

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

ΝΑΝΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΠΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΝΕΥΡΩΝΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

Σταύρος Κίτσιος

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

Δημήτρης Τσουκαλάς

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023

Η υλοποίηση της διδακτορικής διατριβής συγχρηματοδοτήθηκε από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», 2014-2020, στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας Υποδράση 2: Πρόγραμμα χορήγησης υποτροφιών ΙΚΥ σε υποψηφίους διδάκτορες των ΑΕΙ της Ελλάδας»





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

ΝΑΝΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΠΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΝΕΥΡΩΝΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ

Διδακτορική Διατριβή Σταύρος Κίτσιος

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή Τσουκαλάς Δημήτρης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. Ράπτης Ιωάννης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Σταφυλοπάτης Ανδρέας Γεώργιος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Τσουχαλάς Δημήτρης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. Ράπτης Ιωάννης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. Σταφυλοπάτης Ανδρέας Γεώργιος, Καθηγητής Ε.Μ.Π Ζεργιώτη Ιωάννα, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Normand Pascal, Διευθυντής Ερευνών, ΕΚΕΦΕ Δημόχριτος Συραχούλης Γεώργιος, Καθηγητής Δ.Π.Θ. Τσέτσερης Λεωνίδας, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023

ΝΑΝΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΠΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΝΕΥΡΩΝΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ

Διδακτορική διατριβή

του

Σταύρου Κίτσιου

Copyright © 2023 Σταύρος Κίτσιος

Με επιφύλαξη παντός νόμιμου διχαιώματος. All rights reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήχευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ΄ ολοχλήρου ή τμήματος αυτής για εμπορικό σχοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήχευση και διανομή για μη χερδοσχοπικό σχοπό εχπαιδευτικής και ρευνητικής φύσεως υπό την προυπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσχοπικό σχοπό, πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εχφράζουν τον συγγραφέα και όχι τις επίσημες θέσεις του Εθνιχού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Στην εποχή του ταχέως αναπτυσσόμενου Διαδικτύου (IoT), οι επιστημονικές ερευνητικές προσπάθειες οδήγησαν στην ανάπτυξη προηγμένων τεχνολογιών υλικών και λογισμικών για αποτελεσματική επεξεργασία δεδομένων και συνδεσιμότητας μεταξύ τους. Καθώς η ζήτηση για μονάδες επεξεργασίας χαμηλής ενεργειακής απόδοσης συνεχίζει να αυξάνεται, οι περιορισμοί της συμβατικής τεχνολογίας συμπληρωματικών ημιαγωγών οξειδίου μετάλλου (CMOS) απαιτούν νέες προσεγγίσεις αρχιτεκτονικού σχεδιασμού και χρήση καινοτόμων υλικών. Μεταξύ των πολλά υποσχόμενων εναλλακτικών λύσεων, η τεχνολογία μνήμης αντίστασης τυχαίας πρόσβασης (RRAM) έχει αναδειχθεί ως βασικός παράγοντας, προσφέροντας βελτιωμένες υπολογιστικές δυνατότητες όσον αφορά την ικανότητα αποθήκευσης καθώς και άλλες δυναμικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, η δομή μετάλλου-μονωτή-μετάλλου (MIM) της RRAM, όταν κατασκευάζεται σε διάταξη διασταυρούμενων συστοιχιών, επιτρέπει την επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες και παρουσιάζει μοναδικές δυνατότητες τρισδιάστατης ολοκλήρωσης.

Η διατριβή αυτή εστιάζει στη διερεύνηση της συμπεριφοράς μεταβλητής αντίστασης ενός λεπτού στρώματος SiO₂ με ενσωματωμένο το δισδιάστατο υλικό, διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS₂) σε μια διάταξη μνήμης αγώγιμης γέφυρας (CBRAM). Η προτεινόμενη διάταξη παρουσιάζει αξιοσημείωτα χαραχτηριστικά, συμπεριλαμβανομένης της βελτιωμένης κβαντικής αγωγιμότητας, μειωμένη μεταβλητότητα (variability) που προκύπτει από τον περιορισμένο σχηματισμό στοχαστικών αγώγιμων νημάτων καθώς και συναπτικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, οι διατάξεις παρουσιάζουν διπολική συμπεριφορά χωρίς την ανάγκη ηλεκτροδιαμόρφωσης (electroforming), παρουσιάζοντας εφτά κβαντισμένες καταστάσεις αγωγιμότητας κατά την εφαρμογή συνεχούς τάσης DC και εφτά κβαντισμένες καταστάσεις υπό μετρήσεις παλμών. Επιπλέον, οι διατάξεις παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες αντοχής και συγκράτησης (endurance and retention), καθώς και ενισχυμένη γραμμικότητα στις διαδικασίες ενίσχυσης και καταστολής των συναπτικών χαρακτηριστικών. Αυτά τα χαρακτηριστικά μπορούν να αποδοθούν στο ελεγχόμενο φράγμα διάχυσης των ιόντων Ag που επιτυγχάνεται μέσω του ατομικού πλέγματος των στρωμάτων του MoS₂.

