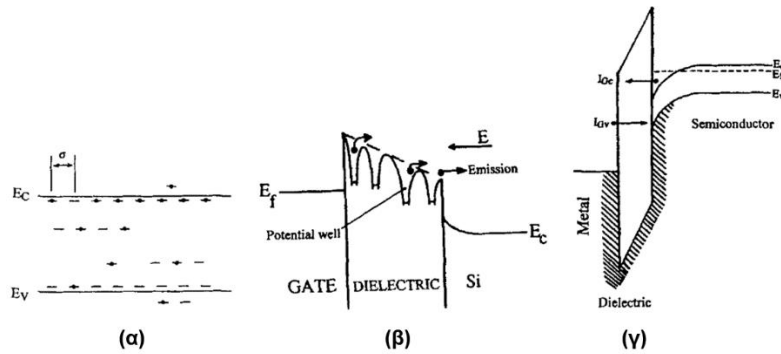


**Σχήμα 2.4:** Ενεργειακές στάθμες ατελειών (παγίδων) στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στο  $a-Si_3N_4$  [13]

### 2.1.2 Αγωγιμότητα

Το νιτρίδιο του πυριτίου όπως αναφέρθηκε πριν είναι μονωτής, δηλαδή το **ενεργειακό χάσμα** μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι μεγάλο, οπότε τα ηλεκτρόνια

γενικά δε μπορούν να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Το χάσμα αυτό για το στοιχειομετρικό  $\text{Si}_3\text{N}_4$  είναι  $5.1\text{eV}$ , ενώ για το  $\text{Si}_3\text{N}_4$  εναποτεθειμένο μέσω CVD είναι  $5.3\text{eV}$  και  $5.1\text{eV}$  από εσωτερική φωτοεκπομπή [17]. Αναφορικά με το νιτρίδιο του πυριτίου πλούσιο σε Si το ενεργειακό χάσμα μειώνεται στα  $3\text{-}4\text{eV}$  [10].



*Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμών αγωγιμότητας στο νιτρίδιο του πυριτίου. (α) Ωμική αγωγιμότητα (β) Μηχανισμός Poole – Frenkel (γ) Μηχανισμός Fowler – Nordheim [10]*

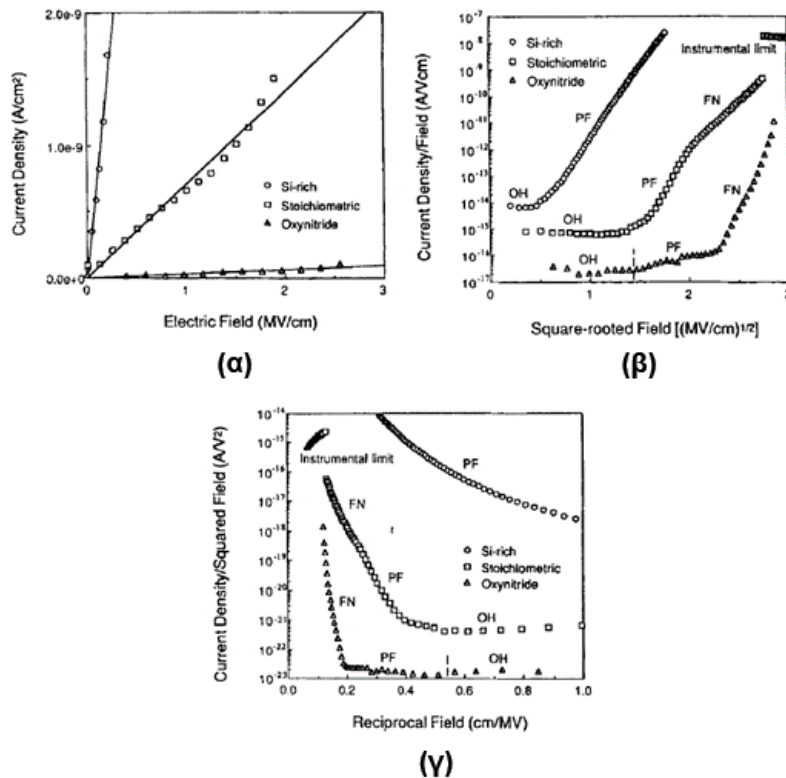
Η αγωγιμότητα του νιτρίδιου του πυριτίου βασίζεται σε τρεις μηχανισμούς αγωγιμότητας (οι οποίοι αναλύονται σε παρακάτω κεφάλαιο):

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



- Μηχανισμός αγωγιμότητας **Fowler – Nordheim**: Ο μηχανισμός αυτός παρατηρείται κυρίως στο στοιχειομετρικό  $\text{Si}_3\text{N}_4$  και στα οξυνιτρίδια, στα οποία ο αριθμός των παγίδων είναι μικρός και έτσι η αγωγιμότητα συμβαίνει λόγω του φαινομένου σήραγγας. Οι φορείς διαπερνούν το τριγωνικό φράγμα δυναμικού, συμβάλλοντας στην αγωγιμότητα. Ο μηχανισμός αυτός παρατηρείται και στο πλούσιο σε Si νιτρίδιο του πυριτίου, όμως για ηλεκτρικά πεδία μεγαλύτερα από  $10\text{MV/cm}$  [10].

Σε χαμηλές θερμοκρασίες ο μηχανισμός Fowler – Nordheim είναι ο κύριος μηχανισμός αγωγιμότητας. Ο μηχανισμός αυτός παραμένει κυρίαρχος μέχρι και τη θερμοκρασία δωματίου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ο μηχανισμός Poole – Frenkel συμμετάσχει στην αγωγιμότητα και σε χαμηλότερα ηλεκτρικά πεδία [10].



**Σχήμα 2.6:** Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για νιτρίδιο του πυριτίου πλούσιο σε Si, για το στοιχειομετρικό και για οξυνιτρίδιο (α) Στην ωμική περιοχή. (β) Διάγραμμα Poole – Frenkel ( $J/E - E^{1/2}$ ). OH (ωμική περιοχή), PF (περιοχή Poole – Frenkel), FN (περιοχή Fowler – Nordheim). (γ) Διάγραμμα Fowler – Nordheim ( $J/E^2 - 1/E$ ) [10]

Αναφορικά με τις παγίδες, η αύξηση της περιεκτικότητας του πυριτίου στο νιτρίδιο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δεσμών Si – Si. Έτσι αυξάνεται ο αριθμός των ασυμπλήρωτων δεσμών Si και των παραμορφωμένων δεσμών και μειώνεται η περιεκτικότητα των

ασυμπλήρωτων δεσμών N. Μόνο οι ατέλειες που προέρχονται από ασυμπλήρωτους δεσμούς Si συμβάλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Έτσι οι ηλεκτρικά ενεργές ατέλειες αυξάνονται με την αύξηση του Si στο νιτρίδιο του πυριτίου, οπότε αυξάνεται και η ηλεκτρική του αγωγιμότητα (όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6) [10].

### 2.1.3 Σχηματισμός αγωγίμου διαύλου

Οι ελεύθεροι δεσμοί πυριτίου είναι από τις πιο σημαντικές ατέλειες που καθορίζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες του νιτρίδιου του πυριτίου. Αυτοί οι ελεύθεροι δεσμοί διαθέτουν ένα βαθύ ενεργειακό επίπεδο στο ενεργειακό χάσμα και όταν συνδυάζονται σε μια αλυσίδα ή ένα δίκτυο σχηματίζεται μια ενεργειακή ζώνη από ελεύθερους δεσμούς πυριτίου. Αυτή η ενεργειακή ζώνη συμβάλει στην αγωγιμότητα του SiN<sub>x</sub>. Τα ηλεκτρόνια μπορεί να παγιδευτούν στα ενεργειακά επίπεδα ή να διαφύγουν από αυτά. Η αναδιάταξη των ελεύθερων δεσμών του πυριτίου σε αγωγίμο δίαυλο οφείλεται στην διάχυση ιόντων αζώτου. Με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου τα δεσμευμένα ιόντα αζώτου ολισθαίνουν προς τους ελεύθερους δεσμούς πυριτίου που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση. Το φράγμα της διάχυσης των ιόντων αζώτου μειώνεται λόγω των ενισχυμένων ηλεκτρικών πεδίων που δημιουργούνται κοντά στους ελεύθερους δεσμούς πυριτίου, καθώς αυτοί καθοδηγούν τα μονοπάτια ηλεκτρονικής αγωγιμότητας, και έτσι προκαλείται η ολίσθηση των ιόντων. Η διαδικασία αυτή εκφράζεται από την αντίδραση:



όπου Si<sub>1</sub>-N(Si<sub>2</sub>-N) και ≡Si<sub>2</sub>:(≡Si<sub>1</sub>) είναι δεσμευμένα ιόντα αζώτου και ελεύθεροι δεσμοί πυριτίου αντίστοιχα [21].

Οπότε, με την εφαρμογή θετικής τάσης στο ένα ηλεκτρόδιο της μνήμης, τα ιόντα του αζώτου κινούνται προς αυτό ενώ οι ελεύθεροι δεσμοί πυριτίου μετακινούνται προς το άλλο ηλεκτρόδιο. Οι ελεύθεροι δεσμοί που υπάρχουν καθορίζουν επίσης το σχήμα του αγωγίμου διαύλου [21].

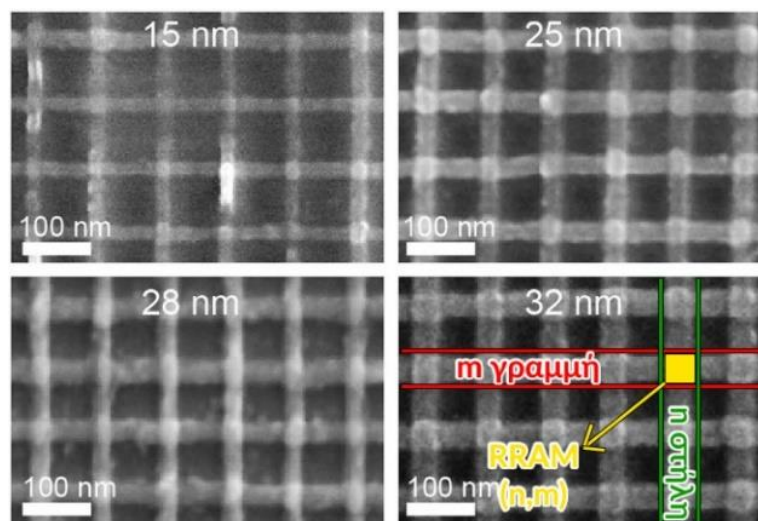
### 2.1.4 Διάχυση χαλκού

Ο χαλκός είναι το πιο συνηθισμένο μέταλλο που χρησιμοποιείται για πάνω ηλεκτρόδιο στα RRAM με βάση το Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Η κινητήρια δύναμη για τη διάχυση είναι η διαφορά συγκέντρωσης καθώς και η ολίσθηση που προκαλείται από την εφαρμογή μιας τάσης. Ο ρυθμός διάχυσης του χαλκού στο πλούσιο σε υδρογόνο νιτρίδιο του πυριτίου είναι  $3.09 \times 10^{-5} \exp(-1.34 \text{ eV/kT}) \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Ο ρυθμός αυτός επηρεάζεται σημαντικά από τη χημεία, τη δομή, τη σύνθεση, τη πυκνότητα και το τρόπο κατασκευής του νιτριδίου [22]. Τα ιόντα του χαλκού καταλαμβάνουν διαπλεγματικές θέσεις και δεν μπορούν να λειτουργήσουν ως στοιχείο αντικατάστασης καταλαμβάνοντας τη θέση του πυριτίου [23].

## 2.2 Διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων μνημών RRAM

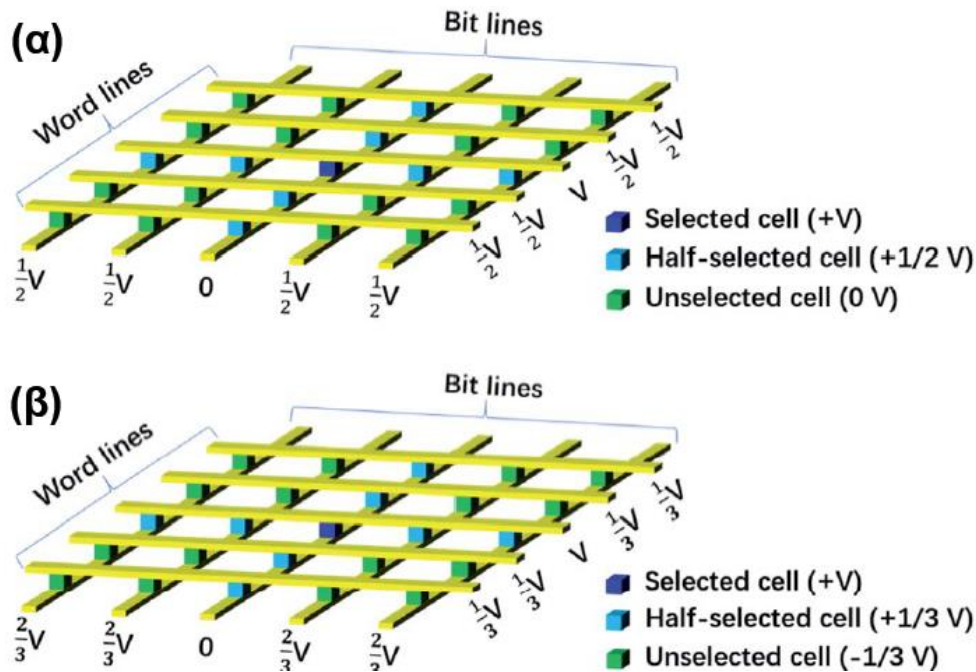
Οι διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων (crossbar) αποτελούνται από  $n$  αγωγίμες στήλες (**bit lines**) και  $m$  αγωγίμες σειρές (**word lines**), σχηματίζοντας έτσι ένα πίνακα με διαστάσεις  $n \times m$ . Σε κάθε σημείο όπου διασταυρώνονται οι αγωγίμες γραμμές παρεμβάλλεται μια μνήμη μεταβλητής αντίστασης. Εφαρμόζοντας τάση σε μια ορισμένη σειρά και μια ορισμένη στήλη επιλέγεται η αντίστοιχη μνήμη και είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί SET/RESET ή να γίνει ανάγνωση της μνήμης έτσι ώστε να βρεθεί η κατάσταση στην οποία βρίσκεται.



*Εικόνα 2.1: Εικόνες SEM διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων RRAM. Οι μεταλλικές γραμμές σχηματίστηκαν μέσω τεχνικής lift-off [24]*

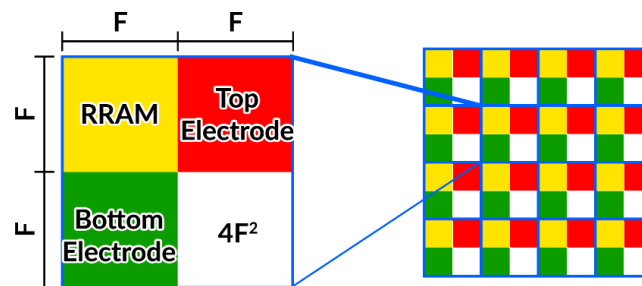
Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για την εγγραφή και την ανάγνωση των μνημών στις διατάξεις αυτές. Οι κυριότερες είναι τρεις, η **τεχνική γείωσης (GND)**, η **V/2** και η **V/3**, όπου  $V$  η τάση που εφαρμόζεται για την εγγραφή ή την ανάγνωση. Στη περίπτωση της **τεχνικής γείωσης** εφαρμόζεται τάση  $V$  σε μια συγκεκριμένη σειρά και όλες οι υπόλοιπες σειρές και στήλες γειώνονται. Σε αυτή τη περίπτωση υπάρχει διαφορά δυναμικού  $V$  σε  $n$  μνήμες στην επιλεγμένη σειρά και στις υπόλοιπες  $n \times (n-1)$  δεν υπάρχει διαφορά δυναμικού. Αυτό μπορεί να έχει ως

αποτέλεσμα την εγγραφή μη επιθυμητών μηνύων στη διάταξη λόγω ρευμάτων διαρροής μέσω μη επιλεγμένων κυψελίδων, τα οποία θα αναλυθούν στη συνέχεια.



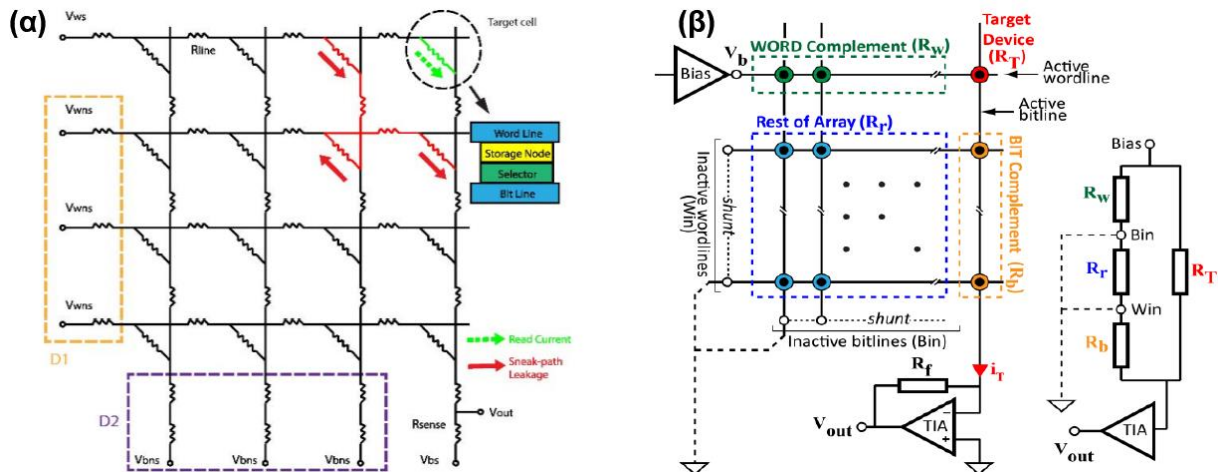
Σχήμα 2.7: Τεχνικές εγγραφής και ανάγνωσης α)  $V/2$  και β)  $V/3$  [25]

Με τη τεχνική  $V/2$  εφαρμόζεται τάση  $V$  στην επιλεγμένη σειρά και η επιλεγμένη στήλη γειώνεται, ενώ σε όλες τις υπόλοιπες σειρές και στήλες εφαρμόζεται τάση  $V/2$ . Έτσι σε μια μόνο μνήμη εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού  $V$ , σε  $2 \times (n-1)$  μνήμες στην επιλεγμένη σειρά και στήλη εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού  $V/2$  και στις υπόλοιπες μη επιλεγμένες σειρές και στήλες δεν υπάρχει διαφορά δυναμικού.



Σχήμα 2.8: Μοναδιαία κυψελίδα με επιφάνεια  $4F^2$  που επαναλαμβάνεται για το σχηματισμό της διάταξης διασταυρούμενων ηλεκτροδίων

Αναφορικά με τη τεχνική  $V/3$ , στις μη επιλεγμένες σειρές η διαφορά δυναμικού είναι  $V/3$  και στις μη επιλεγμένες στήλες είναι  $2V/3$ , οπότε η επιλεγμένη μνήμη βλέπει διαφορά δυναμικού  $V$  και όλες οι υπόλοιπες  $n^2-1$  βλέπουν  $V/3$  [26].



Σχήμα 2.9: α) Κύκλωμα μέτρησης τάσης με αισθητήρια αντίσταση και β) κύκλωμα μέτρησης ρεύματος με ενισχυτή διαντίστασης [26]

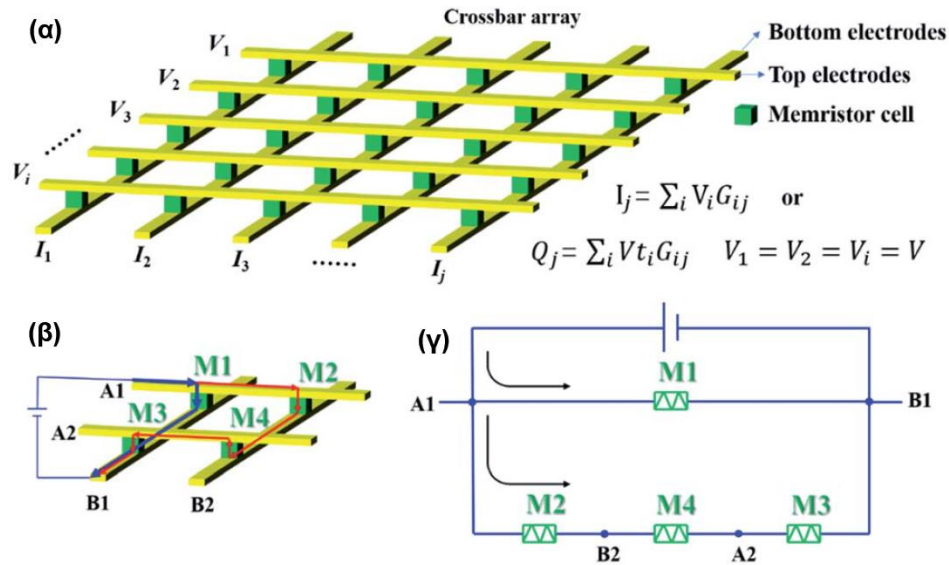
Για την ανάγνωση της κατάστασης μια μνήμης στη διάταξη χρησιμοποιούνται δύο τρόποι. Ο ένας τρόπος είναι η χρήση αντιστάσεων (αισθητήριες αντιστάσεις) συνδεδεμένες στις γραμμές και στις στήλες και η μέτρηση της πτώσης τάσης στα άκρα τους (μέτρηση τάσης). Ο άλλος τρόπος είναι η μέτρηση της διαφοράς στα ρεύματα μεταξύ των καταστάσεων υψηλής και χαμηλής αντίστασης μέσω ενός ενισχυτή διαντίστασης (μέτρηση ρεύματος) [26].

**Τα crossbar με RRAM παρουσιάζουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μνήμες** αναφορικά με τις διαστάσεις τους, καθώς όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η απλή δομή των RRAM επιτρέπει τη κατασκευή διατάξεων με μοναδιαία κυψελίδα που έχει εμβαδό  $4F^2$ , όπου  $F$  η πλευρά της μνήμης μεταβλητής αντίστασης. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού τρισδιάστατων δομών με μέγεθος μοναδιαίας κυψελίδας  $4F^2/L$ , όπου  $L$  ο αριθμός των στρωμάτων που βρίσκονται το ένα πάνω από το άλλο.

### 2.2.1 Ρεύματα διαρροής από μη επιλεγμένες κυψελίδες

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα στις διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων RRAM είναι τα ρεύματα διαρροής από μη επιλεγμένες κυψελίδες, οι οποίες βρίσκονται σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Για αυτό το λόγω αναπτύχθηκαν οι τεχνικές εγγραφής και ανάγνωσης που αναφέρθηκαν προηγουμένως και αποσκοπούν στην διέλευση του ρεύματος αποκλειστικά από την επιλεγμένη μνήμη. Χωρίς την εφαρμογή αυτών των τεχνικών το μετρούμενο ρεύμα κατά την ανάγνωση της μνήμης πιθανώς να είναι αυξημένο αν αρκετές μνήμες βρίσκονται σε

κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Ακόμη, κατά την εγγραφή υπάρχει περίπτωση να επηρεαστεί η κατάσταση σε περισσότερες από μια μνήμες.



Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση α) διάταξης διασταυρούμενων ηλεκτροδίων, β) ρευμάτων διαρροής στη διάταξη και γ) αντίστοιχο κύκλωμα μονοπατιού των ρευμάτων διαρροής [25]

Για την χαρακτηρισμό της ποιότητας της διαδικασίας ανάγνωσης ορίστηκαν το **όριο τάσης ανάγνωσης (VRM)** και το **όριο ρεύματος ανάγνωσης (CRM)**, τα οποία αντιστοιχούν στις διαδικασίες μέτρησης τάσης και μέτρησης ρεύματος. Για τον ορισμό του ορίου τάσης ανάγνωσης μετριέται η διαφορά στη πτώση τάσης της αισθητήριας αντίστασης για τις περιπτώσεις που η μνήμη βρίσκεται στην HRS και την LRS, οπότε προκύπτει:

$$VRM = \frac{V_{LRS} - V_{HRS}}{V_{read}} \quad (2.6)$$

όπου  $V_{LRS}$  και  $V_{HRS}$  οι τάσεις στη κατάσταση χαμηλής και υψηλής αντίστασης αντίστοιχα και  $V_{read}$  η τάση που εφαρμόζεται για την ανάγνωση της μνήμης. Για τη μεγιστοποίηση του VRM πρέπει να επιλεχθεί η κατάλληλη αισθητήρια αντίσταση, η τιμή της οποίας εξαρτάται από την αντίσταση στις HRS και LRS. Από τη βιβλιογραφία έχει υπολογιστεί ότι η κατάλληλη τιμή εκφράζεται από τον τύπο [1]:

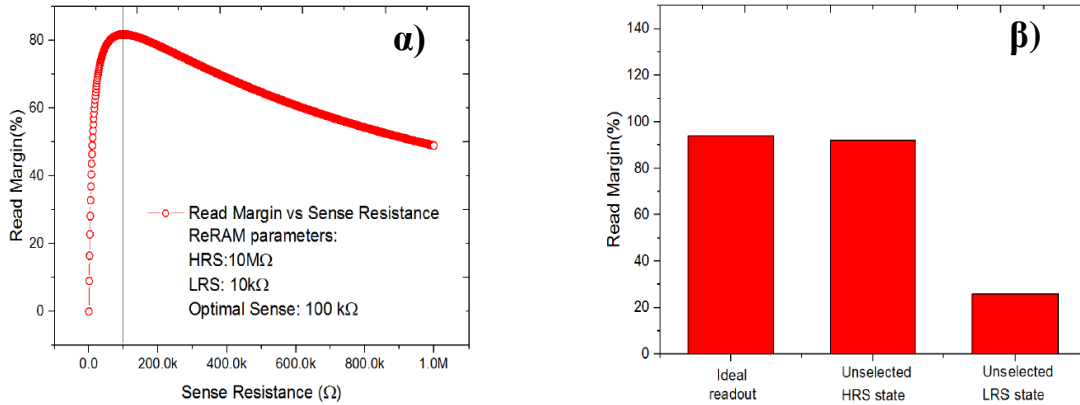
$$R_{sense} = \sqrt{R_{LRS} \times R_{HRS}} \quad (2.7)$$

Η μεγιστοποίηση του VRM παρατηρείται και στο Σχήμα 2.11α. Αντίστοιχα, για το όριο ρεύματος ανάγνωσης ισχύει:



$$CRM = \frac{I_{LRS} - I_{HRS}}{I_{LRS}} \quad (2.8)$$

Στη περίπτωση που πολλές από τις μνήμες στη διάταξη βρίσκονται σε LRS, άρα υπάρχουν ρεύματα διαρροής, τα VRM και CRM μειώνονται σημαντικά καθώς μειώνεται η διαφορά μεταξύ των τάσεων ή ρευμάτων ανάγνωσης στις HRS και LRS (Σχήμα 2.11β) [26].



*Σχήμα 2.11: α) Εξάρτηση ορίου ανάγνωσης σε σχέση με την τιμή της αισθητήριας αντίστασης, β) Όριο τάσης ανάγνωσης υπολογισμένο για 2x2 διάταξη [26]*

## 2.2.2 Αντίσταση αγώγιμων γραμμών

Ένα ακόμα σημαντικό πρόβλημα των διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων είναι η αντίσταση που έχουν οι αγώγιμες γραμμές που ενώνουν τις μνήμες μεταξύ τους. Όσο περισσότερες μνήμες βρίσκονται στη διάταξη, τόσο πιο έντονα φαίνεται η επίπτωση της αντίστασης των γραμμών. Αν η πτώση τάσης στην αγώγιμη γραμμή είναι αρκετά μεγάλη τότε το ρεύμα που καταφθάνει στη μνήμη δε θα είναι αρκετό για την εγγραφή της, κυρίως για το RESET. Άρα απαιτούνται μεγαλύτερες τάσεις για την εγγραφή, όμως αυτό μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένη εγγραφή μνημών που βρίσκονται κοντά στη πηγή τάσης. Ακόμη, σε πάρα πολύ μεγάλες διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων η αντίσταση των γραμμών γίνεται συγκρίσιμη με την αντίσταση της μνήμης, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται διαιρέτες τάσης, επηρεάζονται έτσι τη λειτουργία όλης της διάταξης.

Σημαντικό ρόλο παίζει επιπλέον η χωρητικότητα στη διάταξη, αφού καθορίζει τη σταθερά του χρόνου RC και κατά συνέπεια τη μέγιστη ταχύτητα με την οποία μπορεί να γίνει εγγραφή/ανάγνωση δεδομένων. Για τον υπολογισμό της χωρητικότητας των RRAM εντός της διάταξης πρέπει να ληφθούν υπόψη εκτός από τη χωρητικότητα των παράλληλων πλακών (των

ηλεκτροδίων της μνήμης) και η χωρητικότητα μεταξύ των αγωγίμων γραμμών. Για τον υπολογισμό της συνολικής χωρητικότητας ορίζονται οι παράμετροι  $g$ ,  $h$  και  $s$  που αντιπροσωπεύουν τη μισή απόσταση μεταξύ των αγωγίμων γραμμών, το πάχος του διηλεκτρικού και το πλάτος των αγωγίμων γραμμών αντίστοιχα. Επιπλέον γίνεται χρήση της συνάρτησης  $K$  που εκφράζει το ελλειπτικό ολοκλήρωμα πρώτης τάξης:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_{eff} \frac{K(k'_0)}{K(k_0)} \quad (2.9)$$

$$\varepsilon_{eff} = 1 + (\varepsilon_r - 1)q \quad (2.10)$$

$$q = \frac{1}{2} \frac{K(k'_0) K(k_0)}{K(k_0) K(k'_0)} \quad (2.11)$$

$$k_0 = \frac{g}{s + g} \quad (2.12)$$

$$k'_0 = \sqrt{1 - k_0^2} \quad (2.13)$$

$$k = \frac{\tanh\left(\frac{\pi g}{2h}\right)}{\tanh\left(\frac{\pi(s+g)}{2h}\right)} \quad (2.14)$$

Η τιμή της χωρητικότητας που υπολογίζεται πολλαπλασιάζεται τελικά με το μήκος των αγωγίμων γραμμών.

### 2.2.3 Επιλογέας μνημών

Ο επιλογέας μνημών είναι μια συσκευή που έχει ως σκοπό την εξασφάλιση της επιλογής μιας συγκεκριμένης μνήμης. Με αυτό τον τρόπο αντιμετωπίζονται τα προβλήματα που προέρχονται από τα ρεύματα διαρροής μη επιλεγμένων κυψελίδων. Ο επιλογέας πρέπει να ικανοποιεί ορισμένες παραμέτρους, όπως για παράδειγμα να μπορεί να τροφοδοτήσει τη μνήμη με την τάση και το ρεύμα που απαιτείται για την εγγραφή της. Οι παράμετροι αναγράφονται στον Πίνακα 2.1.

Μερικές συσκευές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιλογή των μνημών είναι το τρανζίστορ (διάταξη 1T1R), ο μονοπολικός επιλογέας (1D1R), ο διπολικός επιλογέας (1S1R),



ο επιλογέας μετάλλου-μονωτή μετάπτωσης (MIT), ο μεικτής ιονικής ηλεκτρονικής αγωγιμότητας (MIEC) και οι διπολικές δίοδοι βασισμένες στο πυρίτιο [26].

*Πίνακας 2.1: Κύριοι παράμετροι ενός επιλογέα μνήμων*

Όνομασία	Σύμβολο	Σχόλια
Ποκνότητα ρεύματος	$J_{\max}$	I για $V_{\max}$ /εμβαδό
Ρεύμα μη επιλεγμένης μνήμης	$I_{\text{off}}$	
Όριο τάσης	$V_m$	Για παροχή ρεύματος $I_s < 10\text{nA}$
Μέγιστη τάση	$V_{\max}$	
Μη γραμμικότητα	k	
Ταχύτητα αλλαγής κατάστασης	t	Πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη από αυτή της μνήμης
Θερμοκρασία λειτουργίας	$T_p$	$T < 400^\circ\text{C}$
Διάσταση μοναδιαίας κυψελίδας	$\times F^2$	Πρέπει να είναι κοντά στο $4F^2$ των RRAM

## 2.3 Διεργασίες κατασκευής δειγμάτων RRAM

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

### 2.3.1 Καθαρισμός

Η κατασκευή των μνημών RRAM λαμβάνει χώρα πάνω σε ένα δισκίδιο μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Τα δισκίδια αυτά όμως είναι πιθανό να έχουν οργανικά υπολείμματα στην επιφάνεια τους καθώς και οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), το οποίο σχηματίζεται αφού το πυρίτιο είναι εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα. Για να πραγματοποιηθούν περαιτέρω διεργασίες είναι

---

απαραίτητο να αφαιρεθούν και να παραμείνει μόνο το καθαρό πυρίτιο. Ο καθαρισμός αυτός μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση οξέων και άλλων χημικών.

Αρχικά αφαιρούνται οργανικά υπολείμματα με τη χρήση θειικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Το διάλυμα αυτό ονομάζεται Piranha και συνήθως η αναλογία H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι από 1:1 μέχρι 4:1. Αρχικά προστίθεται το υπεροξείδιο σε ένα δοχείο από quartz και στη συνέχεια προστίθεται με αργό ρυθμό το θειικό οξύ, καθώς η αντίδραση είναι εξώθερμη. Το δισκίδιο βυθίζεται για περίπου 15 λεπτά στο διάλυμα και στη συνέχεια ξεπλένεται με απιονισμένο νερό.

Έπειτα πρέπει να αφαιρεθεί το SiO<sub>2</sub>. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση υδροφθορικού οξέος (HF) σε υδατικό διάλυμα, σε αναλογία 1:10 έως 1:50. Στην συνέχεια το δισκίδιο ξεπλένεται ξανά με απιονισμένο νερό. Το HF αντιδρά με το SiO<sub>2</sub> σύμφωνα με την εξής αντίδραση [27]:



Επιπλέον μπορεί να χρησιμοποιηθεί διάλυμα NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O σε αναλογίες 1:1:5 έως 0.05:1:5. Με αυτό το τρόπο απομακρύνονται οργανικά και μεταλλικά σωματίδια.

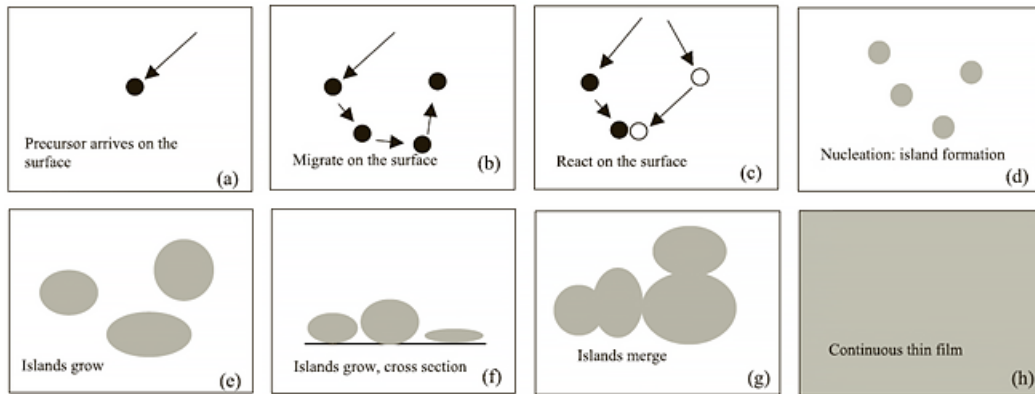
Τελικά, το δισκίδιο στεγνώνεται με αέριο άζωτο, το οποίο βοηθάει και στην απομάκρυνση σωματιδίων σκόνης που μπορεί να έχουν παραμείνει στην επιφάνεια.

### 2.3.2 Χημική εναπόθεση (CVD)

Η χημική εναπόθεση είναι μια διεργασία κατά την οποία αντιδρούν πρόδρομα αέρια μεταξύ τους με αποτέλεσμα την εναπόθεση ενός στερεού στρώματος από το επιθυμητό υλικό στην επιφάνεια του δισκιδίου. Τα υλικά που εναποτίθενται συμπεριλαμβάνουν διηλεκτρικά, όπως τα νιτρίδια τα οποία μελετιούνται στη παρούσα διπλωματική εργασία, το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (polysilicon) και το επιταξιακό πυρίτιο. Η κύρια διαφορά με τις θερμικές διεργασίες είναι η πηγή του πυριτίου. Στις θερμικές διεργασίες το πυρίτιο προέρχεται από το ίδιο το υπόστρωμα, ενώ κατά τη χημική εναπόθεση το πυρίτιο προέρχεται από τα τροφοδοτούμενα αέρια. Αναφορικά με τα οξείδια, το εναποτιθέμενο οξείδιο δεν διαθέτει τόσο καλές ιδιότητες όσο το οξείδιο που προέρχεται από θερμικές διεργασίες [12].

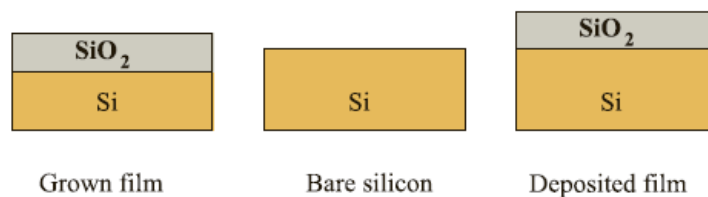
Η διαδικασία σχηματισμού του στρώματος στην επιφάνεια του δισκιδίου είναι η εξής:

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



*Σχήμα 2.12: Σχηματισμός λεπτού υμενίου στην επιφάνεια ενός υποστρώματος με τη μέθοδο CVD [12]*

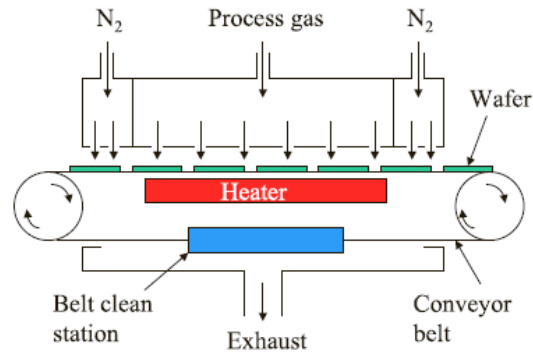
Η θερμοκρασία και η ποσότητα των αερίων παίζει σημαντικό ρόλο στα χαρακτηριστικά που έχει το σχηματιζόμενο στρώμα. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες οι κόκκοι του στρώματος είναι πιο καλά ανεπτυγμένοι και ισομεγέθεις και οι εσωτερικές τάσεις είναι μικρότερες, καθιστώντας το στρώμα πιο σταθερό.



*Σχήμα 2.13: Διαφορά εναποτιθέμενου και θερμικά παρασκευασμένου οξειδίου πάνω σε πυρίτιο [12]*

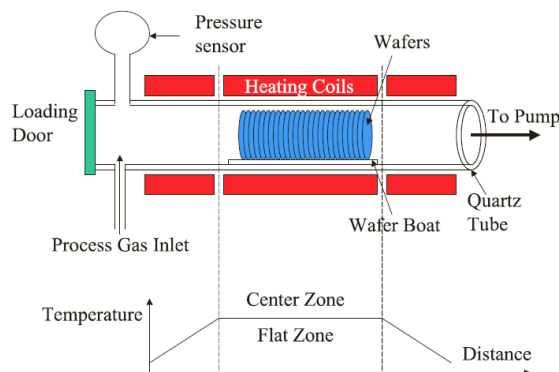
Υπάρχουν τρία είδη αντιδραστήρων χημικής εναπόθεσης, οι ατμοσφαιρικής πίεσης (**APCVD**), οι χαμηλής πίεσης (**LPCVD**) και οι αντιδραστήρες με πλάσμα (**PECVD**). Οι **APCVD** περιλαμβάνουν τρεις ζώνες, δύο ζώνες που περιέχουν αέριο άζωτο και μια κεντρική ζώνη όπου συμβαίνουν οι αντιδράσεις. Οι ζώνες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

θερμαίνονται μέσω αντιστάσεων. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συχνά για την εναπόθεση  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



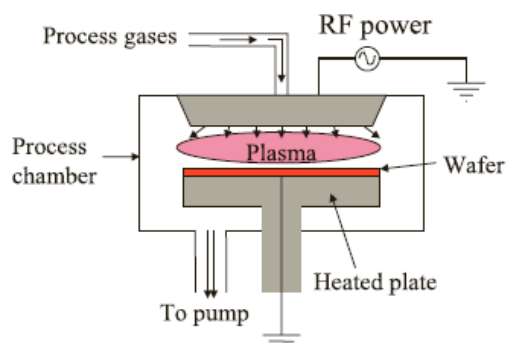
Σχήμα 2.14: Αντιδραστήρας APCVD [12]

Οι αντιδραστήρες **LPCVD** λειτουργούν σε χαμηλές πιέσεις που κυμαίνονται από 0.1 έως 1 torr και έχουν πολλές ομοιότητες με τους φούρνους οξείδωσης. Διαθέτουν τρεις ζώνες, με τις διεργασίες να πραγματοποιούνται στη κεντρική ζώνη όπου η θερμοκρασία δεν παρουσιάζει διακυμάνσεις σε όλο το μήκος της. Αυτό είναι απαραίτητο για να επιτευχθεί ομοιόμορφο πάχος εναπόθεσης σε όλα τα δισκία που θα εισέλθουν στον αντιδραστήρα. Η χαμηλή πίεση επιτυγχάνεται μέσω αντλίας κενού. Τα χαρακτηριστικά του εναποτιθέμενου στρώματος εξαρτώνται κυρίως από τη θερμοκρασία και δεν επηρεάζονται σημαντικά από τη ροή των αντιδρώντων αερίων. Για αυτό το λόγο είναι δυνατό να φορτωθούν στον αντιδραστήρα πολλά δισκία με μικρές αποστάσεις μεταξύ τους, χωρίς να δημιουργείται πρόβλημα λόγω της μειωμένης περιεκτικότητας των αερίων μεταξύ των δισκιδίων. Με τη μέθοδο LPCVD εναποτίθενται κυρίως οξείδια, νιτρίδια και πολυκρυσταλλικό πυρίτιο [12].



Σχήμα 2.15: Αντιδραστήρας LPCVD [12]

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



*Σχήμα 2.16: Αντιδραστήρας PECVD [12]*

### 2.3.3 Λιθογραφία

Η λιθογραφία είναι μια διαδικασία κατά την οποία σχηματίζεται το επιθυμητό μοτίβο πάνω στην επιφάνεια του δισκιδίου. Αρχικά το δείγμα επικαλύπτεται με μια φωτοευαίσθητη πολυμερική ουσία (ρητίνη), η οποία αντιδρά με το φως και ονομάζεται φωτο-ευαίσθητο υλικό (photoresist). Στη περίπτωση της οπτικής λιθογραφία, με τη βοήθεια μιας μάσκας, η οποία διαθέτει τα σχέδια που θα εμφανιστούν πάνω στο δισκίδιο, η ρητίνη εκτίθεται σε συγκεκριμένα σημεία σε υπεριώδες φως. Στη περίπτωση της λιθογραφίας ηλεκτρονικής δέσμης, τα ηλεκτρόνια που παράγονται από νήμα το οποίο διαρρέεται από ρεύμα, κατευθύνονται μέσω μαγνητικών φακών στο δείγμα. Κατά την έκθεση στην ακτινοβολία UV ή στη δέσμη ηλεκτρονίων αλλάζει η χημεία της ρητίνης μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Υπάρχουν δύο ήδη φωτο-ευαίσθητης ρητίνης, η θετική και η αρνητική. Η θετική ρητίνη όταν εκτεθεί στην ακτινοβολία γίνεται διαλυτή σε ειδικό διαλύτη, ενώ στην αρνητική ρητίνη συμβαίνει το αντίθετο. Στα σημεία όπου έχει απομακρυνθεί η ρητίνη μπορούν να πραγματοποιηθούν οι επιθυμητές διεργασίες, όπως η υγρή εγχάραξη ή η εναπόθεση ενός άλλου στρώματος (π.χ. νιτρίδιου) [12].

### 2.3.4 Εγχάραξη

Η εγχάραξη (etching) είναι μια διεργασία κατά την οποία αφαιρείται κάποιο υλικό από το δισκίδιο. Υπάρχουν δύο είδη εγχάραξης, η υγρή και η ξηρή. Στην υγρή εγχάραξη χρησιμοποιείται ένα υγρό διάλυμα το οποίο αντιδρά με το υλικό που πρέπει να αφαιρεθεί, ενώ

---

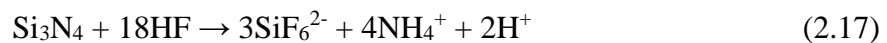
στη ξηρή εγχάραξη ή στην εγχάραξη σε πλάσμα χρησιμοποιούνται αέρια αντιδραστήρια, τα οποία αντιδρούν με το υλικό που θα αφαιρεθεί, σχηματίζοντας έτσι αέρια προϊόντα τα οποία αφαιρούνται εύκολα. Η υγρή εγχάραξη παρουσιάζει μεγάλους ρυθμούς εγχάραξης που ελέγχονται με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του διαλύματος το οποίο χρησιμοποιείται.

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



Το  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  που παράγεται είναι υδατοδιαλυτό και μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα. Η εγχάραξη με HF πραγματοποιείται σε πλαστικά δοχεία, καθώς τα γυάλινα δοχεία από  $\text{SiO}_2$  αντιδρούν με το HF και καταστρέφονται.

Το νιτρίδιο του πυριτίου μπορεί επίσης να αφαιρεθεί με τη χρήση HF:



Επιπλέον το φωσφορικό οξύ χρησιμοποιείται συχνά για την αφαίρεση του νιτρίδιου και αντιδρά σύμφωνα με την αντίδραση [12]:

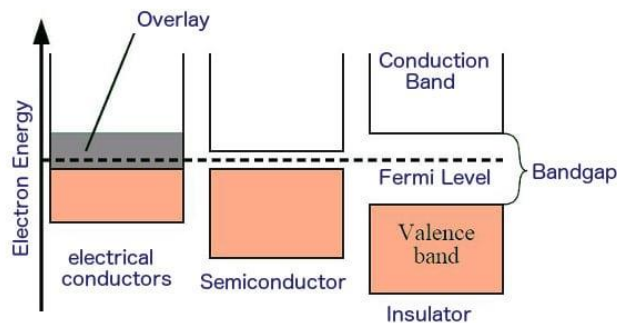


### 2.3.5 Sputtering

Το sputtering είναι μια μέθοδος φυσικής εναπόθεσης (PVD) που χρησιμοποιείται για την εναπόθεση στρωμάτων ενός υλικού. Η εναπόθεση πραγματοποιείται με την αφαίρεση ατόμων από ένα στερεό στόχο του επιθυμητού υλικού, μέσω της σύγκρουσης θετικών ιόντων με το στόχο αυτό. Το θετικό ιόν προσκρούεται στην επιφάνεια του στόχου με αρκετή ενέργεια έτσι ώστε να προκαλέσει την απομάκρυνση ατόμων από την επιφάνεια του. Τα άτομα που απομακρύνονται μεταφέρονται σε μορφή ατμού στο υπόστρωμα, όπου συμπυκνώνονται και σχηματίζουν το εναποτιθέμενο στρώμα. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η εναπόθεση υλικών σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από το σημείο τήξης τους. Η σύσταση του εναποτιθέμενου στρώματος μοιάζει πολύ με αυτή του υλικού που χρησιμοποιείται ως στόχος [28].

### 3 Μηχανισμοί Αγωγιμότητας

Όπως είναι γνωστό τα διηλεκτρικά (όπως είναι το  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) λειτουργούν ως μονωτές. Όταν δηλαδή εφαρμοστεί μια τάση στα άκρα τους (στα άκρα των μεταλλικών ηλεκτροδίων στις δομές MIM) δε τα διαπερνά ρεύμα. Αυτό συμβαίνει επειδή το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι πολύ μεγάλο έτσι ώστε να μπορέσουν τα ηλεκτρόνια σε χαμηλές θερμοκρασίες να το διαπεράσουν με την εφαρμογή μικρών τάσεων. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το χάσμα αυτό μικραίνει, μειώνοντας έτσι λίγο την αντίσταση του υλικού [29]. Σε πολύ λεπτές δομές (μερικά νανόμετρα) και με εφαρμογή υψηλότερων τάσεων λειτουργούν ορισμένοι μηχανισμοί που καθιστούν τα διηλεκτρικά αγώγιμα. Ορισμένοι από αυτούς τους μηχανισμούς βασίζονται στις ηλεκτρικές ιδιότητες στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διηλεκτρικού ενώ άλλοι βασίζονται στις ιδιότητες του ίδιου του διηλεκτρικού. Οι μηχανισμοί που βασίζονται στις ιδιότητες της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διηλεκτρικού (**electrode-limited**) είναι οι **Schottky**, **Fowler-Nordheim** και **direct tunneling**, ενώ οι μηχανισμοί που βασίζονται στις ιδιότητες του διηλεκτρικού (**bulk-limited**) είναι η **ωμική αγωγιμότητα**, **SCLC** (space charge limited conductivity), **ιοντική αγωγιμότητα** και **TAT** (trap assisted tunneling) [8].



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

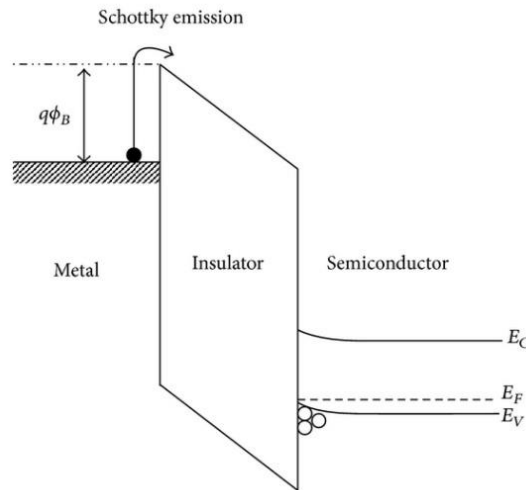
#### 3.1 Μηχανισμός αγωγιμότητας Schottky

Στη διεπιφάνεια μετάλλου-μονωτή σχηματίζεται ένα φράγμα δυναμικού ( $q\Phi_B$ ), το οποίο ονομάζεται φράγμα Schottky. Το ηλεκτρικό πεδίο που εμφανίζεται όταν εφαρμόζεται μια τάση πόλωσης παρέχει την απαραίτητη ενέργεια στα ηλεκτρόνια έτσι ώστε να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού  $q\Phi_B$  και να εισέλθουν στο διηλεκτρικό [27]. Ο μηχανισμός αυτός παρατηρείται συχνά στα οξειδία σε υψηλές θερμοκρασίες. Η σχέση της πυκνότητας του

ρεύματος  $J_{SE}$  με το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  και τη θερμοκρασία  $T$  δίνεται από την εξίσωση Schottky [8]:

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

όπου  $m^*$  είναι η μάζα του ηλεκτρονίου,  $k$  η σταθερά Boltzmann,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $h$  η σταθερά Planck,  $\Phi_B$  είναι το ύψος του φράγματος δυναμικού και  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά του οξειδίου.



Σχήμα 3.2: Μηχανισμός αγωγιμότητας Schottky

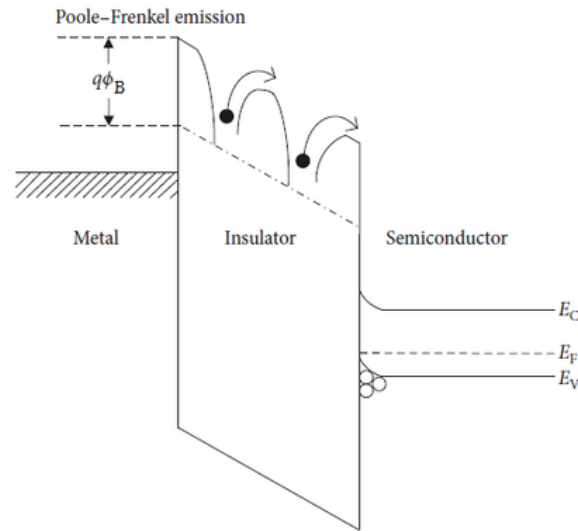
### 3.2 Μηχανισμός αγωγιμότητας Poole – Frenkel

Ο μηχανισμός αγωγιμότητας Poole – Frenkel περιγράφει τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων εντός ενός μονωτή με τη βοήθεια των παγίδων ηλεκτρονίων του μονωτή. Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια, τα οποία είναι παγιδευμένα σε τοπικές ενεργειακές παγίδες, αποκτούν με την επίδραση ενός ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου την απαραίτητη ενέργεια έτσι ώστε να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας και να μετατοπιστούν, για σύντομο χρονικό διάστημα, σε άλλες παγίδες εντός του μονωτή [27]. Η εξίσωση που περιγράφει τη πυκνότητα του ρεύματος είναι:

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



όπου  $\mu$  είναι η ευκινησία των φορέων,  $k$  η σταθερά Boltzmann,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $N_C$  η πυκνότητα των ενεργειακών θέσεων στη ζώνη αγωγιμότητας και  $\Phi_T$  το βάθος του δυναμικού του πηγαδιού των παγίδων.



Σχήμα 3.3: Μηχανισμός αγωγιμότητας Poole – Frenkel

### 3.3 Μηχανισμός αγωγιμότητας Fowler – Nordheim και Direct Tunneling

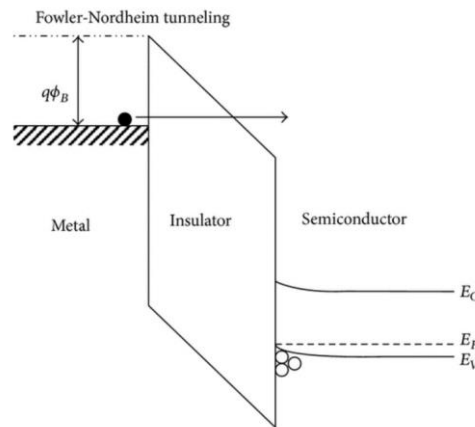
Σε μονωτές μικρού πάχους ( $<10\text{nm}$ ) όταν εφαρμόζεται μια ισχυρή διαφορά δυναμικού το ενεργειακό φράγμα του έργου εξόδου του μετάλλου παραμορφώνεται. Υπό κανονικές συνθήκες τα ηλεκτρόνια έχουν μικρότερη ενέργεια από τον ενεργειακό φραγμό και δεν μπορούν να τον ξεπεράσουν. Οπότε η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο στην άλλη πλευρά του φράγματος είναι σχεδόν μηδενική. Όταν όμως ο φραγμός παραμορφώνεται με την εφαρμογή τάσης πόλωσης το πάχος του μικραίνει, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να μπορούν να το διαπεράσουν και η πιθανότητα να βρεθούν από την άλλη πλευρά αυξάνεται. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως φαινόμενο σήραγγας (tunneling) και έχει μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια με την συνεχή μείωση του μεγέθους των ηλεκτρονικών διατάξεων [27]. Ο μηχανισμός direct tunneling παρατηρείται σε πολύ λεπτά διηλεκτρικά κάτω των  $3\text{nm}$  ενώ ο μηχανισμός Fowler – Nordheim παρατηρείται σε παχύτερα οξειδία. Η εξίσωση που δίνει τη πυκνότητα του ρεύματος για το μηχανισμό F-N είναι:

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

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

$$J_{DT} \approx \exp \left[ \frac{-8\pi\sqrt{2q}}{3h} (m^* \Phi_B)^{\frac{1}{2}} \kappa * t_{ox,eq} \right] \quad (3.4)$$

όπου  $\kappa$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού,  $m^*$  η μάζα του ηλεκτρονίου,  $h$  η σταθερά Planck,  $\Phi_B$  είναι το ύψος του φράγματος δυναμικού και  $t_{ox,eq}$  το αντίστοιχο πάχος του οξειδίου [8].



Σχήμα 3.4: Μηχανισμός αγωγιμότητας Fowler – Nordheim

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

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

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_i \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (3.5)$$

όπου  $\epsilon_i$  η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού,  $\mu$  η ευκινησία των φορέων,  $\theta$  ο λόγος των ελεύθερων και παγιδευμένων φορέων και  $d$  το πάχος του διηλεκτρικού [8].

### 3.5 Ιοντική αγωγιμότητα

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

$$J_{ionic} \propto nr * \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{\frac{1}{2}re}{kT} E\right) - \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}re}{kT} E\right) \right] \quad (3.6)$$

όπου  $n$  είναι η συχνότητα Debye,  $r$  η απόσταση μεταπήδησης,  $\Delta G^*$  η ελεύθερη ενθαλπία και  $E$  το ηλεκτρικό πεδίο [8].

### 3.6 Ωμική αγωγιμότητα

Παρόλο που το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι πολύ μεγάλο στα διηλεκτρικά, ένας μικρός αριθμός ηλεκτρονίων μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας λόγω θερμικής εκπομπής και έτσι αυτά συμβάλουν στην ωμική αγωγιμότητα. Ο μηχανισμός αυτός είναι πιο εμφανής στη κατάσταση HRS των RRAM. Η σχέση της πυκνότητας του ρεύματος και του ηλεκτρικού πεδίου είναι γραμμική και περιγράφεται από την εξίσωση [8]:

$$J_{ohmic} = \sigma E = q\mu N_c E \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \quad (3.7)$$

όπου  $\sigma$  είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα,  $\mu$  η ευκινησία των ηλεκτρονίων,  $N_c$  η πυκνότητα των ενεργειακών θέσεων στη ζώνη αγωγιμότητας,  $E_c$  η ενεργειακή στάθμη της ζώνης αγωγιμότητας και  $E_F$  η ενέργεια Fermi.