Επιπλέον, διερευνήθηκε και η κατασκευή επίπεδων διατάξεων μνήμης που χρησιμοποιούν MoS₂ ως ενεργό υλικό, χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων. Οι διατάξεις μνήμης στο επίπεδο παρουσιάζουν πρόσθετους τρόπους για τη διερεύνηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών μνήμης των διατάξεων που βασίζονται στην ύπαρξη του MoS₂, συμβάλλοντας περαιτέρω στην ανάπτυξη μιας αποτελεσματικής και αξιόπιστης διάταξης μνήμης.

Abstract

In the era of the rapidly expanding Internet of Things (IoT), interdisciplinary research efforts have led to the development of advanced hardware and software technologies for efficient data processing and connectivity. As the demand for power-efficient processing units continues to rise, the limitations of conventional complementary metal oxide semiconductor (CMOS) technology necessitate novel design approaches and emerging materials.

Among the promising alternatives, resistive random access memory (RRAM) technology has emerged as a key player, offering enhanced storage and computational capabilities, along with dynamic properties. In particular, the metal-insulator-metal (MIM) structure of RRAM, when fabricated in a crossbar array configuration, enables low-temperature material processing and facilitates unique three-dimensional integration possibilities.

This study focuses on investigating the resistive switching behavior of a thin layer of SiO_2 embedded with two-dimensional molybdenum disulfide (MoS_2) in a Conductive-Bridging Random Access Memory (CBRAM) configuration. The proposed device exhibits remarkable characteristics, including improved conductance quantization, reduced variability resulting from suppressed stochastic filament formation, and synaptic properties. Notably, the devices operate in bipolar switching mode without the need for electroforming, showcasing eight quantized conductance states during DC operation and ten quantized states under pulse measurements. Additionally, the devices exhibit enhanced endurance and retention properties, as well as linearity in synaptic potentiating and depressing procedures. These advantageous features can be attributed to the controlled diffusion barrier of Ag ions achieved through the atomic sieve properties of MoS_2 .

Furthermore, this research explores the fabrication of planar memory devices utilizing MoS_2 as the active material, employing advanced techniques such as e-beam lithography. The planar memory devices present additional avenues for investigating the electronic properties and memory characteristics of MoS_2 -based devices, further contributing to the development of efficient and reliable memory technologies.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δημήτρη Τσουκαλά που με εμπιστεύθηκε και μου έδωσε την ευκαιρία να ξεκινήσω και να φέρω εις πέρας την διδακτορική μου διατριβή μαζί του παρά το γεγονός ότι το επιστημονικό μου υπόβαθρο ήταν η φυσική στοιχειωδών σωματιδίων. Τον κ. Ιωάννη Ράπτη και Ανδρέα - Γεώργιο Σταφυλοπάτη που δέχτηκαν να είναι μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και να εκφράσω την αμέριστη εκτίμηση μου στον καθηγητή του πανεπιστημίου Θράκης του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών, κ. Γεώργιο Συρακούλη για την συνεργασία, την κατανόηση, την ειλικρινή επικοινωνία που είχαμε μεταξύ μας καθώς και την πολύτιμη βοήθειά του σε μια δύσκολη στιγμή.

Εχφράζω την τεράστια ευγνωμοσύνη και εκτίμησή μου στον μεταδιδακτορικό ερευνητή Παναγιώτη Μπούσουλα για την καθοδήγησή του, την στάση του, την συμπαράστασή του και το ενδιαφέρον του προς εμένα. Επίσης, την αμέριστη εκτίμησή μου στον μεταδιδακτορικό ερευνητή Ευάγγελο Σκοτάδη για την βοήθειά του και το ότι μου μετέδωσε την αρετή της ψυχραιμίας.

Τον εγκάρδιο φίλο μου Χαράλαμπο Παπακωνσταντινόπουλο, πρώην μέλος της ομάδας μας και συμφοιτητή μου στα χρόνια του μεταπτυχιακού μας στην Κοπεγχάγη, καθώς και τον αγαπημένο φίλο και επίσης συμφοιτητή μου Βασίλειο Μανδράκη για όλη την πορεία που διανύσαμε παρέα ως τώρα.

Τα παιδιά της υπόλοιπης ομάδας, Μαρία Καινουργιάχη, Χαράλαμπο Τσιγχουράχο, Μαριάνθη Παναγοπούλου, Ευάγγελο Ασλανίδη, Χαράλαμπο Τσιούστα, Γιώργο Κλειτσιώτη, τα πρώην μέλη Διονύση Σαχελλαρόπουλο χαι Λάμπρο Πατσιούρα για τις συζητήσεις, την βοήθειά όποτε την χρειάστηχα χαι χυρίως την ποιότητά τους ως άνθρωποι.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ στον Αχιλλέα Μπαρδάκα, διδακτορικό φοιτητή στο Ιν-

στιτούτο έρευνας 'Δημόκριτος' και τον Γεώργιο Παπαγεωργίου, ερευνητή επίσης στο ινστιτούτο 'Δημόκριτος' για την πολύτιμη βοήθεια τους, το ήθος τους και τον χαρακτήρα τους.

Τον αγαπημένο φίλο μου Άγγελο Λουδιανό γιατί ήταν πάντα δίπλα μου.

Τον πατέρα μου Κωνσταντίνο Κίτσιο, την μητέρα μου Ευτέρπη Παντελοπούλου-Κίτσιου, τα αδέρφια μου Ιωάννη Κίτσιο και Δημοσθένη Κίτσιο για την τεράστια και ανιδιοτελή αγάπη τους και την μόνιμη και επίμονη συμπαράσταση και πίστη τους σε εμένα. Μου προσέφεραν απλά τα πάντα σε όλα τα επίπεδα.

Η υλοποίηση της διδακτορικής διατριβής συγχρηματοδοτήθηκε από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», 2014-2020, στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας Υποδράση 2: Πρόγραμμα χορήγησης υποτροφιών ΙΚΥ σε υποψηφίους διδάκτορες των ΑΕΙ της Ελλάδας



Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Η εξέλιξη των επιστημών και η σύγκλιση με την νανοτεχνολογία	5
1.2	Απεικόνιση της τεχνικής RF sputtering εναλλασσόμενου ρεύματος.	8
1.3	(a) Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης της χημικής εναπό $artheta$ ε-	
	σης ατμών και της $({ m b})$ διαδικασίας σύνθεσης του υλικού	9
1.4	Τυπική διαδικασία μεταφοράς δισδιάστατων υλικών από το υπόστρωμα	
	ανάπτυξης σε υπόστρωμα επιλογής	10
1.5	Σ χηματική απεικόνιση των βασικών συνιστωσών του $SEM.$	11
1.6	Φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα χατά την αλληλεπίδραση των ηλε-	
	χτρονίων με τον στόχο	13
1.7	Όγκος αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων με το υλικό του στόχου	14
1.8	Σχηματική αναπαράσταση της φωτολιθογραφίας	15
1.9	Αναπαράσταση ηλεκτρονικής λιθογραφίας με ρητίνη και την διαδικα-	
	σία εμφάνισης, επιμετάλλωσης και lift-off	18
2.1	Η διάταξη μονάδας DRAM αποτελούμενη από ένα τρανζίστορ και	
	έναν πυχνωτή	27
2.2	Δομή ενός τυπικού κελιού FLASH μνήμης	28
2.3	Απεικόνιση της PCM μνήμης στην κατάσταση HRS και LRS	30
2.4	Δ ομή φερροηλεκτρικής μνήμης με την χαρακτηριστική $I-V$	31