### 3.7 Μηχανισμός Trap-Assisted Tunneling (TAT)

Ο μηχανισμός TAT αφορά ρεύματα του φαινομένου σήραγγας που οφείλονται σε ατέλειες στο διηλεκτρικό. Σε αντίθεση με τους μηχανισμούς Fowler – Nordheim και direct tunneling, τα ηλεκτρόνια από τη κάθοδο παγιδεύονται σε παγίδες εντός του διηλεκτρικού και στη συνέχεια εκπέμπονται στην άνοδο. Η εξίσωση που περιγράφει την πυκνότητα ρεύματος είναι [8]:

$$J_{TAT} = A \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_T^{\frac{3}{2}}\right) \quad (3.8)$$

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

*Πίνακας 3.1: Σχέση πυκνότητας ρεύματος – ηλεκτρικού πεδίου για κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας [8]*

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

---

### 3.8 Σχέση πυκνότητας ρεύματος – ηλεκτρικού πεδίου για κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας

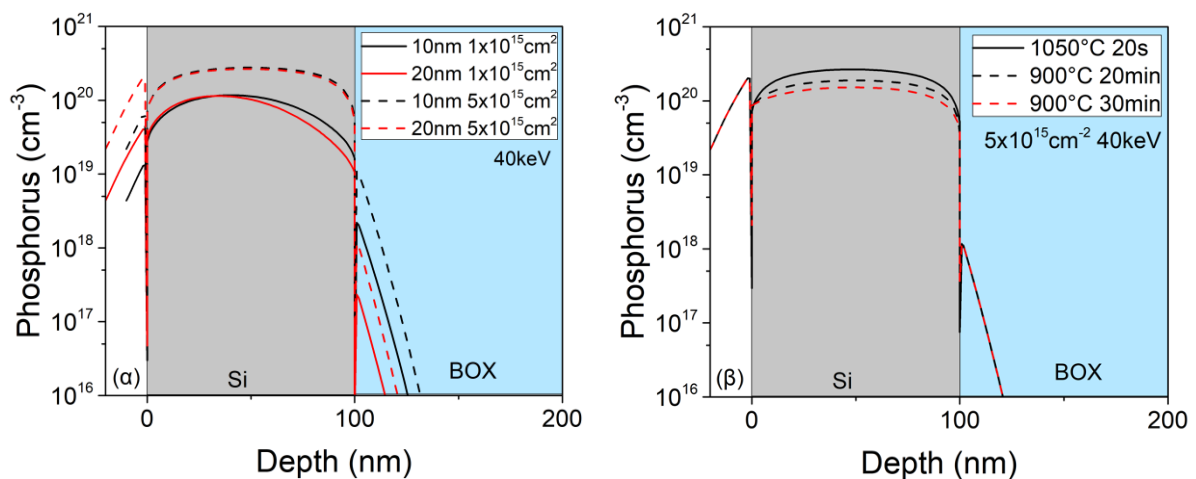
Η σχέση που έχει η πυκνότητα του ρεύματος ( $J$ ) με το ηλεκτρικό πεδίο ( $E$ ) για κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας είναι διαφορετική. Η σχέση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη κατασκευή διαγραμμάτων με τους κατάλληλους άξονες, έτσι ώστε να παρατηρηθούν ευθείες. Στις περιοχές όπου υπάρχουν ευθείες επικρατεί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

## 4 Πειραματικό Μέρος

### 4.1 Κατασκευή δειγμάτων

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

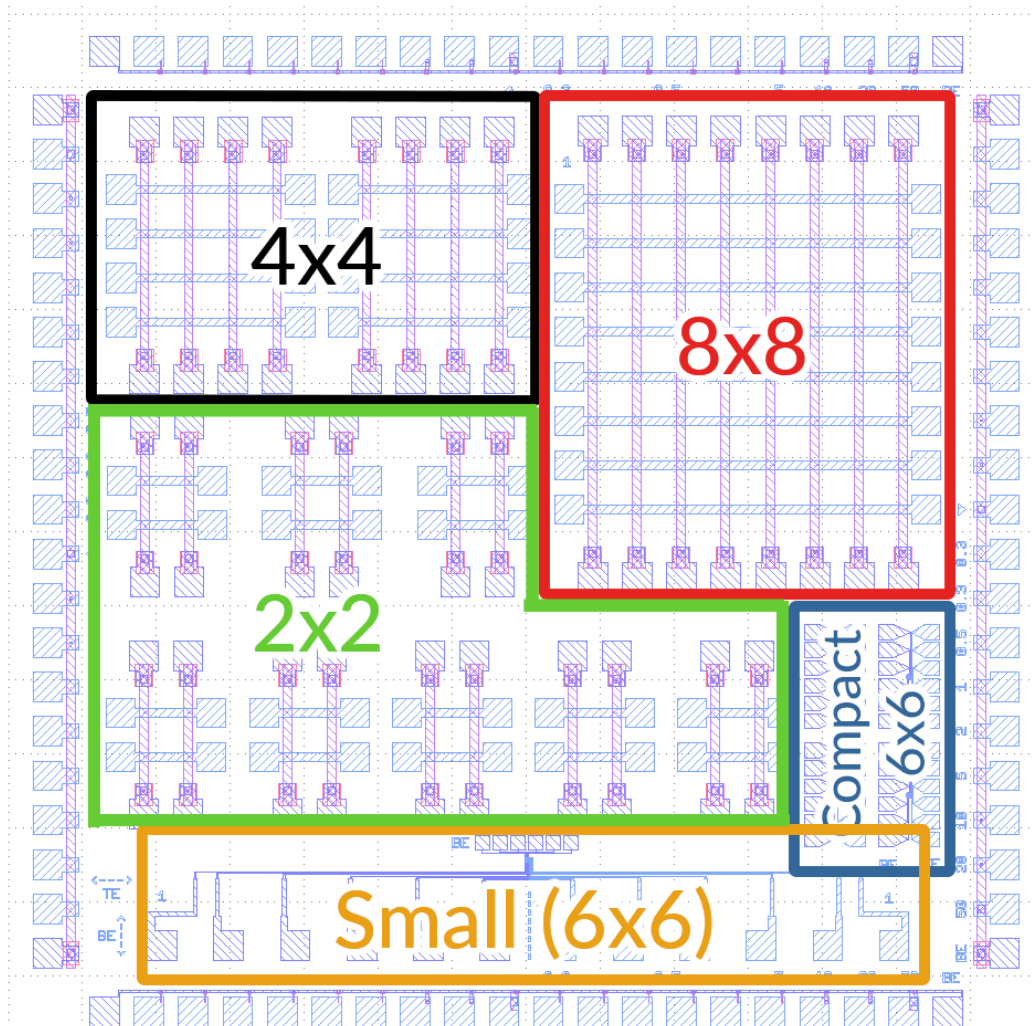
Για τη μελέτη των διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων με RRAM  $\text{Si}_3\text{N}_4$  κατασκευάστηκε ένα δείγμα πάνω σε υπόστρωμα SOI διαστάσεων  $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$  με πάχος Si 100nm και πάχος οξειδίου (BOX) 200nm. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα SOI είναι η βελτιωμένη απομόνωση από τις μετρητικές διατάξεις που προσφέρει στο δείγμα σε σχέση με το υπόστρωμα bulk-Si. Για την επιβεβαίωση αυτής της θεωρίας κατασκευάστηκε και ένα δείγμα απλών πυκνωτών σε δισκίδιο bulk-Si  $n^{++}$ -type (100). Επιπλέον, η επιλογή του  $\text{Si}_3\text{N}_4$  έγινε καθώς στη βιβλιογραφία δεν έχουν μελετηθεί διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων RRAM με αυτό το υλικό, παρόλο που έχει μελετηθεί το υλικό αυτό ως μεμονωμένες RRAM. Το  $\text{Si}_3\text{N}_4$  σε αντίθεση με τα οξείδια εμποδίζει καλύτερα τη διάχυση μετάλλων και μέσω LPCVD είναι δυνατό να παράγονται με ευκολία υμένα που θα διαθέτουν ίδιες ιδιότητες σε όλα τα δείγματα.



**Σχήμα 4.1:** Προσομοίωση εμφύτευσης φωσφόρου με 40keV α) για διαφορετικές δόσεις και διαφορετικά πάχη προστατευτικού οξειδίου (ανόπτηση στους 1050°C για 30s) και β) σύγκριση ανόπτησης σε φούρνο στους 900°C με ταχεία ανόπτηση (RTA) στους 1050°C για 20s

Αρχικά σχεδιάστηκε μια μάσκα που περιλαμβάνει με πέντε στρώματα, τα οποία είναι τα εξής:

1. Αφαίρεση  $\text{Si}_3\text{N}_4$  για επαφή κάτω ηλεκτροδίου
2. Σχηματισμός κάτω αγωγικών γραμμών από  $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$
3. Άνοιγμα σπών στο  $\text{SiO}_2$  για επαφές πάνω ηλεκτροδίου
4. Μέταλλο κάτω ηλεκτροδίου
5. Μέταλλο πάνω ηλεκτροδίου



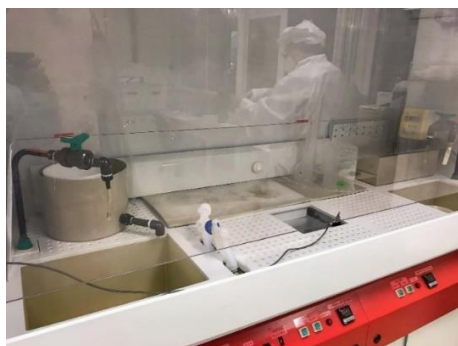
Σχήμα 4.2: Κυψελίδα μάσκας λιθογραφίας πέντε στρωμάτων που σχεδιάστηκε για το δείγμα

Η κάθε κυψελίδα διαθέτει ένα  $8 \times 8$  crossbar, δύο  $4 \times 4$ , πέντε  $6 \times 6$  και οκτώ  $2 \times 2$ , καθώς και διάφορες μεμονωμένες μνήμες διαφορετικών εμβαδών, που κυμαίνονται από  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$  έως  $300\text{nm} \times 300\text{nm}$ . Το εμβαδό των μνημών σε όλες τις διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων είναι  $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ . Στον Πίνακα 4.1 φαίνονται οι κυριότερες διαστάσεις για όλες τις δομές crossbar.

*Πίνακας 4.1: Κυριότερες διαστάσεις διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων του δείγματος*

Διάταξη	Εμβαδό μνήμης	Πλάτος αγωγίων γραμμών (μm)	Απόσταση μεταξύ αγωγίων γραμμών (μm)	Μήκος πάνω γραμμών (μm)	Μήκος κάτω γραμμών (μm)
2×2	500nm×500nm	55	245	413	708
4×4				1013	1308
8×8				2213	2650
6×6		1.5	3.5	Μεταβλητό	30

Μετά το σχεδιασμό της μάσκας ακολούθησε η κατασκευή. Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε καθαρισμός των δειγμάτων με τη χρήση διαλύματος Piranha 1:1 και υδατικού διαλύματος υδροφθορικού οξέος μαζί με προπανάλη σε αναλογία 1000:5:1. Έτσι τα οξείδια και τα οργανικά υπολείμματα που προϋπήρχαν στην επιφάνεια αφαιρέθηκαν.



*Εικόνα 4.1: α) Χημική εστία του καθαρού χώρου και β) ιοντικός εμφυτευτής*

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε εναπόθεση μέσω LPCVD με τη χρήση του αερίου TEOS  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  στους  $710^\circ\text{C}$  και 0.3torr για 2 λεπτά και 20 δευτερόλεπτα, σχηματίζοντας έτσι στρώμα  $\text{SiO}_2$  πάχους 20nm. Το στρώμα αυτό λειτουργεί ως προστατευτικό στρώμα κατά την εμφύτευση στη συνέχεια. Η χρήση του είναι απαραίτητη καθώς αποτρέπει τα ιόντα της εμφύτευσης από το να παραμορφώσουν το κρυσταλλικό πλέγμα του πυριτίου, καθώς και να εισέλθουν στο BOX, κάτι που θα επηρέαζε αρνητικά τις ηλεκτρικές του ιδιότητες κάνοντας το πιο αγώγιμο. Η επιλογή του πάχους του προστατευτικού οξειδίου, καθώς και των συνθηκών



της εμφύτευσης και της ανόπτησης έγιναν μετά από προσομοιώσεις στο πρόγραμμα tcad της Sentaurus. Πιο συγκεκριμένα, προετοιμάστηκε προσομοίωση 1D με τις διαστάσεις του υποστρώματος SOI και έγινε εμφύτευση με διαφορετικές ενέργειες και δόσεις και για πάχη προστατευτικού οξειδίου 10nm και 20nm. Από τις προσομοιώσεις φαίνεται ότι με 20nm οξειδίου μειώνεται σημαντικά η συγκέντρωση των ιόντων που εισχωρούν στο BOX (Σχήμα 4.1).



*Εικόνα 4.2: α) Αντιδραστήρες LPCVD και β) λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης*

Μετά την εναπόθεση του οξειδίου έγινε ιοντική εμφύτευση φωσφόρου με 40keV και  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$  και στα δύο δείγματα. Με ανόπτηση στους 1050°C για 30s τα εμφυτευμένα ιόντα κατέλαβαν κρυσταλλικές θέσεις και έγινε έτσι ενεργοποίηση των φορέων. Μετά την ανόπτηση αφαιρέθηκε το προστατευτικό οξείδιο με BHF.

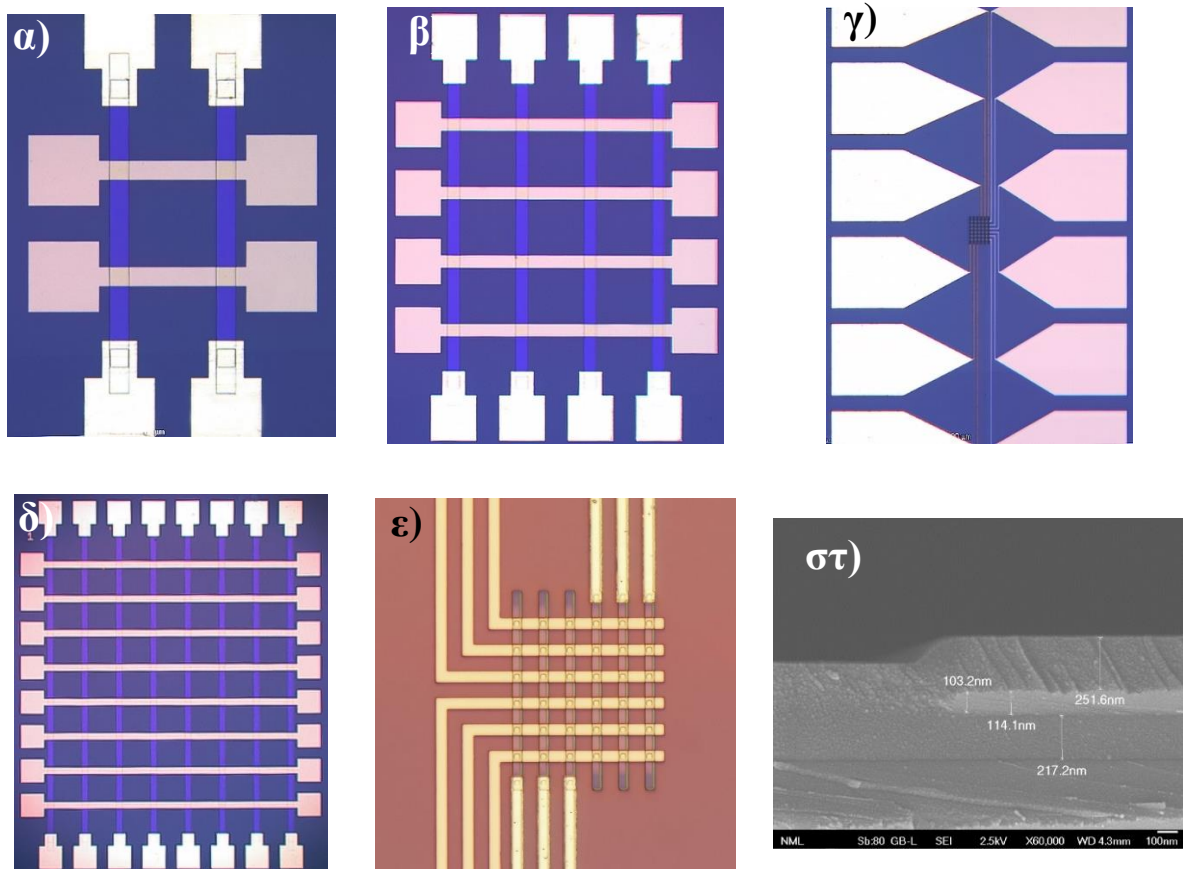
*Πίνακας 4.2: Ρυθμός εγχάραξης υλικών με BHF*

Υλικό	Ρυθμός εγχάραξης με BHF (nm/min)
$\text{Si}_3\text{N}_4$	1
$\text{SiO}_2$ από LPCVD TEOS	280

Στη συνέχεια εναποτέθηκε λεπτό στρώμα  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (~7nm) μέσω αντιδραστήρα LPCVD της TEMPRESS στους 800°C για 2 λεπτά. Τα πρόδρομα αέρια ήταν το διχλωροσιλάνιο και η αμμωνία, τα οποία αντέδρασαν στο θάλαμο του LPCVD υπό χαμηλή πίεση (0.23 torr).

Μετά από εναπόθεση ρητίνης UV5 πάχους ~1.5μm με spin coating πραγματοποιήθηκε λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης με σκοπό την εγχάραξη των alignment marks. Η εγχάραξη

έγινε με πλάσμα μετά την εμφάνιση της ρητίνης και έφτασε σε βάθος  $>1\mu\text{m}$  στο δείγμα. Η ρητίνη αφαιρέθηκε με ακετόνη, προπανόλη και λουτρό υπερήχων.

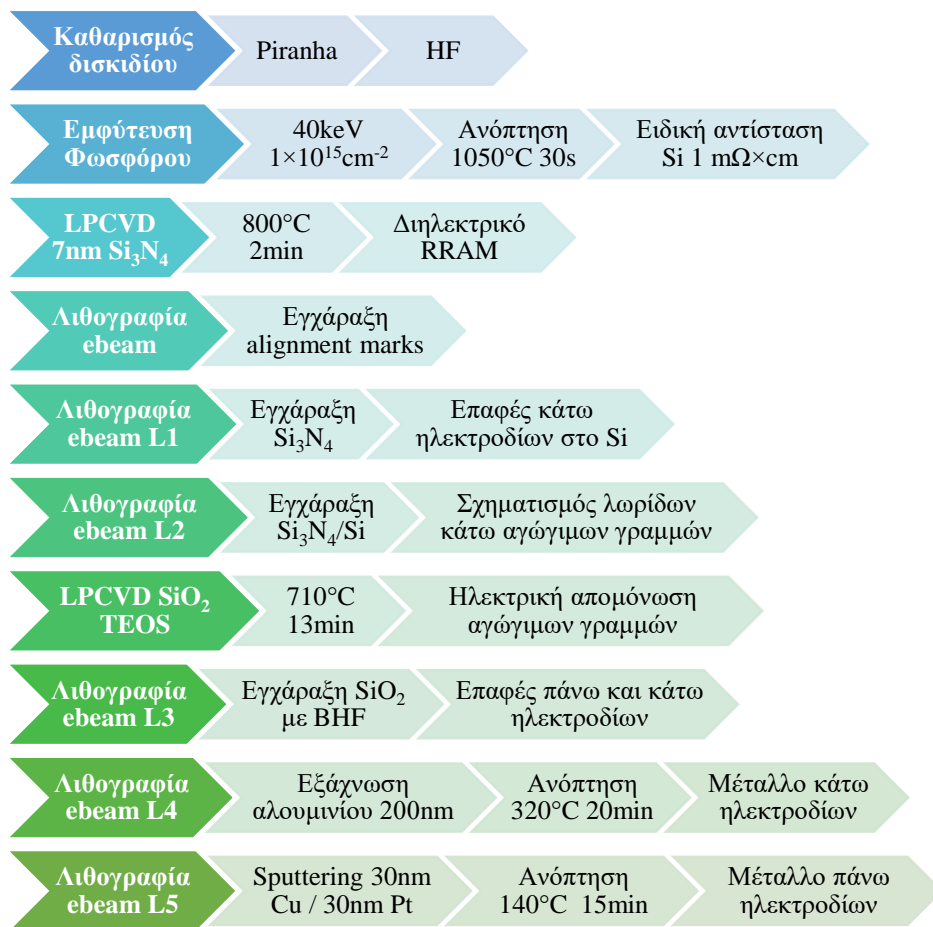


*Εικόνα 4.3: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου από τα δείγματα που κατασκευάστηκαν των διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων α)  $2 \times 2$ , β)  $4 \times 4$ , γ)  $6 \times 6$  compact, δ)  $8 \times 8$ , ε)  $6 \times 6$  και στ) εικόνα SEM τομής αγώγιμης γραμμής Si των κάτω ηλεκτροδίων καλυμμένη από  $\text{SiO}_2$*

Έπειτα ακολούθησαν πέντε λιθογραφίες ηλεκτρονικής δέσμης που αντιστοιχούν στα πέντε στρώματα της μάσκας που σχεδιάστηκε:

1. Προστασία  $\text{Si}_3\text{N}_4$  με UV5 ρητίνη και εγχάραξη με BHF για 11 λεπτά με σκοπό το σχηματισμό των επαφών των κάτω ηλεκτροδίων.
2. ARN ρητίνη για την εγχάραξη με πλάσμα  $\text{CHF}_3$  και  $\text{SF}_6$  των  $\text{Si}_3\text{N}_4$  και Si αντίστοιχα για το σχηματισμό των γραμμών των κάτω ηλεκτροδίων.
3. Εναπόθεση 100nm  $\text{SiO}_2$  με LPCVD TEOS ( $710^\circ\text{C}$ , 0.3torr, 13 λεπτά) για την απομόνωση των γραμμών των κάτω ηλεκτροδίων και εγχάραξη με BHF για 40s των επαφών των πάνω ηλεκτροδίων στο  $\text{Si}_3\text{N}_4$  και των κάτω ηλεκτροδίων στο Si, μετά τη λιθογραφία με ρητίνη UV5.

4. UV5 ρητίνη και lift-off μετά από εναπόθεση 200nm αλουμινίου με εξάχνωση για το σχηματισμό των μεταλλικών γραμμών των κάτω ηλεκτροδίων. Ακολούθησε ανόπτηση στους 320°C για 20 λεπτά
5. UV5 ρητίνη και lift-off μετά από εναπόθεση με sputtering 30nm Cu και 30nm Pt (για προστασία του Cu από την οξείδωση) για το σχηματισμό των μεταλλικών γραμμών των πάνω ηλεκτροδίων. Ακολούθησε ανόπτηση στους 140°C για 15 λεπτά. Οι ανοπτήσεις στα τελευταία δύο βήματα έχουν ως σκοπό τη μείωση της αντίστασης επαφής του μετάλλου.

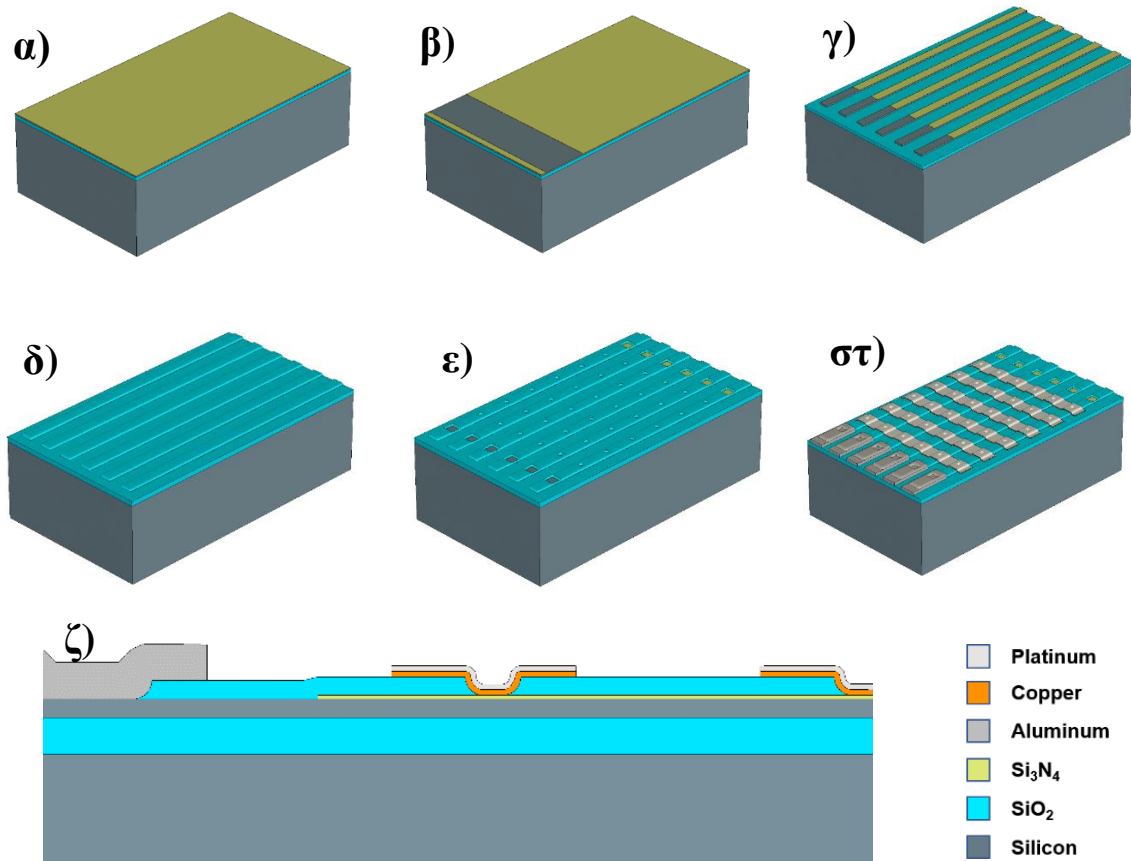


**Σχήμα 4.3:** Σχεδιάγραμμα ροής διεργασιών κατασκευής δείγματος διασταυρούμενων ηλεκτροδίων

Για το bulk-Si δείγμα δε πραγματοποιήθηκαν τα βήματα 2 και 3.

Τα βήματα των παραπάνω διεργασιών προσομοιώθηκαν στο Sentaurus tcad έτσι ώστε να επαληθευθεί η ορθότητα τους πριν τη κατασκευή του. Στο Σχήμα 4.4 φαίνονται οι προσομοιώσεις από τις κυριότερες διεργασίες για το crossbar 6×6.

Οι διάφορες διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων που κατασκευάστηκαν φαίνονται στην Εικόνα 4.3. Ακόμη, στην Εικόνα 4.3στ φαίνεται η τομή μιας λωρίδας Si που είναι καλυμμένη με SiO<sub>2</sub> που παράχθηκε με LPCVD TEOS.



**Σχήμα 4.4:** Προσομοίωση tcad των διεργασιών κατασκευής των δειγμάτων: α) Εναπόθεση Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β) ισοτροπική εγχάραξη Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, γ) ανισοτροπική εγχάραξη λωρίδων κάτω ηλεκτροδίων, δ) εναπόθεση SiO<sub>2</sub>, ε) ισοτροπική εγχάραξη σπών για επαφές πάνω και κάτω ηλεκτροδίων, στ) εναπόθεση μετάλλων (αλουμίνιο και χαλκός/πλατίνα) και ζ) τομή ολοκληρωμένης δομής

## 4.2 Μεθοδολογία Μετρήσεων

### 4.2.1 Μετρήσεις I-V

Απαραίτητο βήμα για το χαρακτηρισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των RRAM είναι οι μετρήσεις ρεύματος – τάσης (I – V). Από τις μετρήσεις αυτές λαμβάνεται ένα πλήθος πληροφοριών. Πιο συγκεκριμένα, από τα διαγράμματα I-V παρατηρούνται οι τάσεις όπου συμβαίνει το SET και το RESET, καθώς και οι αντιστάσεις των καταστάσεων HRS και LRS. Στη τάση όπου συμβαίνει το SET (RESET) εμφανίζεται απότομη αύξηση (ελάττωση) του ρεύματος, καθώς σχηματίζεται (διαλύεται) ο αγωγίμος δίαυλος. Η ανάγνωση (READ) της αντίστασης για τη κατάσταση HRS και LRS γίνεται εφαρμόζοντας τάση συνήθως τα 0.1V ή 0.2V και διαιρείται με την τιμή του ρεύματος που μετρήθηκε ( $R = V/I$ ). Μέσω αυτών των μετρήσεων γίνεται επίσης γνωστή η αντοχή και η δυνατότητα διατήρησης της LRS με το πέρασμα του χρόνου.

Επιπρόσθετα, μέσω των καμπυλών I-V είναι δυνατό να παραχθούν τα κατάλληλα διαγράμματα για την μελέτη των μηχανισμών αγωγιμότητας. Στον Πίνακα 4.3 αναγράφονται τα κατάλληλα διαγράμματα, τα οποία αντιστοιχούν στον κάθε μηχανισμό. Όταν παρατηρείται μια ευθύγραμμη περιοχή είναι ενδεικτικό του ότι στη περιοχή αυτή επικρατεί ο μηχανισμός ο οποίος αντιστοιχεί στο εκάστοτε διάγραμμα.

*Πίνακας 4.3: Διαγράμματα τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας*

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

Οι μετρήσεις I-V πραγματοποιήθηκαν με το όργανο HP 4155A Semiconductor Parameter Analyzer (Εικόνα 4.4), το οποίο έχει τη δυνατότητα να εκτελέσει ένα πλήθος μετρήσεων χαρακτηρισμού για μικροηλεκτρονικές και γενικότερα για ηλεκτρονικές διατάξεις. Το όργανο

ρυθμίστηκε έτσι ώστε να κάνει μέτρηση διπλής σάρωσης τάσης (double sweep). Αφού καθορίστηκαν τα επιθυμητά όρια της τάσης και το βήμα μέτρησης, το όργανο αυξάνει σταδιακά τη τάση από 0V ανάλογα με το βήμα που τέθηκε και μόλις φτάσει στη μέγιστη τάση μειώνεται ξανά στα 0V. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης της τάσης λαμβάνει μετρήσεις ρεύματος από το πάνω ηλεκτρόδιο του δείγματος. Το κάτω ηλεκτρόδιο είναι γειωμένο. Επιπλέον ρυθμίζεται και το ρεύμα περιορισμού ( $I_{CC}$ ), δηλαδή η ανώτερη τιμή της έντασης του ρεύματος που θα επιτρέψει το όργανο να διέλθει από τη διάταξη που μετριέται, προστατεύοντας την έτσι από πιθανή κατάρρευση (breakdown).

Αρχικά ρυθμίζεται μικρή τιμή για το  $I_{CC}$  και τη τάση σάρωσης, η οποία είναι θετική. Αν δεν πραγματοποιηθεί SET και δεν έχει φτάσει το ρεύμα στην τιμή  $I_{CC}$  τότε αυξάνεται σταδιακά η μέγιστη τάση σάρωσης. Αν ξανά δεν πραγματοποιηθεί SET και το ρεύμα που μετριέται φτάνει τη τιμή του  $I_{CC}$  τότε αυξάνεται σταδιακά το ρεύμα περιορισμού μέχρι να παρατηρηθεί το SET. Αντίστοιχα ρυθμίζονται και στο RESET, όπου συνήθως απαιτείται μεγαλύτερο  $I_{CC}$ .

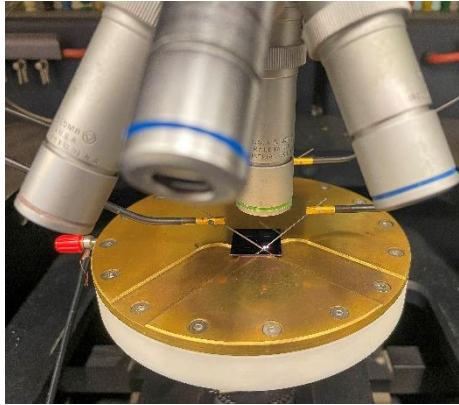


*Εικόνα 4.4: HP 4155A Semiconductor Parameter Analyzer*

Το HP 4155A συνδέθηκε μέσω καλωδίων triax σε ένα σταθμό ακίδων (wafer prober). Το σύστημα διαθέτει ακίδες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την επαφή στα δείγματα. Το δείγμα τοποθετείται πάνω στην ειδική βάση του σταθμού ακίδων, η οποία είναι μεταλλική και διαθέτει μικρές τρύπες, έτσι ώστε μέσω αντλίας κενού να το διατηρεί σταθερό. Οι ακίδες βρίσκονται πάνω σε ειδικές βάσεις, οι οποίες διαθέτουν βίδες με τις οποίες ρυθμίζεται η θέση τους. Δύο ακίδες βολφραμίου χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αυτών των δειγμάτων (και για όλες τις επόμενες μετρήσεις), μια για το πάνω ηλεκτρόδιο και μια για το κάτω. Το πάνω ηλεκτρόδιο



στα δείγματα που μελετήθηκαν είναι από χαλκό και έχει διάφορα εμβαδά, ενώ το κάτω ηλεκτρόδιο είναι από αλουμίνιο και βρίσκεται από τη μπροστά μεριά για τα SOI και από τη πίσω πλευρά για τα bulk-Si. Τα δεδομένα των μετρήσεων λήφθηκαν μέσω προγράμματος LabVIEW.



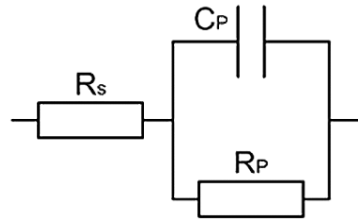
*Εικόνα 4.5: Σταθμός ακίδων*

#### **4.2.2 Μετρήσεις C-F – Φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης**

Οι μετρήσεις C-F δίνουν τις απαραίτητες πληροφορίες για την μελέτη των ηλεκτρικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υλικού. Μέσω αυτών των μετρήσεων, εκτός από τη σχέση της χωρητικότητας  $C$  με τη συχνότητα  $f$ , λαμβάνεται και η σχέση της εμπέδησης  $Z(\omega)$  με τη συχνότητα,  $\omega=2\pi f$ . Στις μετρήσεις αυτές εφαρμόζεται εξαρτώμενη από το χρόνο τάση με μεταβλητή γωνιακή συχνότητα και σταθερό πλάτος [ $V(\omega,t) = V_0 \cos(\omega t)$ ]. Η εφαρμογή της τάσης οδηγεί στη διηλεκτρική πόλωση των τοπικών φορτίων και στη μεταφορά των φορέων του δείγματος. Έτσι, μέσω της μέτρησης του πλάτους  $I_0$  και της διαφοράς φάσης  $\delta$  του εναλλασσόμενου ρεύματος που διαρρέει το δείγμα [ $I(\omega, t) = I_0 \cos(\omega t - \delta)$ ] υπολογίζεται η μεταβολή της εμπέδησης σε σχέση με συχνότητα [30].

Για συχνότητες μικρότερες των  $10^8 \text{Hz}$  η διάταξη η οποία μετριέται μπορεί να παρομοιαστεί με ένα αντίστοιχο κύκλωμα, το οποίο αποτελείται από πυκνωτές και αντιστάσεις. Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν το αντίστοιχο κύκλωμα αποτελείται από έναν πυκνωτή που βρίσκεται παράλληλα με μια αντίσταση, τα οποία είναι συνδεδεμένα με μια αντίσταση στη σειρά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5. Αυτό είναι το κατάλληλο κύκλωμα για μια διάταξη πυκνωτή με παράλληλες πλάκες [4]. Η αντίσταση στη σειρά  $R_s$  σχετίζεται με την αντίσταση του ηλεκτροδίου της καθόδου, την αντίσταση επαφών καλωδίων κλπ., ενώ η αντίσταση παράλληλα  $R_p$  σχετίζεται με την αντίσταση του αγώγιμου διαύλου του διηλεκτρικού. Η χωρητικότητα  $C_p$

περιγράφει την δυνατότητα πόλωσης του υλικού και την ιδιότητα του να αποθηκεύει φορτίο και εκφράζει τη χωρητικότητα του υλικού το οποίο δε βρίσκεται σε LRS [30].



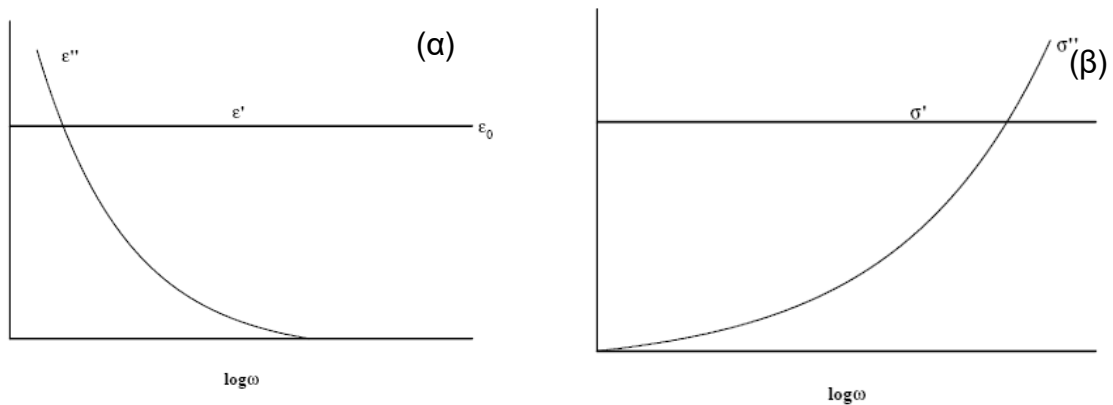
*Σχήμα 4.5: Αντίστοιχο κύκλωμα των δειγμάτων που μετρήθηκαν με φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης*

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

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

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

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



*Σχήμα 4.6: Θεωρητικό διάγραμμα α)  $\varepsilon'$ - $\log(\omega)$  και  $\varepsilon''$ - $\log(\omega)$  και β)  $\sigma'$ - $\log(\omega)$  και  $\sigma''$ - $\log(\omega)$  για δείγμα που αντιστοιχεί στο κύκλωμα αντίσταση-πυκνωτή συνδεδεμένα παράλληλα*



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

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

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

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

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

Όπως και με τη διηλεκτρική σταθερά, ιδανικά το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας είναι ανεξάρτητο από τη συχνότητα, όμως το φανταστικό μέρος αυξάνεται σαν υπερβολή με την αυξανόμενη συχνότητα [4].

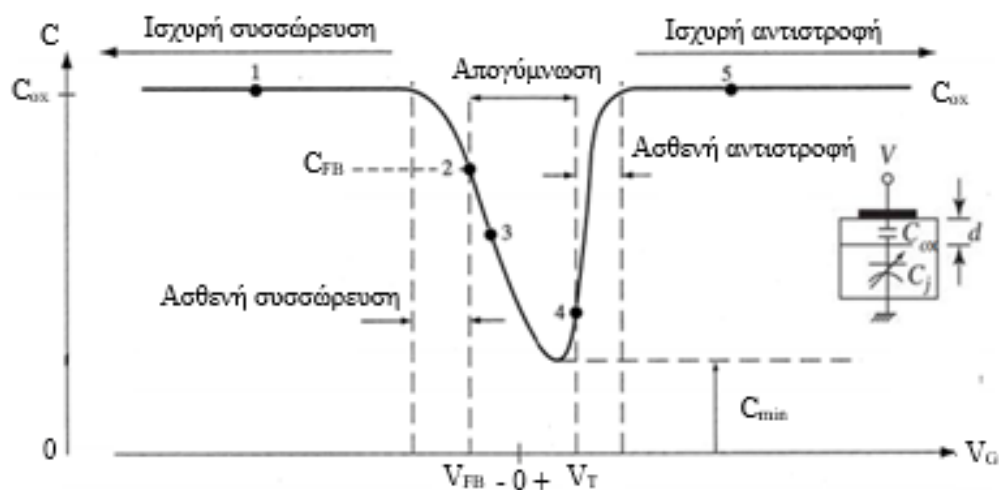
Για τη πραγματοποίηση αυτών των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το όργανο HP 4284A LCR Meter (Εικόνα 4.6), το οποίο ρυθμίστηκε έτσι ώστε να λάβει μετρήσεις μεταβαλλόμενης συχνότητας από 100Hz έως 1MHz (AC σήμα 25mV). Το όργανο συνδέθηκε στο σταθμό ακίδων με τον ίδιο τρόπο όπως στις μετρήσεις I-V, με τη μόνη διαφορά ότι η σύνδεση έγινε με καλώδια BNC αντί για triax. Λήφθηκαν έτσι μετρήσεις μέσω ενός προγράμματος LabVIEW για δείγματα χωρίς να έχουν υποστεί SET/RESET προηγουμένως (Fresh), καθώς και μετρήσεις για δείγματα τα οποία είχαν υποβληθεί σε SET και RESET.



*Εικόνα 4.6: HP 4284A LCR Meter*

### 4.2.3 Μετρήσεις C-V

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



Σχήμα 4.7: Θεωρητική καμπύλη C-V χαμηλής και υψηλής συχνότητας για πυκνωτές MOS (p-type)

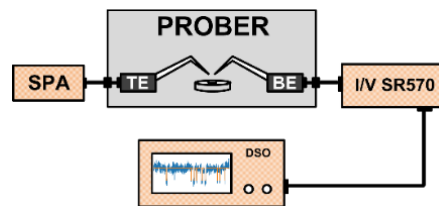
Η συχνότητα της εναλλασσόμενης τάσης που εφαρμόζεται παίζει σημαντικό ρόλο στη μορφή της καμπύλης C-V που καταγράφεται. Οι καμπύλες για χαμηλές συχνότητες ( $\sim 10\text{Hz}$ ) και για υψηλές συχνότητες ( $\sim 1\text{MHz}$ ) διαφέρουν στη περιοχή της αναστροφής μόνο (Σχήμα 4.7). Αυτό οφείλεται στην απόκριση των φορέων μειονότητας. Σε υψηλές συχνότητες, η χωρητικότητα κυριαρχείται από φορείς πλειοψηφίας κοντά στη περιοχή απογύμνωσης και σε χαμηλές συχνότητες κυριαρχείται από φορείς μειοψηφίας κοντά στην επιφάνεια. Μέσω των μετρήσεων C-V δηλαδή είναι δυνατό να μελετηθεί η απόκριση των φορέων της διάταξης που μελετάται. Επιπλέον μπορεί να υπολογιστεί το πάχος του διηλεκτρικού με τη χρήση του τύπου  $C_{acc} = C_{ox} = \epsilon_0 A / t_{ox}$ , όπου  $C_{ox}$  η χωρητικότητα του οξειδίου,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $A$  το εμβαδόν του πυκνωτή και  $t_{ox}$  το πάχος του οξειδίου.

Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν και αυτές με το όργανο HP 4284A LCR Meter. Το όργανο ρυθμίστηκε έτσι ώστε να λάβει μετρήσεις σε συγκεκριμένο εύρος τάσεων για τις

συχνότητες των 1kHz, 10kHz, 100kHz και 1MHz. Το εύρος τάσεων ήταν -3V έως +3V για κάθε τιμή της συχνότητας (AC σήμα 25mV). Οι μετρήσεις σε χαμηλές συχνότητες περιέχουν πολύ θόρυβο, καθώς το δίκτυο τροφοδοσίας του ρεύματος λειτουργεί στα 60Hz και οι συσκευές που συνδέονται σε αυτό προκαλούν παρεμβολές στις μετρήσεις C-F και C-V. Τα δεδομένα των μετρήσεων λήφθηκαν μέσω προγράμματος LabVIEW και η συνδεσμολογία είναι ίδια με αυτή των μετρήσεων C-F.

#### 4.2.4 Μετρήσεις θορύβου

Πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη των μικρό-μεταβολών του ρεύματος σε σχέση με το χρόνο είναι οι μετρήσεις θορύβου. Κατά τη διάρκεια αυτών των μετρήσεων καταγράφεται το ρεύμα που διαρρέει το υπό μελέτη δείγμα με τη βοήθεια ενός παλμογράφου. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η μελέτη της παγίδευσης των φορέων, η οποία εμφανίζεται ως διακυμάνσεις στο ρεύμα.



*Σχήμα 4.8: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης μέτρησης θορύβου*

Για τη πραγματοποίηση αυτών των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε μια πηγή ρεύματος που τροφοδοτεί την υπό μελέτη μνήμη στο πάνω ηλεκτρόδιο με τάση +0.1V. Το ρεύμα από το κάτω ηλεκτρόδιο διοχετεύεται σε έναν μετατροπέα ρεύματος σε τάση (SR570) και στη συνέχεια η τάση εξόδου του μετατροπέα καταγράφεται από παλμογράφο (DSO7104A), ο οποίος έχει τη δυνατότητα να καταγράψει 4 εκατομμύρια σημεία το δευτερόλεπτο. Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 4.8.

## 5 Αποτελέσματα Μετρήσεων

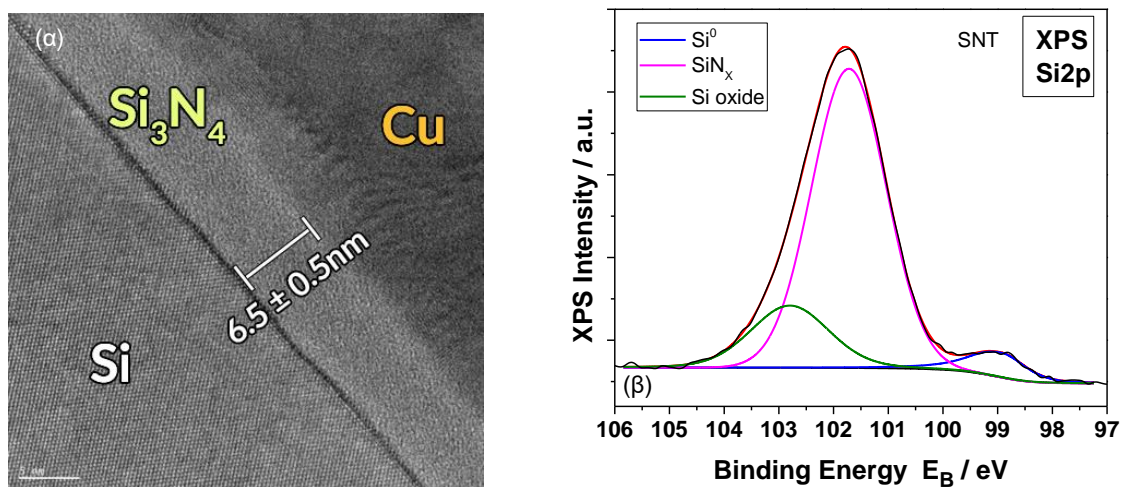
### 5.1 Μετρήσεις χαρακτηρισμού του $\text{Si}_3\text{N}_4$

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν ορισμένες μετρήσεις που έχουν ως σκοπό την εύρεση και τη μελέτη των χαρακτηριστικών του υμενίου  $\text{Si}_3\text{N}_4$  που παράχθηκε.

#### 5.1.1 Μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM)

Η μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης είναι μια τεχνική για τη μελέτη μικρο- και νάνο- δομών. Η κύρια διαφορά με τη μικροσκοπία σάρωσης (SEM) είναι ότι τα ηλεκτρόνια διέρχονται από το δείγμα. Για αυτό το λόγο το δείγμα πρέπει να είναι κατάλληλα προετοιμασμένο και δε μπορεί να παρατηρηθεί όπως είναι. Πιο συγκεκριμένα πρέπει να έχει πολύ μικρό πάχος (μερικά nm). Οι ενέργειες που χρησιμοποιούνται είναι σημαντικά μεγαλύτερες από αυτές του SEM και κυμαίνονται από 100keV έως και 1MeV [31].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1, το  $\text{Si}_3\text{N}_4$  που εναποτέθηκε έχει πάχος  $6.5\text{nm}$  και είναι άμορφο. Η διεπιφάνεια  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  είναι σχεδόν επίπεδη (σε ατομικό επίπεδο), κάτι που σημαίνει ότι δεν υπάρχουν σημαντικές κορυφές όπου το ηλεκτρικό πεδίο συγκεντρώνεται και είναι ισχυρό. Οι κορυφές αυτές θα είχαν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αγωγίμων διαύλων σε συγκεκριμένα σημεία και πιθανώς να καθιστούσαν πιο εύκολη τη κατάρρευση του διηλεκτρικού στα σημεία αυτά.



Σχήμα 5.1: α) Εικόνα TEM και β) φάσμα XPS  $\text{Si}2p$  των δειγμάτων  $\text{Si}_3\text{N}_4$

---

### 5.1.2 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων X (XPS)

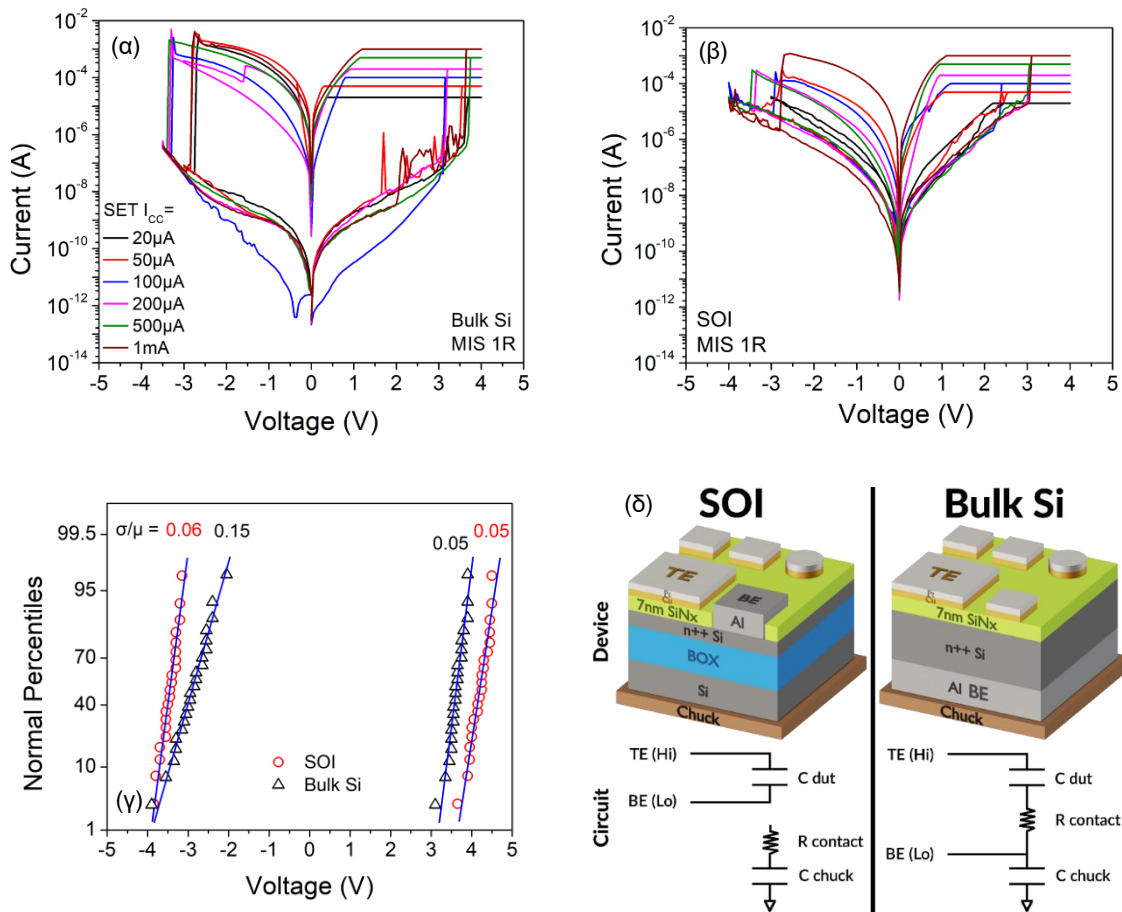
Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων X είναι μια τεχνική ανάλυσης επιφανειών που μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλο πλήθος υλικών. Το συνηθισμένο πάχος που μελετάται με αυτή τη τεχνική είναι 10nm. Μέσω αυτής βρίσκονται τα στοιχεία που αποτελούν την επιφάνεια, καθώς και η ενέργεια του δεσμού των ηλεκτρονίων. Το υλικό υπό μελέτη εκτίθεται σε δέσμη φωτοηλεκτρονίων X και μετρίεται η κινητική ενέργεια και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που φεύγουν από το υλικό προς τον ανιχνευτή. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται μπορεί να υποστούν ανελαστικές συγκρούσεις, ανασύζευξη, επανάκτηση ή παγίδευση. Ως αποτέλεσμα αυτής της μέτρησης είναι ένα γράφημα όπου στον άξονα Y καταγράφεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανιχνεύθηκαν και στον άξονα η ενέργεια του δεσμού των ηλεκτρονίων. Κάθε υλικό παράγει ένα φάσμα με χαρακτηριστικές κορυφές [32].

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό θερμοκρασία δωματίου σε θάλαμο υπερύψηλου κενού ( $<10^{-9}$  mbar), ο οποίος ήταν εξοπλισμένος με τον ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων SPECS Phoibos 100-1D DLD και διπλής ανόδου κανόνι ακτίνων X. Η ανάλυση έδειξε την ύπαρξη ατόμων Si, N, C και O, με τις κύριες κορυφές που καταγράφηκαν να είναι Si2p, N1s και O1s. Υπολογίστηκε τελικά η στοιχειομετρία του υμενίου Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> και βρέθηκε ότι είναι 1.19 N/Si, λίγο χαμηλότερη από το θεωρητικό 1.33. Επιπλέον το πάχος υπολογίστηκε  $6.5 \pm 0.2$  nm.

### 5.1.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν σαρώσεις ρεύματος-τάσης σε δείγματα SOI και bulk-Si για πολλούς διαδοχικού κύκλους SET/RESET σε διαφορετικά I<sub>CC</sub> με τη τάση πόλωσης να εφαρμόζεται στο πάνω ηλεκτρόδιο (το κάτω ηλεκτρόδιο ήταν γειωμένο) και τα αποτελέσματα να φαίνονται στο Σχήμα 5.2α και β. Όλες οι διατάξεις παρουσιάζουν διπολική λειτουργία με σχεδόν συμμετρικές τάσεις SET/RESET στη περιοχή των +3.5V και -3.5V. Ωστόσο, το παράθυρο της αντίστασης (διαφορά μεταξύ HRS/LRS) είναι μικρότερο για τις μνήμες σε SOI, που οφείλεται στη μικρότερη αντίσταση στην HRS σε σχέση με τις μνήμες σε bulk-Si. Και στις δύο περιπτώσεις όμως είναι ικανοποιητικά μεγάλο (περίπου τρεις τάξεις μεγέθους). Επιπρόσθετα, με την μεταβολή του I<sub>CC</sub> η μνήμη ρυθμίζεται σε διαφορετικές αντιστάσεις, γεγονός που σημαίνει ότι η μεταβολή της αντίστασης μπορεί να γίνει σε πολλαπλά επίπεδα. Ακόμη, κατά το RESET το ρεύμα παίρνει σημαντικά μεγαλύτερες τιμές από αυτό που ρυθμίστηκε κατά το SET στις bulk-Si μνήμες. Αυτό οφείλεται στην καθυστέρηση του οργάνου

να σταματήσει τη ταχεία αύξηση του ρεύματος, καθώς και στην χωρητικότητα του δείγματος [33]. Αντιθέτως, οι μνήμες στο SOI δεν παρουσιάζουν τόσο σημαντική αύξηση του ρεύματος κατά το RESET. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην έλλειψη της παρασιτικής χωρητικότητας από τη βάση του σταθμού ακίδων (ή στη περίπτωση της ενσωμάτωσης σε βάση ολοκληρωμένου κυκλώματος απομονώνεται από τη χωρητικότητα της ίδιας της βάσης) και στην αυξημένη αντίσταση του λεπτότερου στρώματος πυριτίου στο SOI [34].

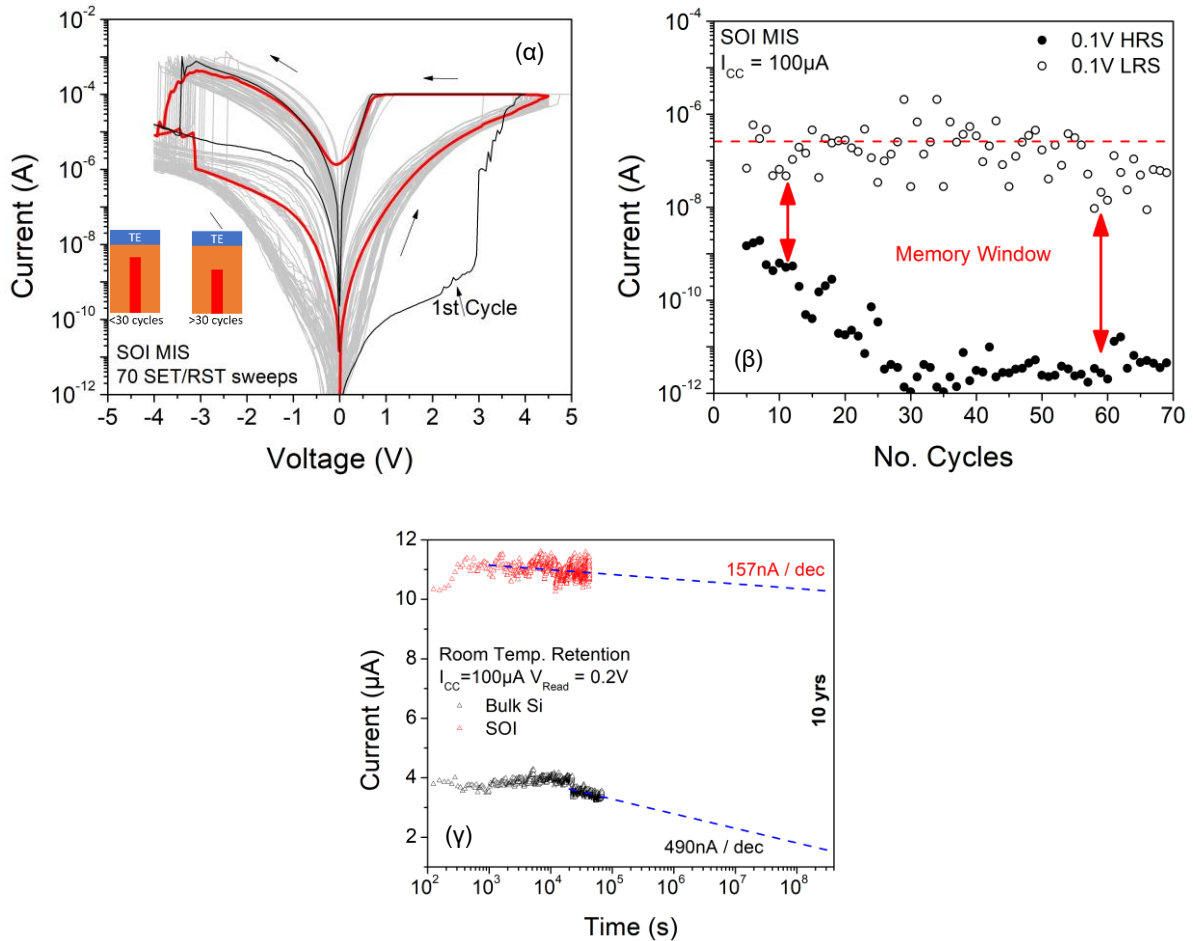


**Σχήμα 5.2:** Διαγράμματα ρεύματος τάσης για μνήμες RRAM σε α) bulk-Si και β) SOI υπόστρωμα. γ) στατιστική ανάλυση τάσεων όπου συμβαίνει SET/RESET και δ) αντιπροσωπευτικό κύκλωμα δείγματος-διάταξης για SOI και bulk υπόστρωμα όπου φαίνεται η απομόνωση του SOI από τη βάση του σταθμού ακίδων

Αυτό σημαίνει ότι η κατάρρευση του διηλεκτρικού είναι πιο δύσκολο να συμβεί στις μνήμες πάνω στο SOI υπόστρωμα, αφού δε διαρρέονται από πάρα πολύ ρεύμα κατά το RESET. Έτσι, είναι δυνατό να πραγματοποιήσουν μεγαλύτερο αριθμό κύκλων SET/RESET, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.3α. Το συγκεκριμένο δείγμα πραγματοποίησε εύκολα 70 κύκλους, πολύ περισσότερους από τα δείγματα σε bulk-Si (~10-15). Παρατηρείται επίσης στο Σχήμα 5.3β η



σταδιακή αύξηση αρχικά του παραθύρου της μνήμης, ακολουθούμενη από τη σταθεροποίηση του μετά από περίπου 30 κύκλους. Αυτό συμβαίνει λόγω της σταδιακής μείωσης του μήκους του αγώγιμου διαύλου σε κάθε κύκλο. Αυτή η βελτιωμένη συμπεριφορά των μνημών πάνω στο υποστρώμα SOI καθιστά ορθή την επιλογή του για τη κατασκευή των διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων πάνω σε αυτό.



**Σχήμα 5.3:** α) 70 διαδοχικοί κύκλοι SET/RESET για RRAM σε SOI με  $I_{CC} = 100\mu\text{A}$ , β) μετρούμενο ρεύμα στα +0.1V σε HRS και LRS για το δείγμα στο Σχήμα 5.3α και γ) μείωση του ρεύματος με το πέρασμα του χρόνου για RRAM σε SOI και bulk-Si

Από τη στατιστική ανάλυση των τάσεων SET/RESET (Σχήμα 5.3γ) φαίνεται ότι οι μνήμες και στα δύο υποστρώματα παρουσιάζουν καλή ομοιομορφία (μικρός λόγος τυπικής απόκλισης/μέσου όρου). Μόνο στη τάση RESET εμφανίζουν καλύτερη ομοιομορφία οι μνήμες στο SOI, που πιθανώς οφείλεται στη χαμηλότερη τιμή του ρεύματος που τα διαρρέει κατά το RESET. Όμως, η μέση τιμή των τάσεων SET/RESET για τα SOI είναι υψηλότερη από αυτή

των bulk-Si, λόγω της μεγαλύτερης αντίστασης του λεπτού υμενίου 100nm Si του υποστρώματος.

*Πίνακας 5.1: Μέσος όρος ( $\mu$ ) και τυπική απόκλιση ( $\sigma$ ) τάσεων SET/RESET για τις μνήμες σε υποστρώματα SOI και bulk-Si*

SOI 1R cells		Bulk Si 1R cells		
	$V_{SET}$	$V_{RESET}$	$V_{SET}$	$V_{RESET}$
$\mu$	+4.20	-3.45	+3.62	-2.90
$\sigma$	0.23	0.20	0.19	0.43

Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις που αποσκοπούν στην εύρεση της ικανότητας της μνήμης να διατηρεί την κατάσταση στην οποία έχει ρυθμιστεί με το πέρασμα του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, έγινε SET με  $I_{CC}$  100 $\mu$ A και μετρήθηκε το ρεύμα που διαρρέει τη μνήμη με παλμούς +0.2V πλάτους 100ms, οι οποίοι εφαρμόζονται κάθε 1 λεπτό για 16 ώρες (σε θερμοκρασία δωματίου). Από το Σχήμα 5.3γ προκύπτει ότι οι μνήμες και στα δύο υποστρώματα έχουν τη δυνατότητα να διατηρήσουν τη κατάσταση μέχρι και για 10 χρόνια, όμως για τη περίπτωση του SOI ο ρυθμός μείωσης του ρεύματος ανά δεκάδα είναι μικρότερος κατά τρεις φορές (157nA/dec για το SOI σε σχέση με 490nA/dec για το bulk-Si). Για τη μακροχρόνια αποθήκευση δεδομένων σε διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων για εμπορικές εφαρμογές είναι πολύ σημαντικό οι μνήμες να διατηρούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα τη κατάσταση στην οποία έχουν ρυθμιστεί.

### 5.1.3.1 Μηχανισμοί αγωγιμότητας

Τα χαρακτηριστικά του υλικού του μετάλλου του πάνω ηλεκτροδίου καθορίζουν το μηχανισμό της μεταβολής της αντίστασης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία για το νιτρίδιο του πυριτίου, ο μηχανισμός αυτός είναι ανεξάρτητος από το υλικό του πάνω ηλεκτροδίου [21]. Αντιθέτως, η πλειοψηφία των δημοσιεύσεων θεωρεί ότι ο μηχανισμός μεταβολής της αντίστασης οφείλεται σε παγίδες (ατέλειες) που υπάρχουν εντός του νιτρίδιου [21].