2.5	Δ ομή μνήμης μεταφοράς ${ m spin}$, όπου (a) το αντιπαράλληλο σπιν των	
	ατόμων του διηλεκτρικού (HRS) και (b) η κατάσταση παράλληλου	
	spin (LRS)	32
2.6	Τα τέσσερα παθητικά στοιχεία ενός κυκλώματος	34
2.7	ON ка и OFF катаста́сыς то о memristor	37
2.8	Καμπύλες $I-V$ με unipolar συμπεριφορά της μνήμης $(a),$ και (b)	
	bipolar αντίστοιχα	37
2.9	Σ χηματική αναπαράσταση του κωνικού CF με μεταβλητές ακτίνες	
	κατά μήκος του με συνολικό μήκος <i>l</i> . Η πάνω ακτίνα συμβολίζεται	
	ως r_A και η κάτω ακτίνα $r_B,$ ενώ η απόσταση μεταξύ της πραγματικής	
	διαμέτρου $r(x)$ και της κάτω ακτίνας ορίζεται ως το μήκος διακένου.	42
2.10	Σχηματική απεικόνιση του φυσικού μηχανισμού ανάπτυξης και κατα-	
	στροφής του αγώγιμου νήματος κατά την διαδικασία SET και RESET.	43
3.1	Σχηματική αναπαράσταση ενός βιολογικού νευρώνα με τις βασικές	
	συνιστώσες του	53
3.2	(a) επικοινωνία μεταξύ νευρώνων σε ένα νευρωνικό δίκτυο, (b) στάδια	
	συναπτικής δραστηριότητας και (c) διαδικασία λειτουργίας νευροδια-	
	βιβαστών	55
3.3	Μηχανισμός εκπόλωσης και επαναπόλωσης της βιολογικής σύναψης.	58
3.4	Δ υναμικό της μεμβράνης κατά την διάρκεια ενός δυναμικού δράσης.	58
3.5	Αντιστοιχία της λειτουργίας ενός βιολογικού νευρώνα με το τεχνητό	
	νευρωνικό δίκτυο	62
3.6	Σύγκριση βιολογικής σύναψης με το memristor και τεχνητό νευρωνι-	
	κό δίκτυο με τα memristors σε κάθε κόμβο να αντιπροσωπεύουν τις	
	βιολογικές συνάψεις	64
4.1	Ειχόνα SEM δείγματος ανεπτυγμένου MoS_2 με πολλά στρώματα.	74

4.2	(a) Απεικόνιση της δομής του δείγματος αναφοράς και (b) η δομή με	
	ενθυλαχωμένα στρώματα MoS_2 εντός της μήτρας του SiO_2	75
4.3	Αναπαράσταση ενός μονοδιάστατου κβαντικού νήματος (quantum	
	wire) με τις δεξαμενές ηλεκτρονίων μ_L και μ_R	76
4.4	Σκεδαζόμενη (a) και βαλλιστική (b) μεταφορά ηλεκτρονίων σε μο-	
	νοδιάστατα σύρματα. Όπου λ είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή των	
	ηλεκτρονίων και λ_F είναι το μήκος κύματος ${ m Fermi.}$	81
4.5	(a) Χαρακτηριστικές $I-V$ για 10, 15 και 40 nm πάχη και (b) αντι-	
	στάσεις των HRS και LRS συναρτήσει του πάχους	83
4.6	Δ ιαδικασία μεταφοράς του MoS_2 από το υπόστρωμα σύνθεσης στο	
	υπόστρωμα επιλογής	85
4.7	Μετατόπιση Raman για 1 στρώμα (πράσινο), για πολλά στρώματα	
	(κόκκινο) και για ένα στρώμα με ατέλειες (κόκκινο)	86
4.8	Ανάλυση XPS του MoS_2	87
4.9	(a) Διατομή TEM (XTEM) της συνολικής διάταξης κατά μήκος	
	του άξονα ζώνης [110] του $Si,~(b)$ διατομή $TEM~(XTEM)$ κατά	
	μήχος του άξονα [110] ζώνης του $Si,\ (c)\ XTEM$ κατά μήχος του	
	[110] ζώνης Si και (d) $HRTEM$ (HighResolutionTEM) από τα	
	στρώματα MoS2	90
4.10	(a) Bright field STEM, (b) High angle annular dark field (HAADF)	
	και (c) High resolution HAADF του MoS_2 που απεικονίζει το σύνολο	
	των στρωμάτων	91
4.11	Energy Dispersive X-ray (EDX) ανάλυση των στοιχείων της διάταξης.	92
4.12	Κατανομή της HRS και LRS με βάση το εμβαδό των ηλεκτροδίων.	95
4.13	aΧαρακτηριστική $I-V$ για το δεί γμα αναφοράς (κόκκινο) και (b)	
	αντίστοιχα για το δείγμα με ενσωματωμένο MoS_2 (μπλε) για I_{CC}	
	$10^{-8} \ \mu$ A	95