Οι παγίδες εντός του νιτρίδιου προέρχονται από την έλλειψη ατόμων αζώτου, σχηματίζοντας έτσι κενά αζώτου και ελεύθερους δεσμούς πυριτίου. Η συγκέντρωση των παγίδων, καθώς και η διηλεκτρική σταθερά και ο ενεργειακός φραγμός εξαρτώνται από τη στοιχειομετρία του



νιτριδίου του πυριτίου [20]. Κατά το SET, οι ατέλειες εντός του υλικού διατάσσονται με τέτοιο τρόπο λόγω του ηλεκτρικού πεδίου έτσι ώστε να σχηματίσουν ένα αγωγίμο διάυλο για τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται από το πυρίτιο στο κάτω ηλεκτρόδιο. Επιπρόσθετα σύμφωνα με τον M. Yang et al. [21] ιόντα αζώτου έλκονται από τα σημεία ατελειών στο μέταλλο του πάνω ηλεκτροδίου, δημιουργώντας έτσι μια αποθήκη ατόμων αζώτου και αφήνοντας πίσω ελεύθερους δεσμούς πυριτίου. Τα ιόντα αζώτου κινούνται προς το πάνω ηλεκτρόδιο διαμέσου των ήδη υπαρχόντων παγίδων. Στο τέλος της διαδικασίας του SET, ένας αγωγίμος διάυλος από ελεύθερους δεσμούς πυριτίου σχηματίζεται από το κάτω προς το πάνω ηλεκτρόδιο. Υποστηρίζεται επίσης ότι η τάσεις για το SET/RESET εξαρτώνται από την αντιδραστικότητα του μετάλλου του πάνω ηλεκτροδίου με το άζωτο. Είναι γνωστό ακόμη ότι το νιτρίδιο του πυριτίου εμποδίζει τη διάχυση του χαλκού [20], οπότε ο αγωγίμος διάυλος δεν αποτελείται από μεταλλικά ιόντα του ηλεκτροδίου.

Για τη αναγνώριση και τη μελέτη του κυρίαρχου μηχανισμού αγωγιμότητας στο νιτρίδιο του πυριτίου προετοιμάστηκαν τα λογαριθμικά διαγράμματα ρεύματος-τάσης. Αυτή η αναγνώριση επιτυγχάνεται με τη σύγκριση της σχέσης μεταξύ του ρεύματος και της τάσης από τα πειραματικά αποτελέσματα με θεωρητικά που περιγράφονται σε διάφορους μηχανισμούς αγωγιμότητας στη βιβλιογραφία [10]. Παρατηρήθηκε πολύ καλή συσχέτιση με τον μηχανισμό αγωγιμότητας περιοχής φορτίων χώρου (SCLC). Σύμφωνα με τη θεωρία SCLC, οι τυπικές καμπύλες ρεύματος-τάσης αποτελούνται από τρεις ξεχωριστές περιοχές, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως: την ωμική ( $J_{Ohm}$ ) για χαμηλές τάσεις ( $V < V_{TR}$ ), την περιοχή όπου οι παγίδες είναι γεμάτες ( $J_{TFL}$ ) για τάσεις  $V_{TR} < V < V_{TFL}$  και τη περιοχή Child's ( $J_{CL}$ ) για  $V > V_{TFL}$  σύμφωνα με τις εξισώσεις [10]:

$$J_{ohm} = qn_0\mu \frac{V}{d} \quad (5.1)$$

$$J_{TFL} = \frac{9}{8} \mu \epsilon \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (5.2)$$

$$J_{CL} = \frac{9}{8} \mu \epsilon \frac{V^2}{d^3} \quad (5.3)$$

όπου  $n_0$  η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων σε θερμική ισορροπία,  $V$  η εφαρμοζόμενη τάση,  $d$  το πάχος του διηλεκτρικού,  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά,  $\theta$  ο λόγος της πυκνότητας των ελεύθερων φορέων προς τη συνολική πυκνότητα όλων των φορέων και  $\mu$  η ευκινησία των

φορέων. Οι χαρακτηριστικές τάσεις  $V_{TR}$  και  $V_{TFL}$ , που καθορίζουν τη μεταβατική και τη γεμάτη παγίδες περιοχή αντίστοιχα δίνονται από τους τύπους:

$$V_{TR} = \frac{8qn_0d^2}{9\epsilon\theta} \quad (5.4)$$

$$V_{TFL} = \frac{qN_t d^2}{2\epsilon} \quad (5.5)$$

όπου  $N_t$  η συγκέντρωση των παγίδων στο διηλεκτρικό. Από το Σχήμα 5.4 φαίνεται ότι κατά τον αρχικό κύκλο SET υπάρχουν και οι τρεις περιοχές που εκφράζονται από τις εξισώσεις (5.1)-(5.3). Σύμφωνα με τη θεωρία SCLC [10] το ρεύμα κατά την μετάβαση από την TFL στη περιοχή Child's αυξάνεται απότομα ακολουθώντας το  $I \propto V^m$ , με  $m > 2$ . Οι κλίσεις που υπολογίστηκαν στα λογαριθμικά διαγράμματα I-V αντιστοιχούν στις τιμές του εκθέτη της τάσης σύμφωνα με τις εξισώσεις (5.1 και (5.2 για τη γραμμική και τη παραβολική (TFL) περιοχή (κλίσεις 0.99 – 1.06 και 2.01 – 2.57 αντίστοιχα).

Στην περιοχή όπου κυριαρχεί η ωμική αγωγιμότητα ( $V < V_{TR}$ ) η συγκέντρωση των φορέων εντός του  $Si_3N_4$  που προέρχονται από θερμική διέγερση ( $n_0$ ) είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση των φορέων που εισέρχονται από το μέταλλο του πάνω ηλεκτροδίου ( $n$ ), καθώς και από το κάτω ηλεκτρόδιο σύμφωνα με την εξίσωση (5.1). Η τιμή του  $n$  είναι πολύ μικρή λόγω του μεγάλου ενεργειακού φραγμού στις διεπιφάνειες TE(BE)/ $Si_3N_4$ , ελαχιστοποιώντας έτσι τη πιθανότητα εμφάνισης του φαινομένου σήραγγας (tunneling). Αυτό σημαίνει ότι το ρεύμα που μετριέται στις χαμηλές τάσεις προέρχεται από τους ελεύθερους θερμικά διεγερμένους φορείς εντός του υλικού. Ακόμη, ο χρόνος μεταβολής των εισερχόμενων φορέων ( $t_C$ ) είναι πολύ μεγάλος. Όσο αυξάνεται η εφαρμοζόμενη τάση  $V$  και πλησιάζει την  $V_{TR}$ , η  $n$  και ο  $t_C$  πλησιάζουν την  $n_0$  και τον  $t_D$  αντίστοιχα, όπου  $t_D$  είναι ο χρόνος χαλάρωσης του  $Si_3N_4$ . Ο  $t_D$  εκφράζει το χρόνο που απαιτείται έτσι ώστε οι εισερχόμενοι φορείς να αναδιαταχθούν στο διηλεκτρικό με τέτοιο τρόπο που να διατηρείται η ουδετερότητα φορτίου. Ο  $t_D$  δε μεταβάλλεται σημαντικά με την αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης. Αυτό εξηγείται από την εξίσωση που εκφράζει τον  $t_D$ :

$$t_C = d^2/\mu\theta V_{TR} \quad (5.6)$$

$$t_D = \epsilon/qn\mu\theta \quad (5.7)$$

και:

$$\theta = \frac{N_C}{2N_t} \exp\left(\frac{E_t - E_C}{kT}\right) \quad (5.8)$$

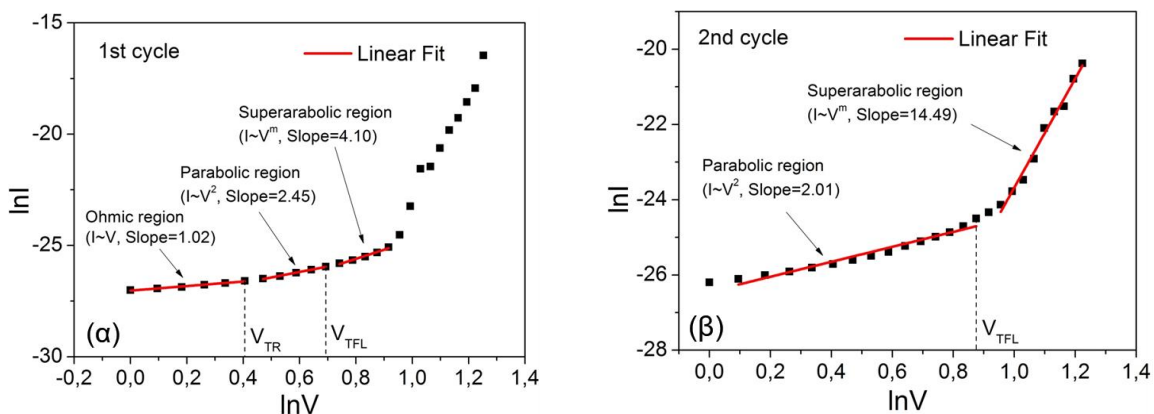
όπου  $N_C$  η πυκνότητα καταστάσεων του νιτριδίου στη ζώνη αγωγιμότητας και  $N_t$  η συγκέντρωση των παγίδων. Για τιμές  $n$  κοντά στο  $n_0$ , οι εισερχόμενοι φορείς δεσμεύονται, μετά από χρόνο  $t_D$ , από ελεύθερες παγίδες στο νιτρίδιο του πυριτίου.

Όταν  $V_{TR} \leq V < V_{TFL}$ , η συγκέντρωση των εισερχόμενων φορέων  $n$  γίνεται μεγαλύτερη από τη  $n_0$  και  $t_C \leq t_D$ . Οι εισερχόμενοι φορείς διαχέονται στον όγκο του υλικού και δεσμεύονται από ελεύθερες παγίδες. Η πυκνότητα ρεύματος σε αυτή τη περίπτωση δίνεται από τον τύπο:

$$J = qn_o\mu \frac{V}{d} - qD \frac{dn}{dx} \quad (5.9)$$

όπου  $D$  ο ρυθμός διάχυσης των φορέων στο υλικό. Επιπρόσθετα, ο  $t_D$  αυξάνεται, επειδή η  $n$  αυξάνεται σημαντικά.

Όταν  $V > V_{TFL}$ , το επίπεδο Fermi μετακινείται κοντά στο κατώτερο μέρος της ζώνης αγωγιμότητας ( $E_C$ ) του  $Si_3N_4$ , έτσι ώστε η ελεύθερη κίνηση των φορέων στο υλικό να καθίσταται δυνατή λόγω κβαντικών φαινομένων σήραγγας. Σε αυτή τη περιοχή η κλίση της καμπύλης ρεύματος-τάσης στο διπλό λογαριθμικό διάγραμμα αυξάνεται ραγδαία.



**Σχήμα 5.4:** Διπλά λογαριθμικά διαγράμματα ρεύματος-τάσης για τον α) πρώτο κύκλο SET και τον β) δεύτερο κύκλο SET [27]

Στο Σχήμα 5.4 παρατηρείται ότι κατά το SET στον δεύτερο κύκλο δεν υπάρχει η ωμική περιοχή. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι μερικοί φορείς παρέμειναν παγιδευμένοι στο νιτρίδιο μετά το RESET. Οπότε, με μερικές παγίδες ήδη συμπληρωμένες από φορείς, η αύξηση της τάσης κάνει πιο γρήγορη την εισχώρηση των φορέων από το ηλεκτρόδιο στο νιτρίδιο.

Από το Σχήμα 5.4 είναι επίσης δυνατός ο υπολογισμός της πυκνότητας των παγίδων ( $N_t$ ) του νιτριδίου του πυριτίου, χρησιμοποιώντας τις  $V_{TR}$  και  $V_{TFL}$  σε συνδυασμό με τις εξισώσεις 5.4 και 5.5. Κατά το δεύτερο SET παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των παγίδων είναι μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό κενών αζώτου από τον αγώγιμο διάλυτο, ο οποίος δε διαλύεται πλήρως κατά το RESET. Μπορεί επίσης να συμβαίνει μια ελαφριά κατάρρευση του διηλεκτρικού, αυξάνοντας έτσι τη πυκνότητα των παγίδων. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των παγίδων είναι πολύ χρήσιμος για τη προσομοίωση (π.χ. σε πρόγραμμα tcad) της συμπεριφοράς των μνημών.

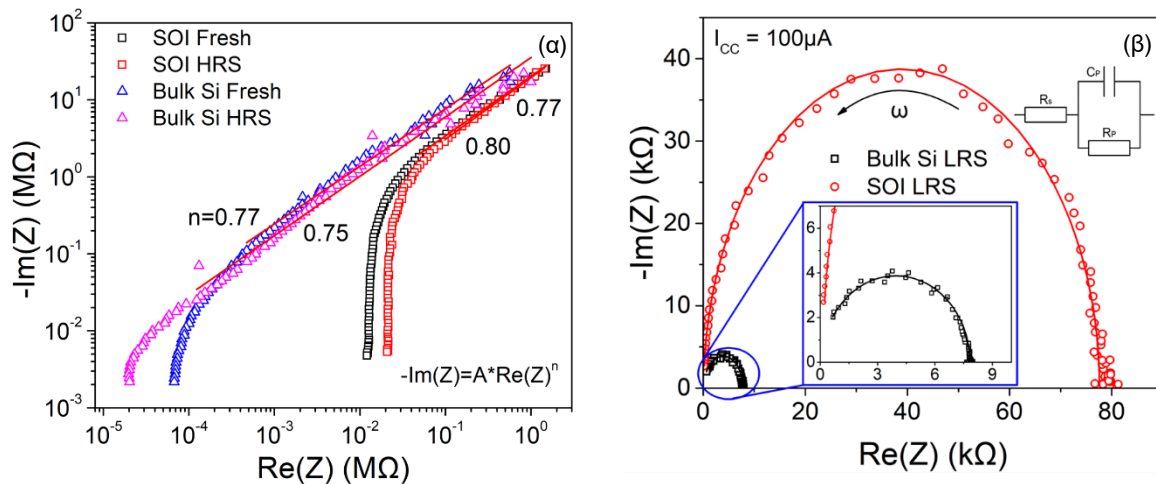
*Πίνακας 5.2: Συγκέντρωση παγίδων που υπολογίστηκε για το νιτρίδιο του πυριτίου από τις  $V_{TR}$  και  $V_{TFL}$  του Σχήμα 5.4*

$V_{TR}$ (V)	$V_{TFL}$ (V)		$N_t$ ( $\times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ )		$\theta$ (ppm)	$t_c$ ( $\mu\text{s}$ )	$t_d$ ( $\mu\text{s}$ )
	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>	1 <sup>ος</sup>	2 <sup>ος</sup>			
	κύκλος	κύκλος	κύκλος	κύκλος			
1.5	2	2.4	2.48	2.98	11.76	0.85	0.32

### 5.1.3.2 Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης πραγματοποιήθηκαν και στα δύο δείγματα πριν το SET/RESET (Fresh) και αφού είχε πραγματοποιηθεί SET με  $I_{CC}$  100 $\mu\text{A}$  και RESET για εύρος συχνοτήτων 100Hz έως 1MHz. Η τάση πόλωσης +0.1V εφαρμόστηκε στο πάνω ηλεκτρόδιο και το κάτω ηλεκτρόδιο ήταν γειωμένο. Μέσω των μετρήσεων αυτών είναι δυνατό να σχηματιστεί το διάγραμμα πραγματικού – φανταστικού μέρους της εμπέδησης ( $\text{Re}(Z) - \text{Im}(Z)$ ) ή Διάγραμμα Nyquist). Από το Σχήμα 5.5α φαίνεται ότι τα διαγράμματα για τις καταστάσεις Fresh και HRS είναι σχεδόν ίδια, οπότε κατά το RESET το υλικό επιστρέφει πλήρως στην αρχική του κατάσταση. Ωστόσο, η αντίσταση στις υψηλές συχνότητες, η οποία εκπροσωπεί την σειριακή αντίσταση του υποστρώματος, είναι αρκετά υψηλότερη για το SOI

(10kΩ για το Fresh και 20kΩ για το RESET) σε σχέση με το bulk-Si (20Ω για το Fresh και 70Ω για το RESET). Επιπρόσθετα, για τις καταστάσεις Fresh και RESET η συμπεριφορά που παρατηρείται στο διάγραμμα Nyquist περιγράφεται από ένα τροποποιημένο στοιχείο εμπέδησης Warburg (ZW) ή ένα στοιχείο σταθερής φάσης (ZCPE), το οποίο οφείλεται στην διαδικασία της διάχυσης [20].



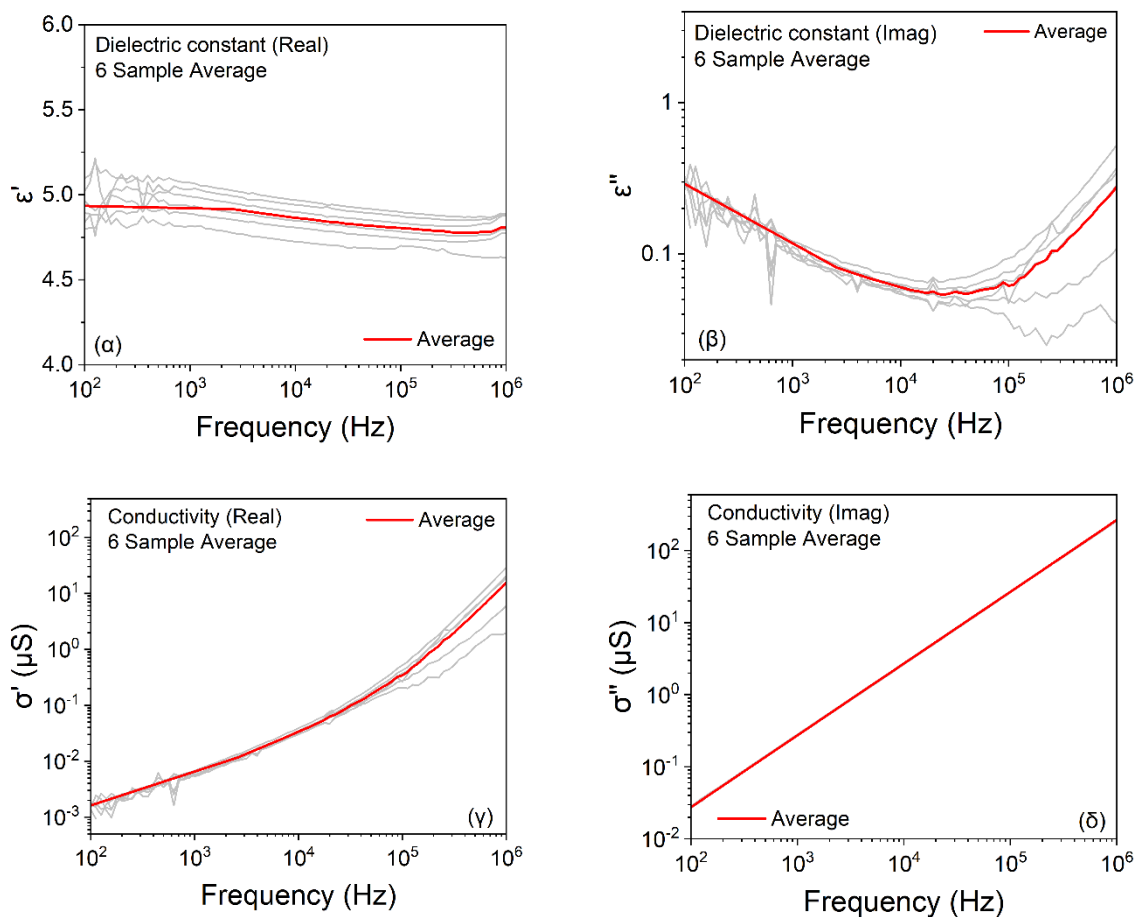
**Σχήμα 5.5:** Διαγράμματα Nyquist για RRAM σε SOI και bulk-Si για τις καταστάσεις α) Fresh, RESET και β) SET

Ακόμη, τα διαγράμματα Nyquist για τη κατάσταση LRS (Σχήμα 5.5β) δείχνουν ότι οι μνήμες στο bulk-Si έχουν ρυθμιστεί σε πολύ χαμηλότερη αντίσταση σε σχέση με αυτές στο SOI, λόγω της αυξημένης σειριακής αντίστασης του υποστρώματος. Τα διαγράμματα αυτά είναι ημικύκλια και μπορούν να προσομοιωθούν με ένα αντίστοιχο κύκλωμα που περιλαμβάνει μια αντίσταση και ένα πυκνωτή παράλληλα ( $R_p \parallel C_p$ ) και μια σειριακή αντίσταση  $R_s$ , όπως φαίνεται από το ένθετο στο Σχήμα 5.5β. Η αντίσταση  $R_p$  αντιστοιχεί στην αντίσταση του αγώγιμου διαύλου που έχει σχηματιστεί κατά το SET και η χωρητικότητα  $C_p$  αντιστοιχεί στην χωρητικότητα της εναπομένοντος μη αγώγιμης περιοχής του υλικού.

**Πίνακας 5.3:** Τιμές των αντιστάσεων  $R_s$ ,  $R_p$  και της χωρητικότητας  $C_p$  του αντίστοιχου κυκλώματος που εκφράζει τις διατάξεις

	$R_s$ (Ω)	$R_p$ (kΩ)	$C_p$ (pF)
SOI	128.12	77.48	58.6
Bulk-Si	76.58	7.75	72.5

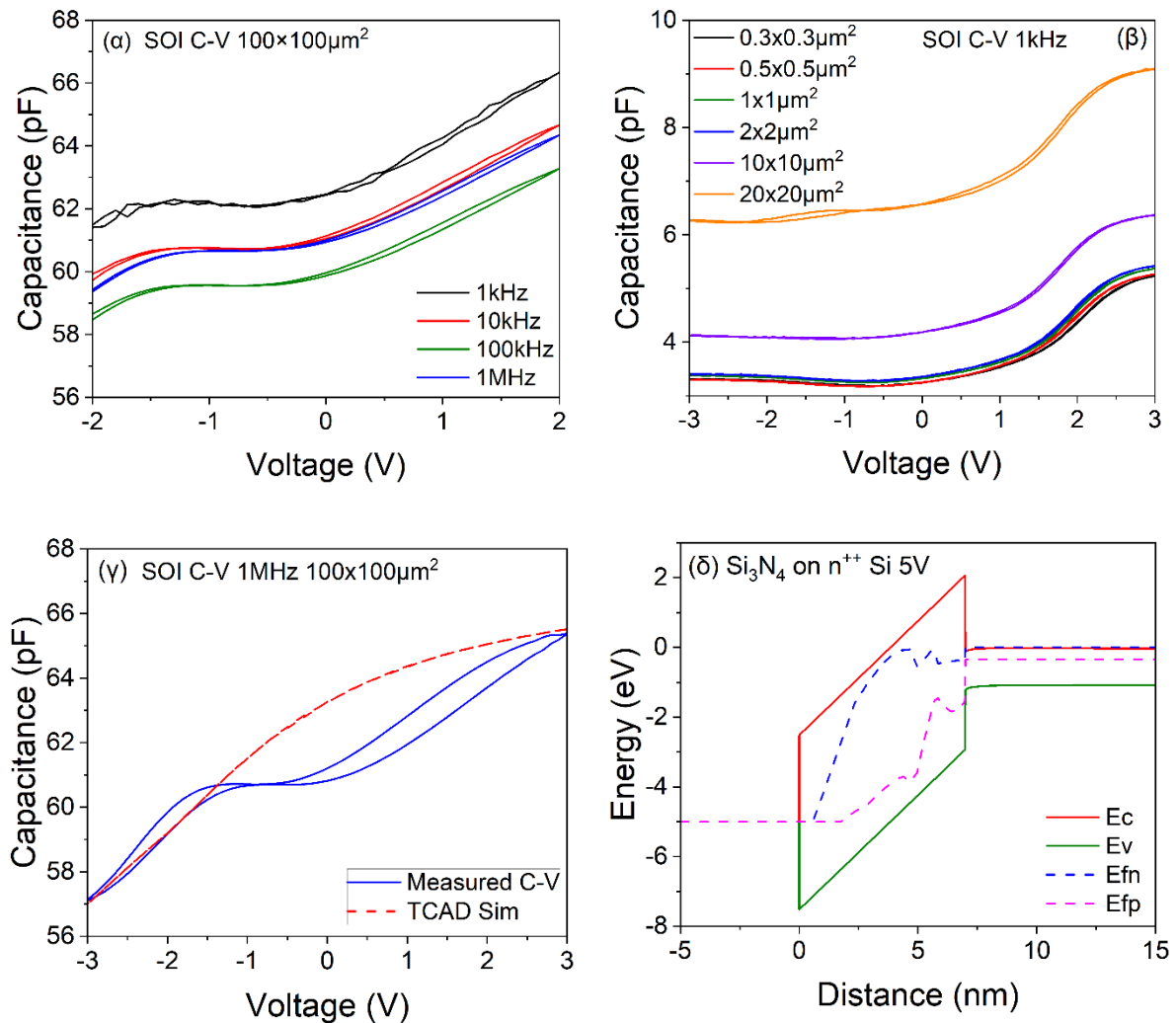
Επιπρόσθετα, υπολογίστηκαν οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς και της αγωγιμότητας του νιτρίδιου. Η διηλεκτρική σταθερά παίρνει τιμές κοντά στο 5 για χαμηλές συχνότητες, λίγο χαμηλότερη από τις βιβλιογραφικές για το νιτρίδιο του πυριτίου εναποτιθέμενο μέσω CVD (~6) [35]. Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς (Σχήμα 5.6β) δείχνει τις διηλεκτρικές απώλειες, δηλαδή την ενέργεια που χάνεται σε διάφορα φαινόμενα, όπως σε ταλαντώσεις δίπολων. Οι τιμές που παίρνει είναι μικρές καθώς δεν υπάρχουν σημαντικές μεταβολές στη διηλεκτρική σταθερά. Ακόμη, η αγωγιμότητα σε χαμηλές συχνότητες βρίσκεται κοντά στο 1nS στη κατάσταση Fresh και αυξάνεται σημαντικά στα 10μS όταν γίνεται SET με  $I_{CC} = 100\mu A$ , γεγονός αναμενόμενο λόγω της μεγάλης μείωσης στην αντίσταση από το σχηματισμό του αγωγίμου διαύλου.



**Σχήμα 5.6:** Μέση τιμή α) πραγματικού και β) φανταστικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς και γ) πραγματικού και δ) φανταστικού μέρους αγωγιμότητας για μνήμες RRAM πάνω σε υπόστρωμα SOI στη κατάσταση Fresh

### 5.1.3.3 Μετρήσεις χωρητικότητας-τάσης

Τελικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χωρητικότητας-τάσης από -3V έως +3V και για συχνότητες από 1kHz έως 1MHz για μνήμες διαφορετικών εμβαδών στο υπόστρωμα SOI. Από το Σχήμα 5.7α φαίνεται ότι με την αύξηση της συχνότητας μειώνεται η χωρητικότητα. Αυτό συμβαίνει επειδή σε μεγαλύτερες συχνότητες οι φορείς δε προλαβαίνουν να προσανατολιστούν με το ηλεκτρικό πεδίο, με αποτέλεσμα η μετρούμενη χωρητικότητα να είναι μικρότερη από ότι στις χαμηλές συχνότητες.



**Σχήμα 5.7:** Διαγράμματα χωρητικότητας-τάσης για RRAM σε SOI α) σε σχέση με τη συχνότητα μέτρησης και β) σε σχέση με το εμβαδό της μνήμης. γ) σύγκριση μετρούμενης χωρητικότητας με προσομοίωση στο Sentaurus tcad και δ) διάγραμμα ενεργειακών ζωνών μετρούμενης διάταξης από προσομοίωση tcad

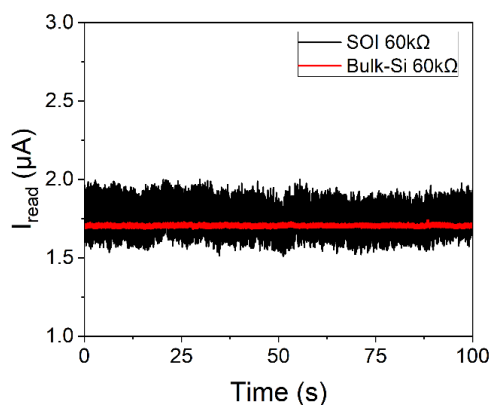
Επιπλέον, από το Σχήμα 5.7β επιβεβαιώνεται ο τύπος  $C_{acc} = C_{ox} = \epsilon_{ox}A/t_{ox}$ , όπου  $\epsilon_{ox}$  η διηλεκτρική σταθερά του υλικού, A το εμβαδό της RRAM και  $t_{ox}$  το πάχος του διηλεκτρικού.

Η χωρητικότητα και το εμβαδό είναι ανάλογα και όσο αυξάνεται το  $A$  αυξάνεται και η χωρητικότητα. Για  $\epsilon_{ox} = 5.0$  (όπως βρέθηκε από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης) το πάχος υπολογίζεται  $6.7\text{nm}$ , πολύ κοντά στα  $6.5\text{nm}$  που βρέθηκε από τις μετρήσεις XPS.

Για την επιβεβαίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων έγινε προσομοίωση μέτρησης C-V στο  $1\text{MHz}$  σε πυκνωτή  $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$  με ίδια διάταξη όπως των δειγμάτων που κατασκευάστηκαν σε SOI υπόστρωμα. Στο Σχήμα 5.7 φαίνεται ότι μακριά από το μηδέν υπάρχει ταύτιση των πειραματικών τιμών με τη προσομοίωση. Όμως κοντά στο μηδέν στις πειραματικές μετρήσεις δημιουργείται ένα «σκαλοπάτι», το οποίο οφείλεται στο φαινόμενο Fermi level pinning.

#### 5.1.3.4 Μετρήσεις θορύβου

Μνήμες σε SOI και σε bulk-Si υπόστρωμα έγιναν SET στα  $60\text{k}\Omega$  (μετρημένη στα  $-0.1\text{V}$ ) μέσω του ακριβή ελέγχου του ρεύματος περιορισμού  $I_{CC}$ . Έπειτα, εφαρμόστηκε τάση  $+0.1\text{V}$  στο πάνω ηλεκτρόδιο και το ρεύμα από το κάτω ηλεκτρόδιο τροφοδοτήθηκε στον μετατροπέα ρεύματος σε τάση. Η τάση εξόδου καταγράφηκε από το παλμογράφο για  $100\text{s}$ , με τα αποτελέσματα να φαίνονται στο Σχήμα 5.8.

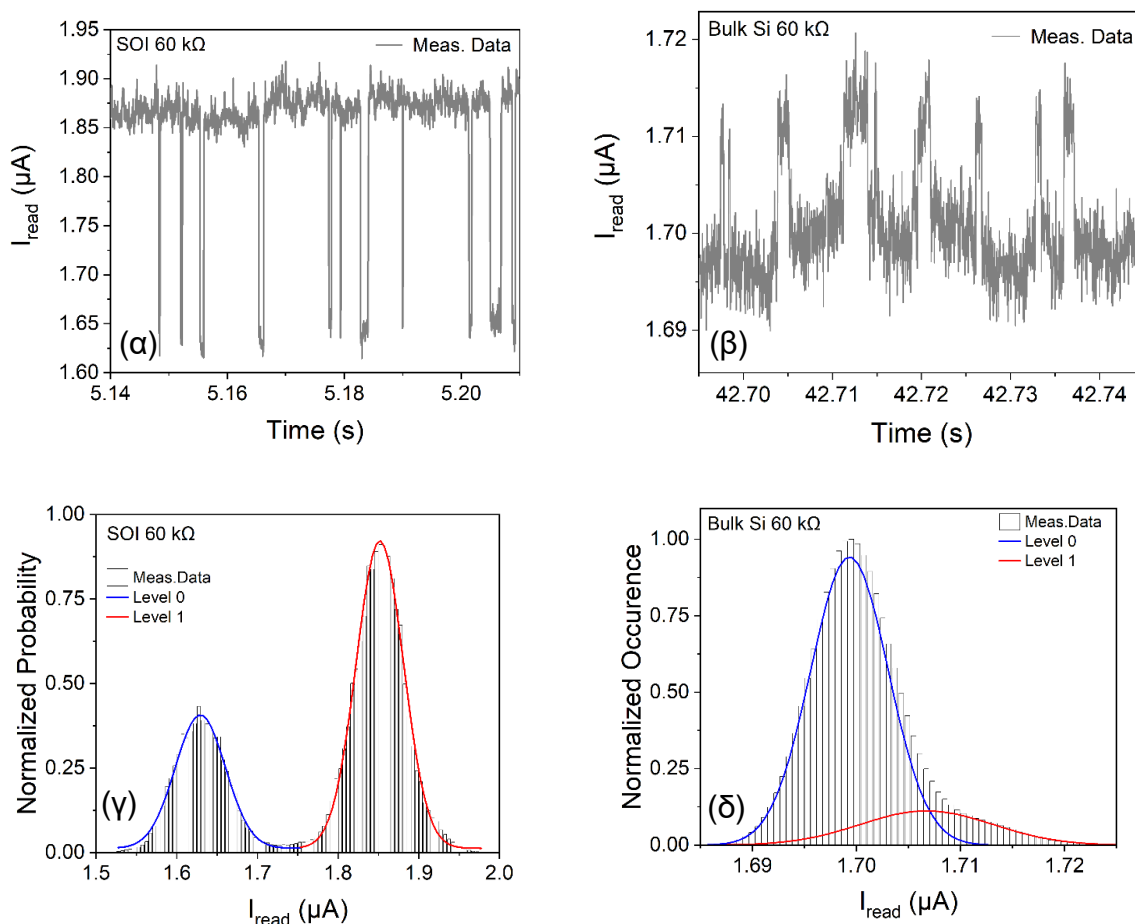


Σχήμα 5.8: Διακύμανση ρεύματος όπως μετρήθηκε για RRAM σε SOI και bulk-Si υπόστρωμα

Το ρεύμα που καταγράφηκε παρουσιάζει τυχαίο τηλεγραφικό θόρυβο (RTN) [36], όπως φαίνεται σε αποσπάσματα μικρού χρονικού διαστήματος που αναλύθηκαν (Σχήμα 5.9α και β). Πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση σε όλο το χρονικό διάστημα που καταγράφηκε με σκοπό την εύρεση της συχνότητας εμφάνισης των διακυμάνσεων στο ρεύμα. Σχηματίστηκαν έτσι τα ιστογράμματα που φαίνονται στο Σχήμα 5.9γ και δ. Οι δύο κορυφές που παρατηρούνται υποδεικνύουν τα δύο επίπεδα του RTN και προσομοιώνονται επιτυχώς με δύο κατανομές



Gauss. Το ύψος των κορυφών δείχνει τη συχνότητα με την οποία συμβαίνουν τα φαινόμενα μεταβολής του ρεύματος, τα οποία προκαλούνται κυρίως από τη παγίδευση φορέων εντός του νιτριδίου του πυριτίου. Στη περίπτωση των SOI δειγμάτων οι δύο κατανομές Gauss είναι ξεκάθαρα διαχωρισμένες μεταξύ τους, καθιστώντας εύκολο τον υπολογισμό της διαφοράς του ρεύματος στα δύο επίπεδα του RTN ( $\Delta I_{\text{read}}$ ). Αντιθέτως, στη περίπτωση των bulk-Si, οι κατανομές αλληλοκαλύπτονται. Αυτό σημαίνει ότι η διακυμάνσεις που καταγράφονται στο ρεύμα επηρεάζονται από πηγές θορύβου που βρίσκονται στο περιβάλλον και εισέρχονται στο δείγμα μέσω της μετρητικής διάταξης, κυρίως της βάσης του σταθμού ακίδων, και όχι από το ίδιο το δείγμα [37]. Η απόσταση μεταξύ των δύο κορυφών εκφράζει το εύρος  $\Delta I_{\text{read}}$  του κυρίαρχου φαινομένου RTN. Ο τυχαίος τηλεγραφικός θόρυβος είναι ιδανικός για τη κατασκευή πραγματικά τυχαίων γεννητριών αριθμών που είναι απαραίτητες για τη κρυπτογράφηση δεδομένων [38].



**Σχήμα 5.9:** Τυχαίος τηλεγραφικός θόρυβος που καταγράφηκε για RRAM σε α) SOI και β) bulk-Si υπόστρωμα και ιστόγραμμα συχνότητας εμφάνισης του ρεύματος που καταγράφηκε για RRAM σε γ) SOI και δ) bulk-Si υπόστρωμα (με συνεχή γραμμή παρουσιάζεται η καλύτερη κατανομή Gauss που ταιριάζει στα πειραματικά αποτελέσματα)

---

Ο RTN που παρατηρήθηκε μπορεί να εξηγηθεί από τη θεωρία του RTN σε συσκευές MISFET, όπου τα επίπεδα του RTN προέρχονται από τη παγίδευση και απελευθέρωση των ηλεκτρονίων του καναλιού από παγίδες του διηλεκτρικού πύλης. Οι διακυμάνσεις των φορέων στο κανάλι του MISFET επηρεάζουν το δυναμικό στην επιφάνεια και κατά συνέπεια τη τάση κατωφλίου, με αποτέλεσμα τη ξαφνική μεταβολή του ρεύματος του απαγωγού. Μια άλλη πιθανή εξήγηση για αυτές τις διακυμάνσεις είναι το φορτίο των φορέων του καναλιού λόγω της γένεσης και επανασύνδεσης των ατελειών στη διεπιφάνεια διηλεκτρικού/καναλιού. Αυτές οι ατέλειες αλληλοεπιδρούν και διασκορπίζουν τους φορείς του καναλιού. Οι παράμετροι του RTN εξαρτώνται από τη διαφορά δυναμικού μεταξύ πύλης και πηγής ( $V_{GS}$ ) και μεταξύ απαγωγού και πηγής ( $V_{DS}$ ) [36]. Η ίδια θεωρία μπορεί να εφαρμοστεί και στις RRAM που λειτουργούν με βάση το σχηματισμό ενός αγώγιμου διαύλου, όπως αυτές του νιτριδίου του πυριτίου. Οπότε, μπορεί να θεωρηθεί ότι ο RTN που παρατηρήθηκε προέρχεται από τη παγίδευση και απελευθέρωση των φορέων από ατέλειες που περιβάλλουν τον αγώγιμο δίαυλο. Οι ατέλειες αλληλοεπιδρούν με τους φορείς που διέρχονται από τον αγώγιμο δίαυλο μόλις βρίσκονται σε απόσταση περίπου ενός μήκους Debye [6]. Άρα, το φαινόμενο αυτό μπορεί να προσομοιωθεί με το αντίστοιχο ενός gate-all-around MISFET, με το κανάλι να είναι ο αγώγιμος δίαυλος και το διηλεκτρικό πύλης να είναι το υπόλοιπο υλικό που βρίσκεται σε HRS.

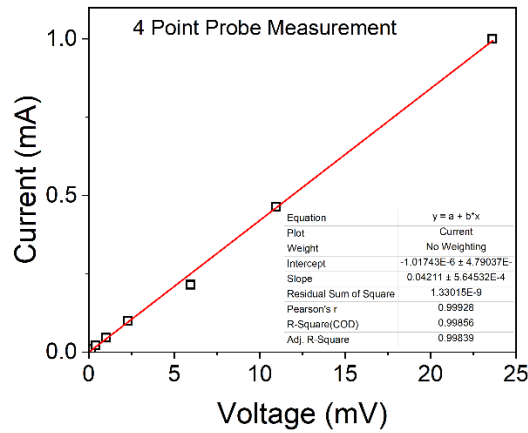
## 5.2 Μετρήσεις διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων

Αφού έχουν κατανοηθεί πλήρως τα χαρακτηριστικά και ο τρόπος λειτουργίας των μνημών μεταβλητής αντίστασης βασισμένων στο νιτρίδιο του πυριτίου, μπορεί να ξεκινήσει η μελέτη των διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων. Διεκπεραιώθηκαν μια σειρά ηλεκτρικών μετρήσεων που αποσκοπούν στη κατανόηση των χαρακτηριστικών και των προκλήσεων που παρουσιάζουν αυτές οι διατάξεις.

### 5.2.1 Μελέτη αντίστασης αγώγιμων γραμμών

Όπως αναφέρθηκε, πολύ μεγάλο πρόβλημα με αυτές τις διατάξεις είναι η αντίσταση των αγώγιμων γραμμών. Ο παράγοντας αυτός καθορίζει το μέγιστο μέγεθος των διατάξεων, αφού οι RRAM απαιτούν συγκεκριμένη τιμή ρεύματος για το SET και RESET, με κυριότερο πρόβλημα στο RESET, όπου απαιτούνται ρεύματα που πλησιάζουν μέχρι και τα 10mA στις

μνήμες που μελετώνται. Το ρεύμα αυτό θα πρέπει να είναι εφικτό με λογικές τιμές τάσεων που δε θα ξεπερνούν κατά πολύ τα +10V.

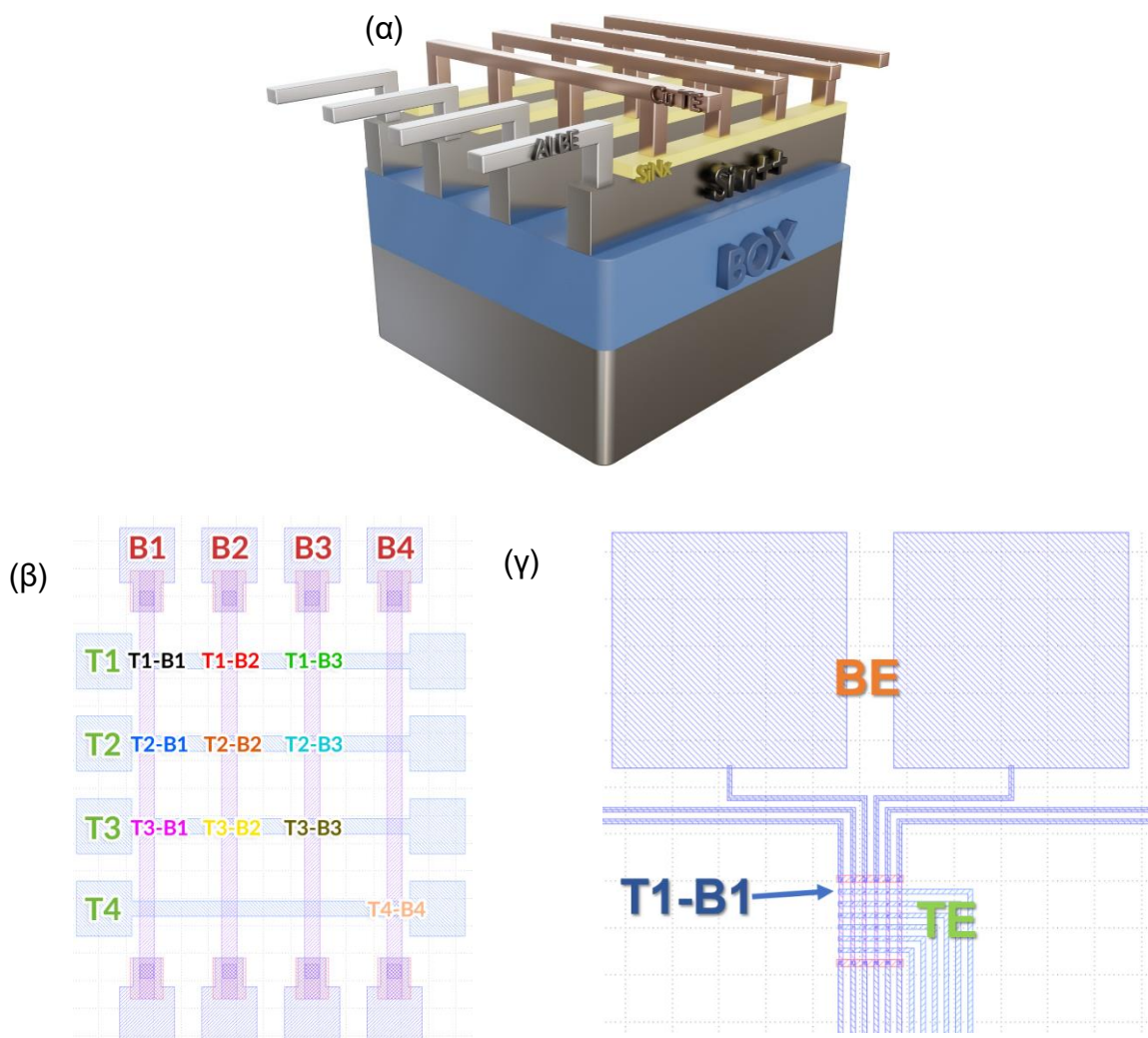


**Σχήμα 5.10:** Διάγραμμα ρεύματος-τάσης από μέτρηση 4 point probe στο εμφυτευμένο δείγμα SOI για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης του πυριτίου

Αναφορικά με τις λωρίδες Si, που αποτελούν τις κάτω αγωγίμες γραμμές, φαίνεται ότι έχουν σχηματιστεί επιτυχώς από την Εικόνα 4.3στ και έχουν επικαλυφθεί πλήρως με το οξειδίο που αποσκοπεί στην ηλεκτρική απομόνωση των διπλανών αγωγίμων γραμμών. Πραγματοποιήθηκαν σάρωσεις τάσης από 0 έως +16V για της κάτω αγωγίμες λωρίδες και από 0 έως +3V για τις πάνω αγωγίμες λωρίδες (δεν είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί σάρωση τάσης σε αυτές για τις 6×6 δομές καθώς δεν υπάρχει επαφή και από τις δύο πλευρές), με τα αποτελέσματα να αναγράφονται στο Σχήμα 5.12α και β. **Στη διάταξη 8×8** μετρήθηκε ότι η **αντίσταση μιας κάτω αγωγίμης γραμμής είναι  $R = 5425\Omega$**  στα +16V (Σχήμα 5.13β).

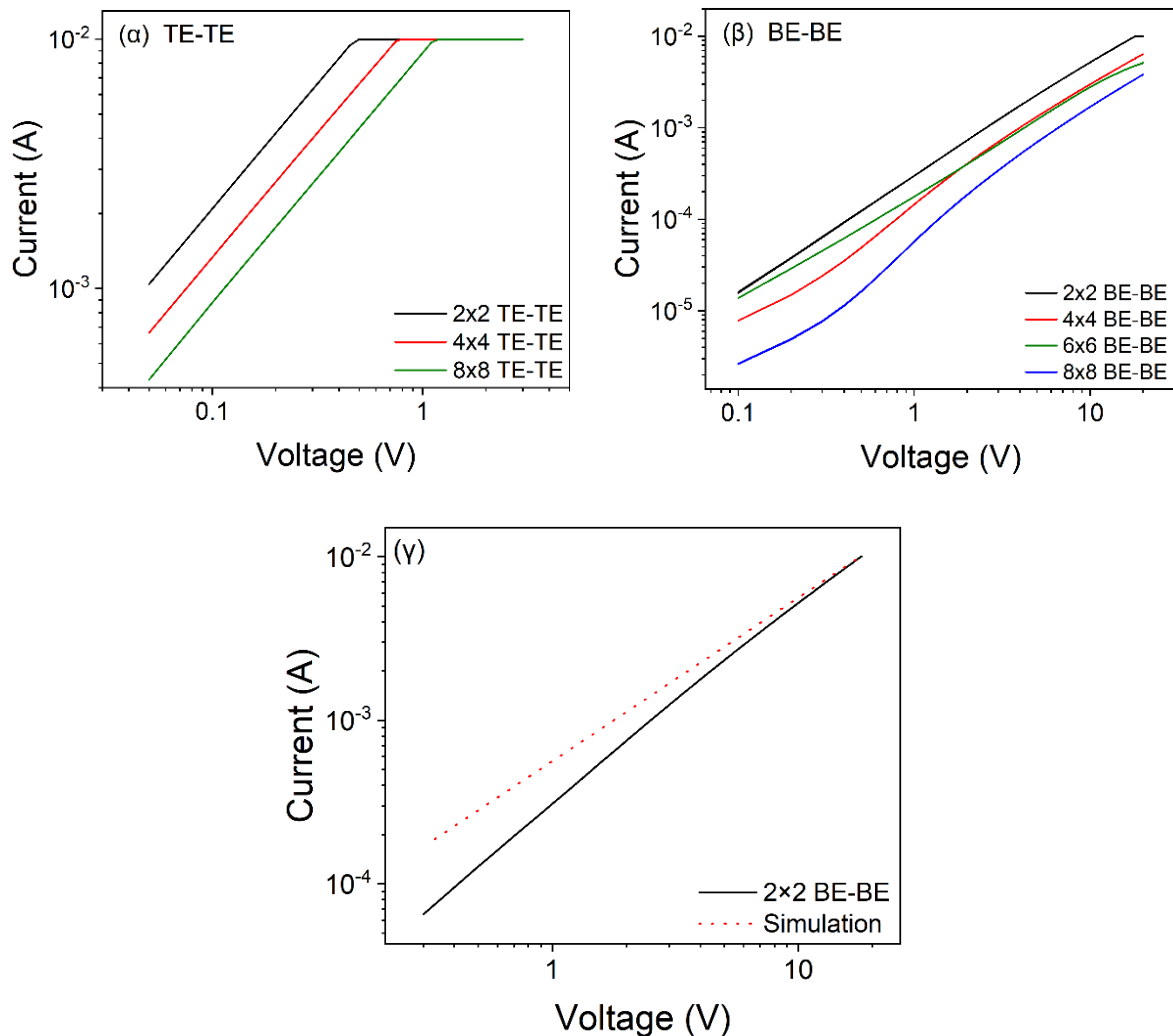
Για την επιβεβαίωση αυτού του αποτελέσματος έγινε επιπλέον μέτρηση τεσσάρων ακίδων πάνω στο πυρίτιο μετά την εμφύτευση και την ανόπτηση των δειγμάτων. Με σάρωση ρεύματος από 100nA έως 1mA υπολογίστηκε η **ειδική αντίσταση του Si  $\rho = 10^{-3}\Omega\text{cm}$** . Οπότε για μήκος  $L = 2650\mu\text{m}$  (όπως προκύπτει από τον Πίνακα 4.1), που αντιστοιχεί στη κάτω αγωγή γραμμή της διάταξης 8×8, βρέθηκε με τη χρήση του τύπου  $R = \frac{\rho L}{A}$  αντίσταση  $R = 4818\Omega$ , λίγο μικρότερη από την αντίσταση που μετρήθηκε. Αυτή η διαφορά οφείλεται στην αντίσταση επαφής με τις ακίδες, καθώς και στην αντίσταση επαφής της διεπιφάνειας αλουμινίου/πυριτίου (επαφή Schottky [39]). Η αντίσταση του ηλεκτροδίου αλουμινίου στις διατάξεις 8×8, 4×4 και 2×2 είναι αμελητέα, καθώς το εμβαδό της μεταλλικής επαφής είναι πολύ μεγάλο, άρα και η αντίσταση είναι πολύ μικρή. Αυτό δεν ισχύει για τις 6×6, καθώς το κάτω ηλεκτρόδιο αποτελείται από λεπτές λωρίδες πλάτους 2μm. Επιπλέον, παρατηρείται στο Σχήμα 5.12β ότι

όσο μεγαλύτερη είναι η διάταξη διασταυρούμενων ηλεκτροδίων, τόσο αυξάνεται η αντίσταση (μειώνεται το ρεύμα) που μετριέται από τη μια άκρη των κάτω αγωγίμων γραμμών έως την άλλη, γεγονός που είναι αναμενόμενο. Η σχέση μεταξύ της αντίστασης και της απόστασης είναι γραμμική, όπως γίνεται γνωστό από το Σχήμα 5.13α, δηλαδή ακολουθεί τον τύπο  $R = \frac{\rho L}{A}$  όπου R και L είναι ανάλογα. Από προσομοίωση σε tead για μια κάτω αγωγίμη γραμμή 2×2 παρατηρήθηκε ότι το ρεύμα σε μικρές τάσεις είναι μεγαλύτερο στη προσομοίωση. Η διαφορά αυτή πιθανώς οφείλεται στη μη τέλεια ανόπτηση του δείγματος που κατασκευάστηκε και στην αυξημένη αντίσταση των επαφών μετάλλου-πυριτίου.



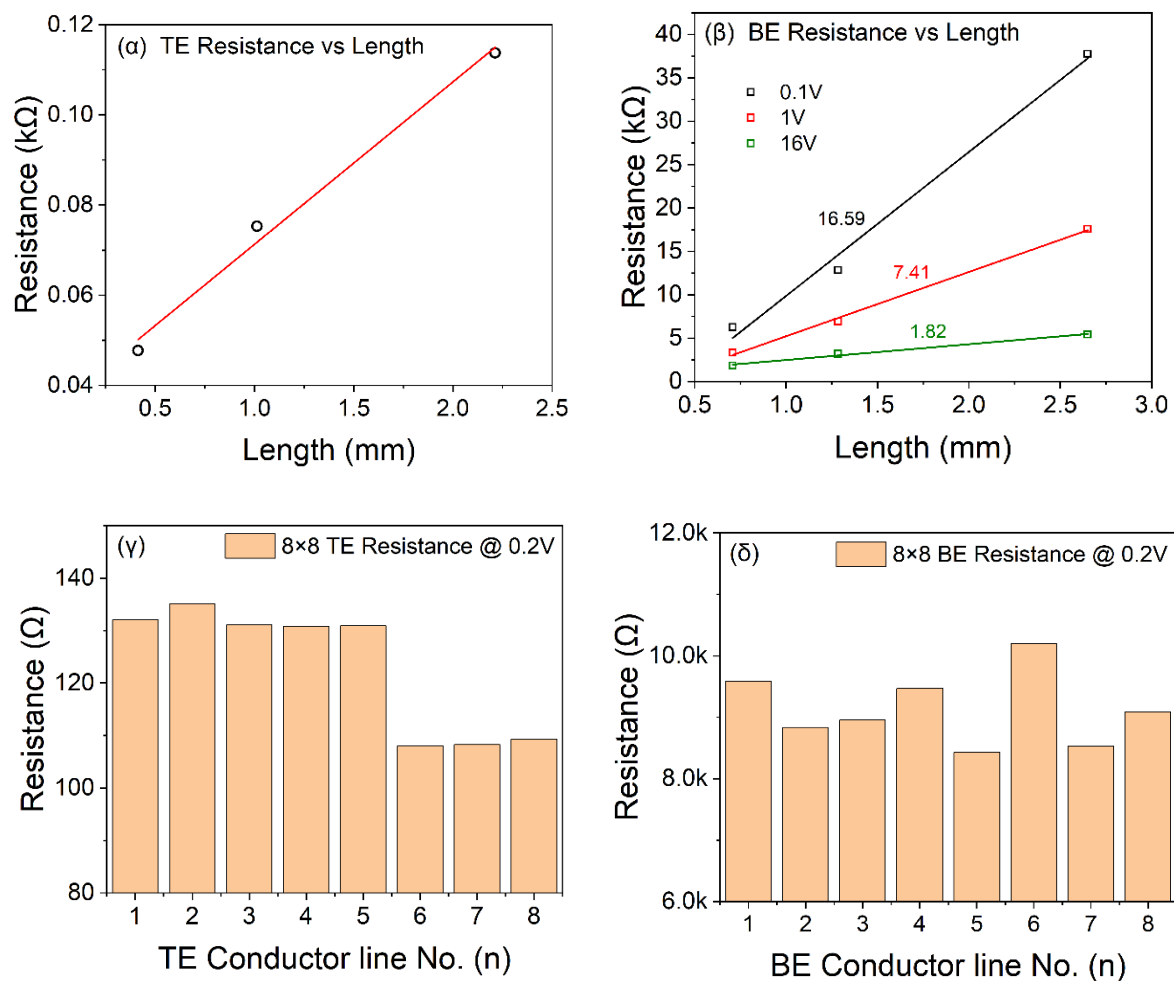
**Σχήμα 5.11:** Σχηματική αναπαράσταση διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων που κατασκευάστηκαν α) τρισδιάστατη, β) όπως φαίνεται μια δομή 4×4 από τη μάσκα λιθογραφίας (αντίστοιχες είναι και οι 2×2 και 8×8) και γ) δομή 6×6

Στη συνέχεια, υπολογίστηκε η **ειδική αντίσταση του χαλκού** από τη μέτρηση μιας πάνω μεταλλικής γραμμής του 8×8 crossbar μέσω του τύπου  $R = \frac{\rho L}{A}$  όπου η μετρούμενη αντίσταση  $R = 113.6\Omega$  (Σχήμα 5.12α), A το εμβαδό διατομής της μεταλλικής γραμμής (πλάτος = 55μm επί πάχος = 60nm) και  $L = 2213\mu\text{m}$  το μήκος της μεταλλικής γραμμής. Βρέθηκε  $\rho = 16.9\mu\Omega \times \text{cm}$ , λίγο χαμηλότερη από αυτή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για Cu πάχους 550nm εναποτιθέμενο με RF magnetron sputtering και ανόπτηση στους 250°C ( $\rho = 38.4\mu\Omega \times \text{cm}$ ) [40]. Η διαφορά αυτή πιθανώς οφείλεται στη διαφορά του πάχους και στον τρόπο εναπόθεσης. Η αντίσταση των αγωγίμων γραμμών μεταξύ δύο διαδοχικών RRAM φαίνεται στον Πίνακα 5.4. Η σχέση μεταξύ της αντίστασης και της απόστασης είναι γραμμική, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.13α.



**Σχήμα 5.12:** Σάρωση τάσης α) ενός πάνω ηλεκτροδίου και β) ενός κάτω ηλεκτροδίου για διατάξεις 2×2, 4×4, 6×6 (μόνο BE) και 8×8 και γ) σύγκριση μέτρησης κάτω ηλεκτροδίου 2×2 με προσομοίωση *tcad*

Αντίστοιχα, για το **BE αλουμινίου** στις δομές 6×6 που διαθέτουν λεπτές μεταλλικές γραμμές πλάτους 2μm, πάχους 200nm και μήκους 2700μm η ειδική αντίσταση υπολογίστηκε μέσω της μετρούμενης αντίστασης  $R = 3694.6\Omega$  και βρέθηκε  $\rho = 20\mu\Omega \times \text{cm}$ , λίγο μεγαλύτερη από αυτή της βιβλιογραφία για αλουμίνιο πάχους 140nm εναποτιθέμενο με sputtering ( $\rho = \sim 10\mu\Omega \times \text{cm}$ ) [41]. Να σημειωθεί ότι για τον υπολογισμό αυτόν αφαιρέθηκε η αντίσταση της λωρίδας πυριτίου που παρεμβάλλεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων αλουμινίου, η οποία υπολογίστηκε καθώς είναι γνωστή η ειδική της αντίσταση. Η αυξημένη ειδική αντίσταση είναι αναμενόμενη λόγω της επαφής Schottky με τη λωρίδα πυριτίου [39], με αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής αντίστασης που μετριέται.

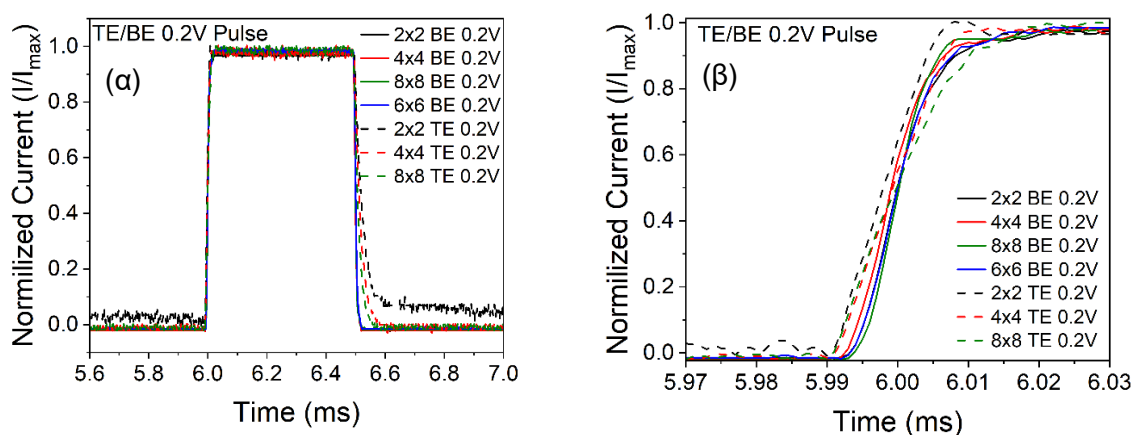


*Σχήμα 5.13: Γραμμική σχέση απόστασης-αντίστασης για α) τα πάνω και β) τα κάτω ηλεκτρόδια. Αντίσταση όλων των γ) πάνω και δ) κάτω ηλεκτροδίων σε διάταξη 8×8*

Το μεγαλύτερο πρόβλημα με τη μέγιστη τιμή του ρεύματος που καταφθάνει στη κάθε μνήμη αναμένεται να εμφανιστεί στα κάτω ηλεκτρόδια και στη μεγαλύτερη διάταξη, δηλαδή την 8×8. Για αυτή τη διάταξη η μέγιστη τιμή του ρεύματος που δημιουργείται όταν εφαρμόζεται



διαφορά δυναμικού +12V (συνηθισμένη τιμή για τροφοδοτικά υπολογιστών) από BE σε BE είναι 2.2mA. Το ρεύμα αυτό είναι πολύ οριακό για την επίτευξη του RESET, που κατά μέσο όρο απαιτεί ~4mA. Όμως υπάρχουν και από τις δύο πλευρές ηλεκτρόδια, οπότε κατά το SET/RESET πρέπει να επιλέγεται το κατάλληλο έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η απόσταση της επιλεγμένης μνήμης από το κάτω ηλεκτρόδιο με το οποίο έχει γίνει επαφή. Έτσι, με το κατάλληλα επιλεγμένο ηλεκτρόδιο η μέγιστη απόσταση μέχρι την επιλεγμένη μνήμη γίνεται 1175μm και το μέγιστο ρεύμα στα +12V είναι 3.7mA. Σε ορισμένες περιπτώσεις και αυτή η τιμή δεν είναι αρκετή για το RESET, οπότε απαιτείται μείωση των αποστάσεων. Στις μικρότερες διατάξεις δεν εμφανίζεται αυτό το πρόβλημα, καθώς οι μνήμες τροφοδοτούνται με >10mA σε όλες σε κάθε περίπτωση. Αντιθέτως, στις πάνω μεταλλικές γραμμές το πρόβλημα αυτό δεν υπάρχει, λόγω της πολύ μικρότερης ειδικής αντίστασης ( $\rho = 16.9\mu\Omega \times \text{cm}$  σε σχέση με  $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  για το Si).



*Σχήμα 5.14: Απαιτούμενος χρόνος για τη σταθεροποίηση του ρεύματος μετά από εφαρμογή παλμού τάσης για τα πάνω ηλεκτρόδια και τα κάτω ηλεκτρόδια, β) μεγέθυνση διαγράμματος τη χρονική στιγμή εφαρμογής του παλμού*

Ακόμη, μελετήθηκε ο χρόνος που χρειάζεται έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη τιμή του ρεύματος μετά την εφαρμογή ενός παλμού συγκεκριμένης τάσης. Είναι απαραίτητο αυτός ο χρόνος να είναι πολύ μικρός έτσι ώστε να είναι δυνατή η γρήγορη λειτουργία της διάταξης σε μια πραγματική εφαρμογή σε δομές μνημών. Εφαρμόστηκε έτσι παλμός +0.2V πλάτους 500μs στη μία άκρη των πάνω και κάτω μεταλλικών γραμμών και μετρήθηκε από την άλλη άκρη το ρεύμα (μέσω μετατροπέα ρεύματος σε τάση) με τη χρήση παλμογράφου. Σχηματίστηκε έτσι το διάγραμμα χρόνου-κανονικοποιημένου ρεύματος (μετρούμενο ρεύμα/μέγιστη τιμή μετρούμενου ρεύματος) στο Σχήμα 5.14. Ο χρόνος αυτός είναι διαφορετικός για τις πάνω και για τις κάτω μεταλλικές γραμμές. Από το Σχήμα 5.14α είναι προφανές ότι αφού παύει να

εφαρμόζεται ο παλμός απαιτείται περισσότερος χρόνος για την μείωση του ρεύματος για τις πάνω αγωγίμες γραμμές σε σχέση με τις κάτω. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη χωρητικότητα που υπάρχει λόγω του οξειδίου (από TEOS) πάνω στο οποίο βρίσκονται οι πάνω αγωγίμες γραμμές.

**Πίνακας 5.4:** Αντίσταση τμήματος αγωγίμων γραμμών μεταξύ δύο διαδοχικών RRAM

Διάταξη	TE/BE Απόσταση (μm)	TE Αντίσταση (Ω)	BE Αντίσταση (Ω)
2x2, 4x4, 8x8	300	15.4	545
6x6	4.5	6.3	300

Με μεγέθυνση στη χρονική στιγμή όπου εφαρμόζεται ο παλμός γίνεται ξεκάθαρο ότι ο χρόνος επίτευξης της μέγιστης τιμής του ρεύματος για τις κάτω μεταλλικές γραμμές είναι σχεδόν ίδιος για όλες τις διατάξεις, ενώ για τις πάνω διαφέρει. Πιο συγκεκριμένα, αυξάνεται στις μεγαλύτερες δομές, γεγονός αναμενόμενο λόγω της μεγαλύτερης αντίστασης των γραμμών.

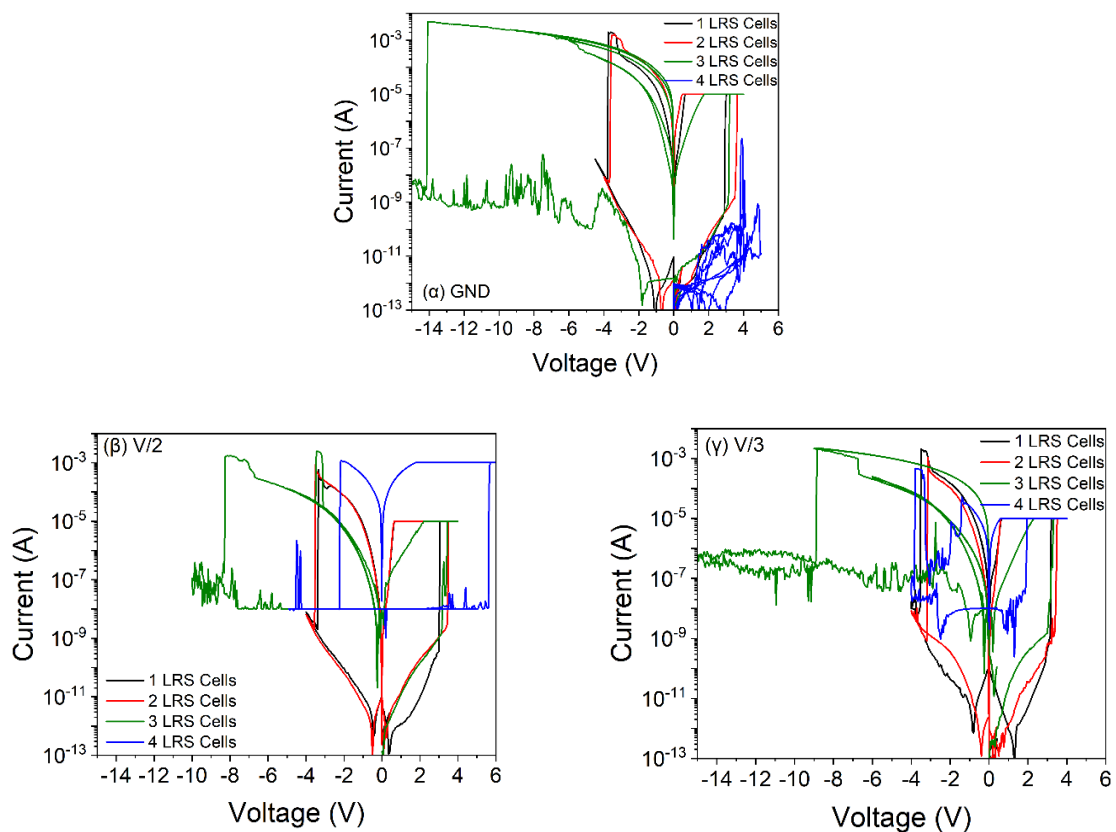
**Πίνακας 5.5:** Χρόνος φόρτισης και αποφόρτισης πάνω και κάτω αγωγίμων γραμμών μετά την εφαρμογή παλμού +0.2V πλάτους 500μs

Διάταξη	Χρόνος φόρτισης (μs)		Χρόνος αποφόρτισης (μs)	
	TE	BE	TE	BE
2x2	16	30	97	31
4x4	21	29	85	31
6x6	-	32	-	31
8x8	28	31	68	31

### 5.2.2 Μελέτη ρευμάτων διαρροής από μη επιλεγμένες κυψελίδες

Το μεγαλύτερο πρόβλημα με τις διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων είναι τα ρεύματα διαρροής από μη επιλεγμένες κυψελίδες, το οποίο αντιμετωπίζεται εν μέρη με τις τεχνικές εγγραφής/ανάγνωσης V/2 και V/3. Η μελέτη αυτή έγινε στις διατάξεις 2x2, 4x4 και 8x8, καθώς οι 6x6 δεν ήταν δυνατό να πραγματοποιήσουν με αξιοπιστία πολλούς κύκλους λειτουργίας λόγω του αυξημένου ρεύματος που τις διαρρέει, όπως εξηγείται στη συνέχεια.



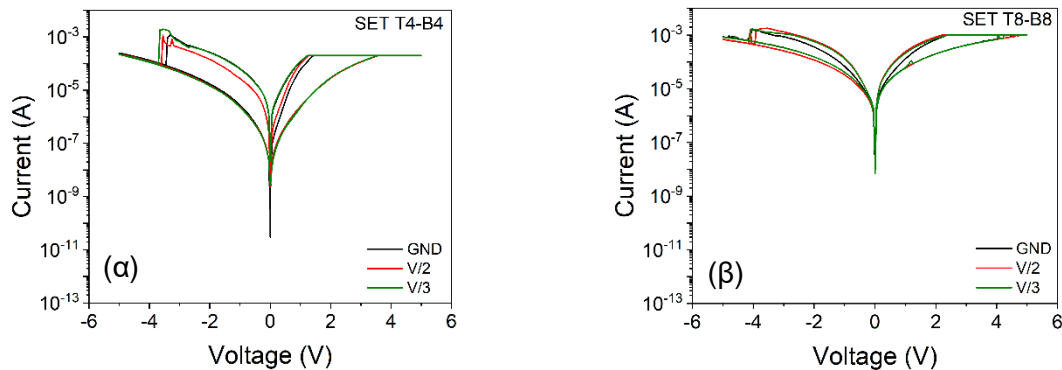


*Σχήμα 5.15: SET/RESET κυψελίδας T2-B2 ανάλογα με τον αριθμό των μνημών σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης*

Αρχικά, μελετήθηκε μια δομή 2×2 για λόγους απλότητας και έγινε SET/RESET στη κυψελίδα T2-B2 (Σχήμα 5.11β) μεταβάλλοντας τον αριθμό των κυψελίδων που βρίσκονται σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Δοκιμάστηκε πρώτα η μέθοδος **GND**. Όταν μια κυψελίδα της πάνω σειράς βρίσκεται σε LRS η διαδικασία SET/RESET δεν έχει διαφορά από αυτή για μεμονωμένες μνήμες, δηλαδή δεν υπάρχει κάποιο θέμα με ρεύματα διαρροής. Στη συνέχεια, το SET με τις δύο κυψελίδες της πάνω σειράς σε LRS γίνεται χωρίς προβλήματα, όμως το RESET πραγματοποιήθηκε σε πολύ υψηλή τάση (-14V). Αυτό συμβαίνει επειδή το ρεύμα περνάει κυρίως από τις άλλες δύο μη επιλεγμένες κυψελίδες που βρίσκονται σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Τέλος, με όλες τις υπόλοιπες τρεις κυψελίδες σε LRS δεν ήταν δυνατό να γίνει SET με τη τεχνική GND καθώς διαρρέονται από πολύ ρεύμα.

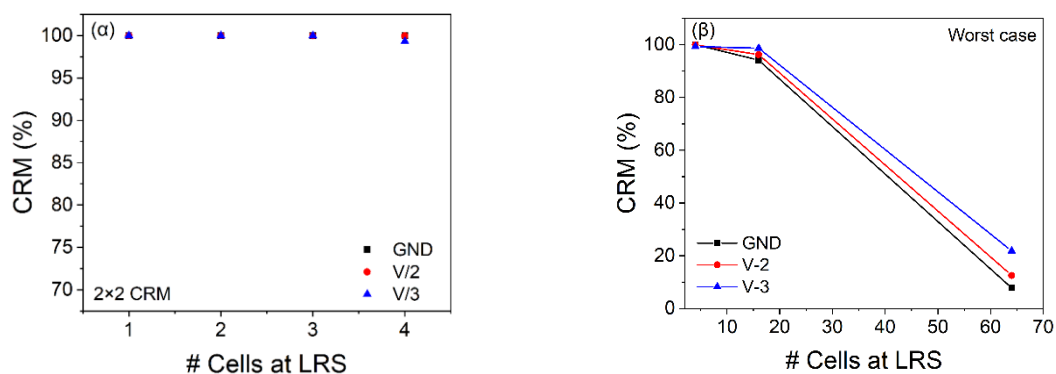
Με τις τεχνικές **V/2** και **V/3** το πρόβλημα αυτό δεν υπάρχει και μπορεί να πραγματοποιηθεί SET και RESET σε όλες τις περιπτώσεις. Το RESET με τρεις μνήμες σε LRS γίνεται ξανά σε υψηλή τάση, αλλά πολύ χαμηλότερη σε σχέση με τη μέθοδο GND. Συγκρίνοντας τις μεθόδους V/2 και V/3 φαίνεται ότι η V/3 παρουσιάζει λίγο καλύτερη συμπεριφορά αφού το SET με όλες

τις υπόλοιπες τρεις μνήμες σε LRS γίνεται σε χαμηλότερη τάση και ρεύμα από τη V/2. Απαιτείται όμως περαιτέρω μελέτη στις τρεις αυτές τεχνικές.



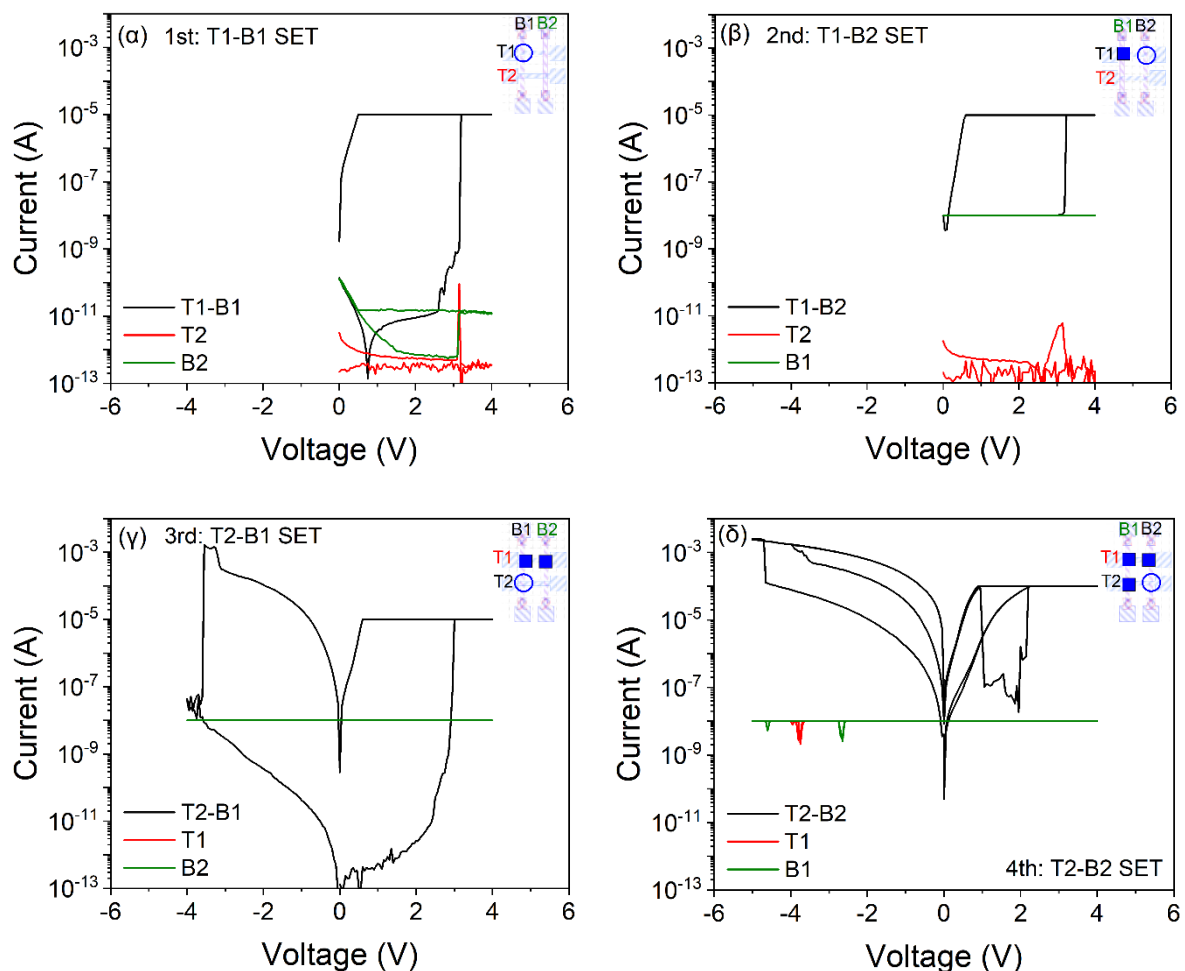
**Σχήμα 5.16:** SET της μνήμης α) T4-B4 σε διάταξη 4×4 και της β) T8-B8 σε διάταξη 8×8 με τις τρεις τεχνικές εγγραφής και ανάγνωσης όταν όλες οι υπόλοιπες μνήμες βρίσκονται σε LRS

Για αυτό το λόγο έγινε ο υπολογισμός του **ορίου ρεύματος ανάγνωσης (CRM)** όπως εκφράζεται από την εξίσωση (2.8. Μετά από SET/RESET στη κάτω δεξιά κυψελίδα (Tn-Bn), μετρήθηκε το ρεύμα για τη κατάσταση HRS και για την LRS στα +0.2V. Αρχικά, για τη διάταξη 2×2 συγκρίνοντας και τις τρεις τεχνικές εγγραφής και ανάγνωσης ανάλογα με τον αριθμό των κυψελίδων σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης, το **CRM είναι σχεδόν 100%** σε όλες τις περιπτώσεις, όπως ήταν αναμενόμενο λόγω του μικρού αριθμού κυψελίδων από τις οποίες μπορεί να διαφύγει το ρεύμα. Έπειτα υπολογίστηκε το CRM στη τελευταία κάτω δεξιά (Tn-Bn) μνήμη για τις διατάξεις 2×2, 4×4 και 8×8 με όλες τις υπόλοιπες κυψελίδες να βρίσκονται σε LRS.



**Σχήμα 5.17:** Λόγος ορίου ρεύματος ανάγνωσης CRM για την μνήμη Tn-Bn σε α) διάταξη 2×2 μεταβάλλοντας τον αριθμό των κυψελίδων σε LRS και β) για διατάξεις 2×2, 4×4 και 8×8 όταν όλες οι κυψελίδες βρίσκονται σε LRS

Το CRM μειώνεται σημαντικά όσο αυξάνεται το μέγεθος της διάταξης. Πιο συγκεκριμένα, για την 8×8 έχει πέσει κοντά στο 20%. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του μεγάλου αριθμού κυψελίδων που βρίσκονται σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης, μέσα από τις οποίες διαρρέει το ρεύμα. Επιπλέον, ο λόγος αυτός στις μεγάλες διατάξεις είναι μεγαλύτερος για τη τεχνική V/3, οπότε είναι η καλύτερη επιλογή για την αντιμετώπιση των ρευμάτων διαρροής.



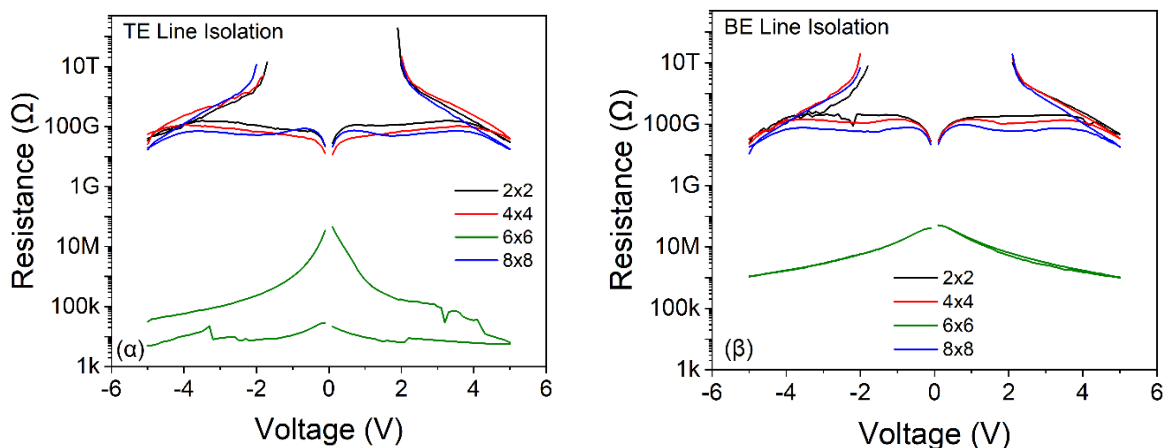
**Σχήμα 5.18:** SET/RESET σε διάταξη 2×2 με τη τεχνική V/3 μετρώντας το ρεύμα από όλα τα ηλεκτρόδια σε σχέση με τον αριθμό των μνημών σε LRS. Οι κυψελίδες που βρίσκονται σε LRS συμβολίζονται με κόκκινα τετράγωνα στο υπόμνημα πάνω δεξιά

Κατά τη προηγούμενη δοκιμή όπου πραγματοποιήθηκε SET σε όλες τις κυψελίδες για διατάξεις 2×2, 4×4 και 8×8 παρατηρήθηκε ότι **όσο αυξάνεται ο αριθμός των κυψελίδων σε LRS, τόσο αυξάνεται το ρεύμα που απαιτείται για SET/RESET**. Αυτό γίνεται ιδιαίτερα αισθητό στη διάταξη 8×8 (Σχήμα 5.16δ) όπου απαιτείται ~1mA για το SET της κάτω δεξιά μνήμης, όταν όλες οι άλλες βρίσκονται σε LRS. Αυτές οι πολύ υψηλές τιμές του ρεύματος είναι

μεγάλο πρόβλημα καθώς μπορεί να προκληθεί κατάρρευση του διηλεκτρικού και το RESET μετά να είναι αδύνατο.

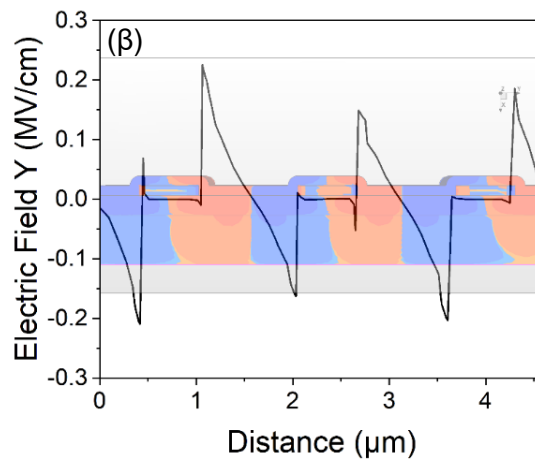
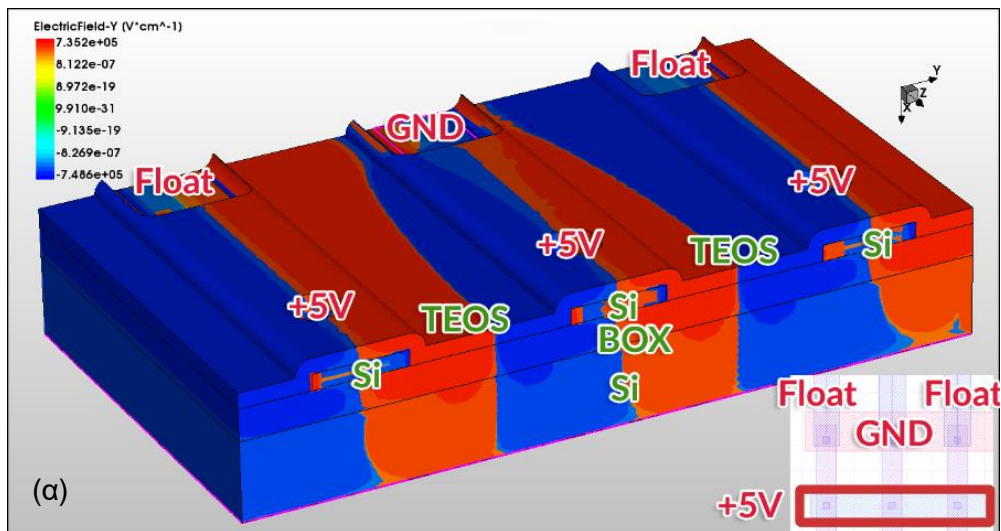
Στη διάταξη 2×2, μετρώντας το ρεύμα από όλα τα ηλεκτρόδια ( $I_{CC} = 10\text{nA}$  για μη επιλεγμένες στήλες και σειρές) ενώ έγινε σταδιακά SET όλων των κυψελίδων παρατηρήθηκαν τα ρεύματα διαρροής από μη επιλεγμένες κυψελίδες. Στο πρώτο SET δεν μετρήθηκε ρεύμα να διαρρέει τις μη επιλεγμένες αγωγίμες γραμμές όπως είναι αναμενόμενο καθώς όλες βρίσκονται σε HRS. Μετά από το SET της T1-B1 έγινε SET στη T1-B2 και μετρήθηκε ρεύμα από τη μη επιλεγμένη κάτω γραμμή B1. Το ρεύμα αυτό διαφεύγει μέσα από τη κυψελίδα T1-B1 που βρίσκεται σε LRS. Με αντίστοιχο τρόπο όταν γίνεται SET στις υπόλοιπες κυψελίδες μετριέται ρεύμα διαρροής σε όλες της μη επιλεγμένες γραμμές.

Επιπλέον, πολύ σημαντικό είναι να μετρηθεί το **ρεύμα διαρροής μεταξύ δύο διπλανών αγωγίμων γραμμών**. Το ρεύμα αυτό διαπερνά το οξειδίο που εναποτέθηκε μέσω LPCVD με TEOS. Με σαρώσεις τάσης από -6V έως +6V (σε μια λωρίδα BE εφαρμόστηκε τάση και η διπλανή της ήταν γειωμένη) βρέθηκε ότι για τις διατάξεις 2×2, 4×4 και 8×8, οι οποίες διαθέτουν μεγάλες διαστάσεις και οι αποστάσεις μεταξύ των γραμμών είναι μεγάλες, η αντίσταση μεταξύ διπλανών γραμμών είναι πάρα πολύ υψηλή, 50GΩ με 200GΩ στα +2V. Αντιθέτως, για την 6×6 η αντίσταση αυτή μειώνεται πάρα πολύ και πλησιάζεται τα 200kΩ για τις πάνω αγωγίμες γραμμές και 5MΩ για τις κάτω. Η πολύ μικρή αντίσταση οφείλεται στο ότι δεν έγινε θέρμανση μετά την εναπόθεση του οξειδίου (densification) [42]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διέλευση ρευμάτων της τάξης των αρκετών  $\mu\text{A}$  και οδηγεί σε αδυναμία επίτευξης αρκετών κύκλων λειτουργίας για αυτές τις διατάξεις, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.



*Σχήμα 5.19: Αντίσταση μεταξύ διπλανών αγωγίμων γραμμών των α) πάνω ηλεκτροδίων και β) των κάτω ηλεκτροδίων*

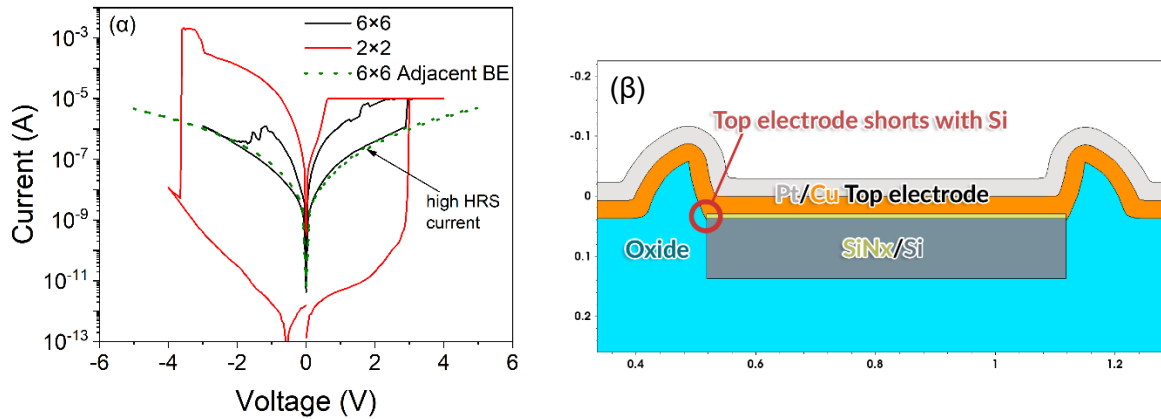
Έπειτα από προσομοιώσεις tcad σε δομή 6×6 όπου εφαρμόζεται τάση +6V σε πάνω αγώγιμη γραμμή και γειώνεται μόνο μία κάτω αγώγιμη γραμμή βρέθηκε ότι στον άξονα παράλληλο με τις πάνω μεταλλικές γραμμές σχηματίζεται θετικό ηλεκτρικό πεδίο (+0.162MV/cm) από τη μια μεριά των κάτω αγώγιμων γραμμών και αρνητικό από την άλλη (-0.156MV/cm). Αυτό το ηλεκτρικό πεδίο, σε συνδυασμό με τη χαμηλή αντίσταση του οξειδίου TEOS, οδηγεί στη διέλευση υψηλής τιμής ρεύματος, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η σωστή λειτουργία των διατάξεων αυτών.



**Σχήμα 5.20:** Προσομοίωση tcad τμήματος διάταξης 6×6 για τον υπολογισμό του ηλεκτρικού πεδίου που σχηματίζεται στο οξείδιο TEOS κατά μήκος του άξονα παράλληλου με τις πάνω αγώγιμες γραμμές

Μια ακόμα πιθανή εξήγηση για τις αυξημένες τιμές ρεύματος στην HRS των δομών 6×6 είναι η επαφή του χαλκού της πάνω αγώγιμης γραμμής με την άκρη του πυριτίου της κάτω αγώγιμης γραμμής, λόγω μεγαλύτερου χρόνου εγχάραξης του οξειδίου. Με μεγάλους χρόνους εγχάραξης

εκτίθενται οι άκρες της γραμμής του πυριτίου και αυτό έχει ως αποτέλεσμα η εναπόθεση του χαλκού να γίνεται εκτός από πάνω στο νιτρίδιο και πάνω σε αυτές. Αυτό εξηγεί τις αρκετά υψηλές τιμές ρεύματος της HRS όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.21. Μάλιστα, οι τιμές σχεδόν ταυτίζονται με αυτές που μετρήθηκαν μεταξύ δύο διπλανών κάτω αγωγίμων γραμμών.



**Σχήμα 5.21:** α) Σαρώσεις ρεύματος-τάσης για διάταξη 2×2, 6×6 και μεταξύ δύο διπλανών κάτω αγωγίμων γραμμών, β) προσομοίωση tcad αυξημένου χρόνου εγχάραξης του οξειδίου όπου φαίνεται η επαφή χαλκού-πυριτίου

---

## 6 Συμπεράσματα

Κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων 2×2, 4×4, 6×6 και 8×8 βασισμένες σε αντιστάτες νιτριδίου του πυριτίου. Μελετήθηκε αρχικά η συμπεριφορά μεμονωμένων μνημών νιτριδίου του πυριτίου πάνω σε ντοπαρισμένα υποστρώματα bulk-Si και SOI. Από τις μετρήσεις συμπεραίνεται ότι το υπόστρωμα SOI οδηγεί σε μνήμες με πολύ καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της αυξημένης σειριακής αντίστασης διαθέτουν τη δυνατότητα να περιορίζουν από μόνες τους το ρεύμα, όπως φαίνεται από τις χαμηλότερες τιμές ρεύματος που διακρίνονται κατά το RESET σε σχέση με τις μνήμες σε bulk-Si (Σχήμα 5.2). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μπορούν διατηρήσουν τη κατάσταση χαμηλής αντίστασης για πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και έχουν τη δυνατότητα να πραγματοποιήσουν πολύ μεγαλύτερο αριθμό κύκλων λειτουργίας σε σχέση με τις αντίστοιχες σε bulk-Si (Σχήμα 5.3), καθώς το διηλεκτρικό δεν επιβαρύνεται από υψηλές τιμές ρεύματος. Επιπρόσθετα, οι μνήμες σε SOI επηρεάζονται λιγότερο από το θόρυβο που προέρχεται από τη μετρητική διάταξη χάρη στη μόνωση που προσφέρει στο στρώμα του οξειδίου (BOX). Όλα αυτές τα ικανοποιητικά χαρακτηριστικά των αντιστατών νιτριδίου του πυριτίου σε SOI οδήγησαν στην επιλογή τους για τη κατασκευή των διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων.

Αναφορικά με τις διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων έγινε αρχικά μελέτη της αντίστασης των αγωγίμων γραμμών. Από τις ηλεκτρικές μετρήσεις βρέθηκε ότι η μετρούμενη αντίσταση συμφωνεί με τις θεωρητικές τιμές που υπολογίζονται από την ειδική αντίσταση των υλικών που αναγράφεται τη βιβλιογραφία, καθώς και από τις προσομοιώσεις σε πρόγραμμα tcad. Αυτό σημαίνει ότι οι διεργασίες για τη κατασκευή των δειγμάτων αυτών είναι επιτυχείς. Επίσης, υπάρχει μικρή διαφοροποίηση στην αντίσταση της κάθε αγωγίμης γραμμής σε μια συγκεκριμένη διάταξη (Σχήμα 5.13γ και δ), κάτι που είναι απαραίτητο για τη προβλέψιμη λειτουργία των διατάξεων αυτών. Ακόμη, ο χρόνος φόρτισης και αποφόρτισης των αγωγίμων γραμμών είναι ικανοποιητικά μικρός (16μs – 97μs) για τη γρήγορη λειτουργία τους σε πραγματικές εφαρμογές.

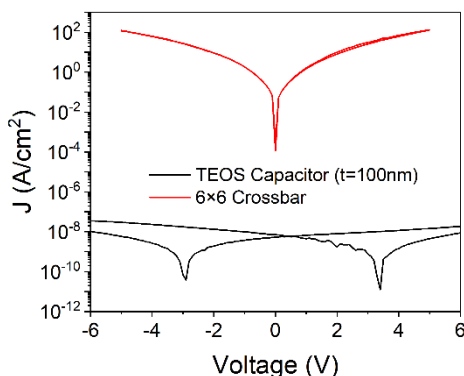
Από τις μετρήσεις των ρευμάτων διαρροής μέσω των μη επιλεγμένων κυψελίδων φαίνεται ότι οι τεχνικές V/2 και V/3 είναι οι μόνες που οδηγούν σε επιτυχημένη λειτουργία ολόκληρης της διάταξης, ενώ με την GND δεν είναι πάντοτε δυνατή η πραγματοποίηση SET/RESET όταν ο αριθμός των κυψελίδων σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης είναι μεγάλος. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλώνει η διάταξη, τόσο μεγαλύτερο ρεύμα απαιτείται για το SET



και μειώνεται σημαντικά ο λόγος του ορίου ρεύματος ανάγνωσης (CRM). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η ικανοποιητική λειτουργία μεγάλων διατάξεων που κατασκευάστηκαν με αυτόν τον τρόπο, καθώς οι υψηλές τιμές του ρεύματος που απαιτούνται μειώνουν τη διάρκεια ζωής των μνημών και το μικρό CRM σημαίνει ότι δεν είναι εύκολος ο διαχωρισμός των καταστάσεων υψηλής και χαμηλής αντίστασης. Οπότε, η χρήση ενός επιλογέα μνημών, όπως για παράδειγμα ένα MOSFET καθίσταται απαραίτητη.

## 6.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Αρχικά θα χρειαστεί να γίνει τομή TEM στο δείγμα των διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί ποια από τις πιθανές υποθέσεις για τη μη σωστή λειτουργία των δομών 6×6 είναι σωστή. Η πυκνότητα ρεύματος που παρατηρείται με μέτρηση πυκνωτή οξειδίου από LPCVD TEOS είναι αρκετά χαμηλότερη από αυτή που μετρήθηκε μεταξύ δύο διπλανών κάτω αγώγιμων γραμμών σε διάταξη 6×6 (Σχήμα 6.1), γεγονός που καθιστά την επαφή του χαλκού με το πυρίτιο πιο πιθανή.

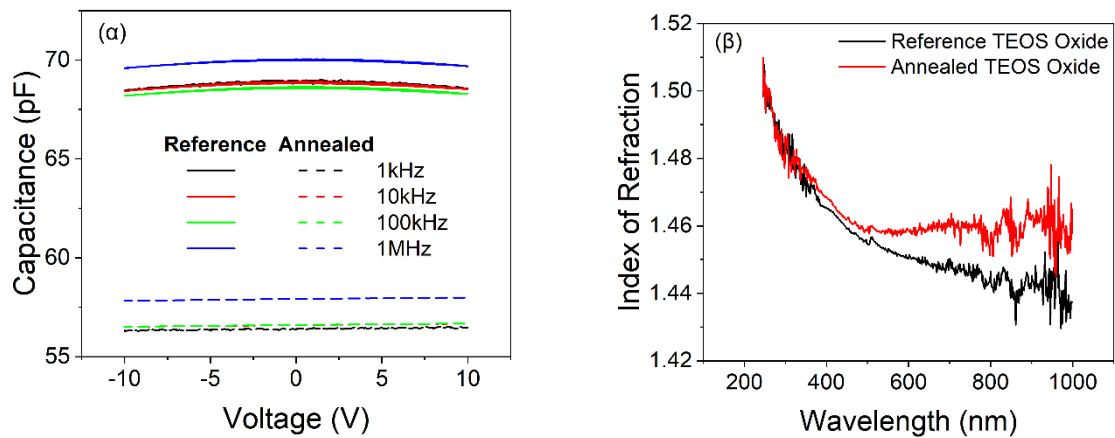


*Σχήμα 6.1: Πυκνότητα ρεύματος πυκνωτή μη ανοπτησμένου οξειδίου σε σχέση με τη μετρούμενη μεταξύ δύο διπλανών κάτω αγώγιμων γραμμών δομής 6×6*

Απαραίτητη επίσης είναι η βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του οξειδίου TEOS που απομονώνει τις αγώγιμες γραμμές, έτσι ώστε να είναι δυνατή η κατασκευή διατάξεων μικρών διαστάσεων (όπως οι 6×6). Για αυτό το λόγο γίνεται μετά την εναπόθεση ανόπτηση του οξειδίου στους 950°C για 20 λεπτά σε ατμόσφαιρα αζώτου. Από ελλειψομετρία και μετρήσεις χωρητικότητας-τάσης που έγιναν σε ανοπτησμένο και μη οξείδιο πάνω σε εμφυτευμένο υπόστρωμα Si βρέθηκε εμφανής βελτίωση των ιδιοτήτων του. Παρατηρήθηκε αύξηση του δείκτη διάθλασης καθώς και μείωση της χωρητικότητας. Επίσης, το πάχος του οξειδίου



μειώθηκε από 102nm σε 94nm (μείωση 8%), κάτι που είναι αναμενόμενο καθώς γίνεται πιο πυκνό [42].



*Σχήμα 6.2: α) Μετρούμενη χωρητικότητα ανοπτησμένου και μη οξειδίου εναποτιθέμενο με LPCVD TEOS πάχους 100nm και εμβαδού 400μm×400μm, β) δείκτης διάθλασης*

Επιπρόσθετα, πρέπει να γίνει η προσομοίωση, κατασκευή και χαρακτηρισμός MOSFET που θα προορίζεται για την επιλογή συγκριμένης μνήμης σε διατάξεις διασταυρούμενων ηλεκτροδίων αντιστατών νιτρίδιου. Το MOSFET είναι απαραίτητο να τροφοδοτεί τη μνήμη με ρεύμα που να πλησιάζει τα 10mA, έτσι ώστε να είναι δυνατό το RESET.

Τελικά θα πρέπει να σχεδιαστούν και να κατασκευαστούν τα ηλεκτρικά κυκλώματα εγγραφής και ανάγνωσης των διατάξεων διασταυρούμενων ηλεκτροδίων.

---

## Βιβλιογραφία

- [1] A. Flocke and T. G. Noll, "Fundamental analysis of resistive nano-crossbars for the use in hybrid nano/cmos-memory," in *Solid State Circuits Conference ESS- CIRC 2007. 33rd European*, 2007.
- [2] S. Mittal, "A survey of ReRAM-based architectures for processing-in-memory and," *Machine learning and knowledge extraction*, p. 1(1):75–114, 2019.
- [3] M. Ueki, K. Takeuchi, T. Yamamoto, A. Tanabe, N. Ikarashi, M. Saitoh and e. al, "Lowpower," *Symposium on VLSI technology (VLSI technology)*, p. T108–9, 2015.
- [4] D. Ielmini and R. Waser, *Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
- [5] I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson and M. N. Kozicki, "Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 25, 2011.
- [6] C. Wang, H. Wu, B. Gao, T. Zhang, Y. Yang and H. Qian, "Conduction mechanisms, dynamics and stability in ReRAMs," *Microelectronic Engineering*, vol. 187–188, pp. 121-133, 2018.
- [7] R. Waser, *Nanoelectronics and information technology: advanced electronic materials and novel devices*, Weinheim: Wiley, 2012.
- [8] E. W. Lim and R. Ismail, *Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey*, vol. 4, *Electronics*, 2015, pp. 586-613.
- [9] M. Bilgaye, A. Kumar, A. Srivastava and D. P, "Memristor Materials: Working Conditions And Properties," *International journal of scientific & technology research*, vol. 8, no. 11, 2019.

- 
- [10] M. Tao, D. Park, S. N. Mohammad, D. Li, A. E. Botchkeray and H. Morkoc, "Electrical conduction in silicon nitrides deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition," *Philosophical Magazine B*, vol. 73, no. 4, pp. 723-736, 1996.
- [11] A. E. Kaloyeros, F. A. Jove, J. Goff and B. Arkles, "Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: Trends in Deposition Techniques and Related Applications," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 6, no. 10, pp. 691-714, 2017.
- [12] H. Xiao, Introduction to semiconductor manufacturing technology, 2nd Edition ed., Bellingham, Washington, 2012.
- [13] V. I. Belyi and A. A. Rastorguyev, "A New View on the Nature of Electron Levels in Amorphous Silicon Nitride," *Chemistry for Sustainable Development*, vol. 8, pp. 13-20, 2000.
- [14] F. H. P. M. Habraken, R. H. G. Tijhaar, W. F. van der Weg, A. E. T. Kuiper and M. F. C. Willemsen, "Hydrogen in low-pressure chemical-vapor-deposited silicon (oxy)nitride films," *Journal of Applied Physics*, vol. 59, no. 2, p. 447, 1986.
- [15] H. J. Stein, P. S. Percy and R. J. Sokel, "Post-deposition high temperature processing of silicon nitride," *Thin Solid Films*, pp. 101-291, 1983.
- [16] R. Chow, W. A. Lanford, W. K. Ming and R. S. Rosler, "ECR Plasma Deposition of Dielectrics for Optoelectronic Applications," *J. Appl. Phys.*, no. 53, 1982.
- [17] J. Robertson, "The electronic properties of silicon nitride," *Philosophical Magazine Part B*, vol. 44, no. 2, pp. 215-237, 1981.
- [18] H. Jin and K. J. Weber, "The Effect of LPCVD Silicon Nitride Deposition on the Si-SiO<sub>2</sub>," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 1, no. 154, pp. H5-H8, 2007.

- 
- [19] J. Z. Xie, S. P. Murarka, S. Guo Xin and W. A. Landord, "Stability of hydrogen in silicon nitride films deposited by low-pressure and plasma enhanced chemical vapour deposition techniques," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 2, no. 7, p. 150, 1989.
- [20] N. Vasileiadis, P. Loukas, P. Karakolis, V. Ioannou-Sougleridis, P. Normand, V. Ntinis, I. A. Fyrigos, I. Karafyllidis, G. C. Sirakoulis and P. Dimitrakis, "Multi-level resistance switching and random telegraph noise analysis of nitride based memristors," *Chaos, Solitons & Fractals*, vol. 153, 2021.
- [21] M. Yang, H. Wang, X. Ma, H. Gao and B. Wang, "Effect of nitrogen-accommodation ability of electrodes in SiNx-based resistive switching devices," *Applied Physics Letters*, vol. 111, no. 23, 2017.
- [22] K. S. Kim, Y. C. Joo, K. B. Kim and J. Y. Kwon, "Extraction of Cu diffusivities in dielectric materials by numerical calculation and capacitance-voltage measurement," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 6, 2006.
- [23] V. Zubkov, J. Han, G. Sun, C. Musgrave and S. Aronowtz, "Modeling Copper Diffusion in Silicon Oxide, Nitride, and Carbide," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, p. 716, 2002.
- [24] A. Khiat, P. Ayliffe and T. Prodromakis, "High Density Crossbar Arrays with Sub- 15 nm Single Cells via Liftoff Process Only," *Sci Rep* 6, 32614, 2016.
- [25] L. Shi, G. Zheng, B. B. Tian, B. Dkhil and C.-G. Duan, "Research progress of the solutions to the sneak path issue in memristor crossbar arrays," *Nanoscale Advances*, 2020.
- [26] S. Cortese, Selector devices/architectures for ReRAM crossbar arrays, PhD Thesis, University of Southampton, 2017.
- [27] Π. Καρακόλης, Διατάξεις μνήμης δισταθμικής αντίστασης με τροποποιημένες διεπιφάνειες ηλεκτροδίων, Πάτρα, 2020.

- 
- [28] A. Basile, J. Tong and P. Millet, "2 - Inorganic membrane reactors for hydrogen production: an overview with particular emphasis on dense metallic membrane materials," *In Woodhead Publishing Series in Energy, Handbook of Membrane Reactors*, vol. 1, pp. 42-148, 2013.
- [29] W. D. Calister and D. G. Rethwisch, *Επιστήμη Και Τεχνολογία Υλικών, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα*, 2019.
- [30] R. Schmidt, P. Mayrhofer, U. Schmid and A. Bittner, "Impedance spectroscopy of Al/AlN/n-Si metal-insulator-semiconductor (MIS) structures," *Journal of Applied Physics*, vol. 125, no. 8, 2019.
- [31] L. A. Bendersky and F. W. Gayle, "Electron Diffraction Using Transmission Electron Microscopy," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol*, vol. 106, no. 6, pp. 997-1012, 2001.
- [32] R. R. Mather, "Surface modification of textiles by plasma treatments," *In Woodhead Publishing Series in Textiles, Surface Modification of Textiles*, pp. 296-317, 2009.
- [33] M. H. Kim, S. Kim, S. Bang, T. H. Kim, D. K. Lee, S. Cho and B. G. Park, "Uniformity improvement of SiNx-based resistive switching memory by suppressed internal overshoot current," *IEEE Trans Nanotechnol.*, vol. 17, pp. 824-828, 2018.
- [34] Keysight, *The Parametric Measurement Handbook*, 4th Edition ed.
- [35] V. K. Surana, N. Bhardwaj, A. Rawat, Y. Yadav, S. Ganguly and D. Saha, "Realization of high quality silicon nitride deposition at low temperatures," *Journal of Applied Physics*, vol. 126, no. 11, 2019.
- [36] J. P. Campbell, J. Qin, K. P. Cheung, L. Yu, J. S. Suehle, A. Oates and K. Sheng, *The Origins of Random Telegraph Noise in Highly Scaled SiON nMOSFETs*, South Lake Tahoe, CA: IEEE International Integrated Reliability Workshop Final Report, 2008, pp. 105-109.

- 
- [37] Y. Yuzhelevski, M. Yuzhelevski and G. Jung, "Random telegraph noise analysis in time domain," *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, no. 4, pp. 1681-1688, 2020.
- [38] X. Li, T. Zanotti, T. Wang, K. Zhu, F. M. Puglisi and M. Lanza, "Random Telegraph Noise in Metal-Oxide Memristors for True Random Number Generators: A Materials Study," *Advanced Functional Materials*, vol. 31, no. 27, 2021.
- [39] H. C. Card, "Aluminum—Silicon Schottky barriers and ohmic contacts in integrated circuits," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 23, no. 6, pp. 538-544, 1976.
- [40] G. B, A. M. Ahmad, G. Aubert, L. Teulé-Gay, D. Michau, J. J. C. Watkins, C. Aymonier and A. Poulon-Quintin, "A comparative study of copper thin films deposited using magnetron sputtering and supercritical fluid deposition techniques," *Thin Solid Films*, vol. 643, pp. 53-59, 2017.
- [41] A. Karoui, "Aluminum Ultra Thin Film Grown by Physical Vapor Deposition for Solar Cell Electric Nanocontacts," vol. 41, pp. 21-28, 2011.
- [42] F. Baker, A. Ballantine, E. Fisch and W. Hodge, "STI TEOS densification for furnaces and RTP tools," *10th Annual IEEE/SEMI. Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop. ASMC 99 Proceedings (Cat. No.99CH36295)*, pp. 394-399, 1999.

# Παράρτημα

## Πίνακας ιδιοτήτων του νιτριδίου του πυριτίου ανάλογα με τη μέθοδο εναπόθεσης [11]

	Dense Bulk (crystalline/ polycrystalline)		Thin Films			
	c-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /pc-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		a-SiN <sub>x</sub> (H content < 5%)		a-SiN <sub>x</sub> (H content > 5%)	
	PVD	CVD	CVD	PECVD	CVD	PECVD
Fracture toughness	5.8–8.5 MPa·m <sup>1/2</sup> (Ziegler) <sup>139</sup>					
Poisson ratio	0.26 (Wang) <sup>119</sup>	0.28±0.05 (Viassak) <sup>134</sup>	0.253 (Ziebart) <sup>138</sup>		0.28 (Carloti) <sup>125</sup>	Decreased from 3.50 to 1.75 MPa·m <sup>1/2</sup> with increasing intrinsic film stress from ~1200 MPa to 600 MPa for 2-μm-thick films (King) <sup>128</sup> Remained constant ~1.25 MPa·m <sup>1/2</sup> with increasing intrinsic film stress from ~600 MPa to ~50 MPa for 3-μm-thick films (King) <sup>128</sup>
<b>Thermal</b>						
Melting point	1900°C					
Thermal Expansion Coefficient	2.9 × 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> (Wang) <sup>119</sup>				3.00 × 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> (Carloti) <sup>125</sup>	
Operating temp-continuous, max.	1000°C (Wang) <sup>119</sup>					
Operating temp-short-term, max.	1346°–1773° (Eckel) <sup>140</sup>					
CoE, × 10 <sup>-6</sup>	2.6–2.9 (Lube, Wang) <sup>523</sup>					
Heat Capacity, 20°–100°C	0.76 Jg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> (Lube) <sup>5</sup>		0.70 Jg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> (Mastrangelo) <sup>141</sup>			
Thermal transition, α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> to -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1400°–1500°C					
Thermal Conductivity	26 W/mK (Lube) <sup>5</sup>		32 W/mK (Mastrangelo) <sup>141</sup>	Intrinsic Thermal Conductivity increases from 2.0 W/mK to 2.5 W/mK with temperature increase from 70 to 200°C (Griffin) <sup>143</sup> Relatively flat @ ~2.5–3.5 W/mK in the temperature range 77–350K (Sultan) <sup>144</sup>	Increased from ~0.25 W/mK to ~0.7 W/mK as temperature increased from 77 to 350K (Lee) <sup>145</sup> Increased from 0.8 to 1.7 W/mK as film thickness increased from 298nm to 1001nm (Bogner) <sup>146</sup>	
Thermal shock resistance	550–650°C/sec (NASA) 750°C/sec (Ferro-Ceramic) <sup>133</sup>					
<b>Electrical</b>						
Resistivity ρ	1 × 10 <sup>-12</sup> –10 <sup>-13</sup> ohm-cm		10 <sup>-15</sup> ohm-cm (Joshi) <sup>122</sup>	1 × 10 <sup>-12</sup> ohm-cm (Piccitillo) <sup>147</sup>	10 <sup>-7</sup> ohm-cm (Joshi) <sup>122</sup>	<10 <sup>-5</sup> ohm-cm (Joshi) <sup>122</sup>

Table I. Continued.

	Thin Films			
	PVD	CVD	PECVD	CVD
Dense Bulk (crystalline/ polycrystalline)	a-SiN <sub>x</sub> (H content <5%)			
c-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /pe-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	a-SiN <sub>x</sub> (H content >5%)			
17.7 kV/mm (Ferro-Ceramic) <sup>133</sup>		10.0 × 10 <sup>6</sup> V/cm (Joshi) <sup>122</sup>	Increased from 3.0 to ~4.9 × 10 <sup>6</sup> V/cm for as deposited samples with increasing RF power density during deposition; increased from ~2.2 to ~4.7 × 10 <sup>6</sup> V/cm for annealed samples with increasing RF power density during deposition (Maeda) <sup>124</sup>	10.0 × 10 <sup>6</sup> V/cm (Joshi) <sup>122</sup>
Dielectric Constant	1 MHz: 7.0–10.5 (Khan) <sup>148</sup>	6.0 (Joshi) <sup>122</sup>	7.0 (Pecirillo) <sup>147</sup> , 6.31–7.56 (Maeda) <sup>124</sup>	7.0 (Joshi) <sup>122</sup>
<b>Optical</b>				
Refractive Index	2.016 @ 589.3 nm 2.073 @ 400 nm	2.07, 2.01 (Joshi) <sup>122</sup>	Decreased from 2.19–2.07 @ 634nm with SiN <sub>x</sub> ratio from 0.88 to 0.95 (French) <sup>135</sup> Decreased from ~2.5 to ~2.1 with increasing N content (Davis) <sup>130</sup>	2.01 (Joshi) <sup>122</sup>
	Decreased from 1.97 to 1.87 with decreasing N/Si ratio from 1.42 to 1.15 (Serikawa) <sup>141</sup>		1.98 for optimized film with N/Si ratio~1.32 (Maeda) <sup>124</sup>	
	Increased from 1.6 to 1.73 with 100% @ 1800nm (Signore) <sup>149</sup>		Decreased from ~2.7 to ~1.6 with increasing N/Si ratio from 0 to 1.2 (Lowe) <sup>131</sup>	
	Decreased from ~3.18 to ~2.01 with increasing N/Si ratio from 0.31 to 1.5 (Davis) <sup>130</sup>			
Optical Gap		2.4–4.7		
Extinction		<6 × 10 <sup>-4</sup>		
Coefficient	Increased from ~0.03 to 0.65 with increased N flow ratio from 10 to 100% @200 nm (Signore) <sup>149</sup>			
<b>Tribological</b>				
CoF, SiN mating, low speed	0.7 (Dante) <sup>153</sup>			
CoF, SiC mating, low speed	0.27 (Dante) <sup>153</sup>			
CoF, SiN mating, hydrodynamic, high speed	<0.002 (Dante) <sup>153</sup>			
<b>Permeation/Absorption</b>				
Water vapor transmission rate, 100 nm film		0.015 × 10 <sup>-2</sup> gm <sup>-2</sup> /day (Wuu) <sup>155</sup>		
		CVD: 7 × 10 <sup>-3</sup> g m <sup>-2</sup> /day (Majee) <sup>150</sup> ALD: 2–5 × 10 <sup>-2</sup> m <sup>-2</sup> /day (Garcia) <sup>154</sup>		

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



**Table I. Overview of Properties of Bulk and Thin Film SiN<sub>x</sub> \***

	Thin Films			
	Dense Bulk (crystalline/ polycrystalline)	a-SiN <sub>x</sub> (H content <5%)	a-SiN <sub>x</sub> -H (H content >5%)	
		PVD	PECVD	PECVD
		CVD	CVD	CVD
<b>Physical Structure</b>	<p>Trigonal α-phase (Pearson symbol: hP28) or hexagonal β-phase (Pearson symbol: hP14)<sup>22,23</sup></p> <p>3.19–3.20 g/cm<sup>3</sup> (Lube)<sup>5</sup></p> <p>3.1 g/cm<sup>3</sup> (Wang)<sup>119</sup></p>			
<b>Density</b>		<p>Increased from 2.3 to 2.8 g/cm<sup>3</sup> with N/Si ratio from 0.0 to 1.1 (Schmidt)<sup>20</sup></p> <p>Decreased from 1.97 to 1.82 with decreasing N/Si ratio from 1.42 to 1.15 (Serikawa)<sup>121</sup></p>	<p>2.6–3.0 g/cm<sup>3</sup> (Hickernell)<sup>125</sup></p> <p>2.5 g/cm<sup>3</sup> (Hickernell)<sup>125</sup></p> <p>2.8 g/cm<sup>3</sup> for optimized film with N/Si ratio~1.32 (Maeda)<sup>134</sup></p>	<p>2.5–2.8 g/cm<sup>3</sup> (Hickernell)<sup>126</sup></p> <p>Increased from 2.62 to 2.90 g/cm<sup>3</sup> with Si/N ratio from 1.04 to 1.53 (Taylor)<sup>127</sup></p> <p>3.01 g/cm<sup>3</sup> (Joshi)<sup>122</sup></p> <p>Varied from 2.0 to 2.7 g/cm<sup>3</sup> depending on preferential H bonding to Si or N (King)<sup>128</sup></p> <p>Increased from ~2.2 g/cm<sup>3</sup> for Si-rich films, with Si/N ~ 1.1, to ~2.4 g/cm<sup>3</sup> for N-rich films, Si/N~0.5 (King)<sup>129</sup></p> <p>2.4 to 2.8 g/cm<sup>3</sup> depending on H content that ranged from 20 to 30% (Joshi)<sup>122</sup></p> <p>Increased from 2.44 to 2.77 g/cm<sup>3</sup> with increasing N content for as-deposited films; Increased from 2.42 to 2.75 g/cm<sup>3</sup> with increasing N content for annealed films (Met)<sup>130</sup></p>
<b>Mechanical Hardness</b>	9.0 Mohs	<p>27.6 ± 2.0 GPa (Toivola)<sup>132</sup></p> <p>Increased from 15 to 28 GPa with N/Si ratio from 0.0 to 1.1 (Schmidt)<sup>120</sup></p> <p>Increased from 9 to 23.4 GPa for as-deposited films with increased N/Ar flow in the sputtering chamber from ~0.4 to no Ar (Vila)<sup>131</sup></p> <p>Increased from 16.4 to 18.0 GPa for annealed films with increased annealing temperature from 1200 to 1350°C @100% N flow in the sputtering chamber (Vila)<sup>131</sup></p>	<p>160 GPa (Kramer)<sup>136</sup></p>	<p>Increased from 16.1 to 19.8 GPa with Si/N ratio from 1.04 to 1.53 (Taylor)<sup>127</sup></p> <p>Varied from 13 to 23 GPa depending on preferential H bonding to Si or N (S. King 2010)<sup>128</sup></p> <p>Increased from 2.62 to 2.90 g/cm<sup>3</sup> with Si/N ratio from 1.04 to 1.53 (Taylor)<sup>127</sup></p>
<b>Hardness, Knoop (100g) Modulus of elasticity (Young's modulus)</b>	<p>2200 kg/mm<sup>2</sup> (Ferro-Ceramic)<sup>133</sup></p> <p>320 GPa (Wang)<sup>119</sup></p>	<p>222 ± 3 GPa (Vlassak)<sup>134</sup></p> <p>Increased from 320–360 GPa with Si/N ratio from 0.83 to 0.95 (French)<sup>135</sup></p> <p>2.56 GPa (Carlotto)<sup>125</sup></p>	<p>256 GPa (Carlotto)<sup>125</sup></p>	<p>Increased from 178 to 221 GPa with Si/N ratio from 1.04 to 1.53 (Taylor)<sup>127</sup></p> <p>Decreased from 420 GPa to 2.50 for N/Si ratio from 0.0 to 1.3, remaining constant above that ratio (Hasegawa)<sup>137</sup></p> <p>Varied from 100 to 242 GPa depending on preferential H bonding to Si or N (King)<sup>128</sup></p> <p>Decreased from 166.5 GPa for Si-rich films, with Si/N ~ 1.1, to 64.5 GPa for N-rich films, Si/N~0.5 (King)<sup>129</sup></p>
<b>Tensile Strength</b>	<p>360–434 MPa (Ferro-Ceramic)<sup>133</sup></p> <p>400–950 MPa (Ziegler)<sup>139</sup></p>	<p>Increased from 100 to 210 GPa As a function of deposition parameters (Vila)<sup>131</sup></p> <p>Increased from 150 to 275 GPa with N/Si ratio from 0.0 to 1.1 (Schmidt)<sup>120</sup></p> <p>Increased from 118 to 210 GPa for as-deposited films with increased N/Ar flow in the sputtering chamber from ~0.4 to no Ar (Vila)<sup>131</sup></p> <p>Increased from 174 to 183 GPa for annealed films with increased annealing temperature from 1200 to 1350°C @ 100% N flow in the sputtering chamber (Vila)<sup>131</sup></p>	<p>2.4 GPa (Ziebart)<sup>138</sup></p>	
<b>Flexural Strength</b>				
<b>Compressive Strength</b>	<p>689–2760 MPa (Ferro-Ceramic)<sup>133</sup></p>			
<b>Shear Modulus</b>	102–128 GPa			