4.14 a Χαρακτηριστική $I-V$ και $(b)\ CDF$ του δεί γματος αναφοράς, (c)	
χαρακτηριστική $I-V$ και $(d)\;CDF$ του δείγματος με ενσωματομένο	
MoS_2	96
4.15 Τα (a) και (b) απεικονίζουν τις κβαντικές αγωγιμότητες σε συνάρ-	
τηση με την τάση για το δείγμα αναφοράς και με MoS_2 αντίστοιχα	
και c φαίνονται οι κβαντικές καταστάσεις της αγωγιμότητας μετά απο	
500 χύχλους	99
4.16 $(a),(b)\;t_{SET}$ жа н t_{RESET} ү іа то бе і́үµа аvафора́ с жан $(c),(d)$ ү іа то	
δείγμα με το ενσωματωμένο MoS_2 αντίστοιχα	101
4.17 (a) ха ц (b) endurance ха ı retention у ıа то бе і́уµа а νафор а́ ς ха ι а-	
ντίστοιχα (c) και (d) για το δείγμα με MoS_2	103
4.18 Endurance και retention για διάφορα κελιά μνήμης	103
4.19 Αυξανόμενη ακολουθία παλμών και ρεύμα σε συνάρτηση με τον χρόν	o.105
$4.20~(a)$ אמו (b) א β מידואל ג $)$ מישיוואל דר אנג איז	
δείγμα αναφοράς και MoS_2 αντίστοιχα	105
4.21 Retention για τις κβαντικές στάθμες της αγωγιμότητας του δείγματος	
$\mu \epsilon MoS_2. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $	106
4.22~(a),~(b),~(c),~(d) буднатіх н́ аvалара́ атаор т ту с сvіалтіх н́с ενίσχυ-	
σης και κατάθλιψης σε επίπεδο διάταξης, (e) ακολουθία παλμών με	
θετικό και αρνητικό πλάτος, (f) και (g) ενίσχυση και κατάθλιψη των	
δειγμάτων αναφοράς και με ενσωματωμένο MoS_2 αντίστοιχα	109
4.23 Ψηφία βάσης δεδομένων MNIST (a), Reservoir Computing σε ε-	
πίπεδο πτητικών μνημών (b), διασταυρούμενη συστοιχία μη πτητικών	
μνημών (c)	110
$4.24~~\Psi$ ηφίο $MNIST~52.19~\%$ αχρίβεια αναγνώρισης στο δείγμα αναφοράς	
(a) хаі 84.6 % ото беі́үµа µе MoS_2 (b)	110

2	4.25	(a) διάταξη $CBRAM$ με στρώματα MoS_2 πάνω από το στρώμα του	
		SiO_2 και (b) η διάταξη με το MoS_2 κάτω από το στρώμα SiO_2	113
Z	4.26	Χαραχτηριστικές $I-V,\;(a)$ για το MoS_2 τοποθετημένο άνω του	
		στρώματος οξειδίου (μπλε), εκατέρωθεν του οξειδίου (κόκκινο) και	
		δείγμα αναφοράς (μαύρο) για 0.5 $V,(b)$ αντίστοιχα για 1 $V.$	114
2	4.27	(a) Συνολική κάλυψη επιφάνειας από 15 διαφορετικές περιοχές του	
		δείγματος με ενσωματωμένο MoS_2 και (b) ο αριθμός των στρωμάτων	
		και το ποσοστό κάλυψής τους	118
ļ	5.1	Επίπεδη αρχιτεκτονική $CBRAM$ με το MoS_2 ως διηλεκτρικό	132
ļ	5.2	Επίπεδη διάταξη $CBRAM$ με MoS_2 ως διηλεκτρικό με διάκενο 80	
		μm μεταξύ των ηλεκτροδίων	133
ļ	5.3	Χαρακτηριστικές $I-V$ της διάταξης $CBRAM$ στο επίπεδο για 5 και	
		10 <i>V</i>	134
ļ	5.4	Διαδικασία επίστρωσης των ρητινών για ηλεκτρονική λιθογραφία κα-	
		arthetaώς και η τελική μορφή του ηλεκτροδίου μετά την αφαίρεσή της	135
ļ	5.5	Ειχόνες SEM από τα βήματα χατασχευής χαι εγχάραξης την διάταξης	
		μνήμης στο επίπεδο	138

Περιεχόμενα

1	Εισ	αγωγή	ń	3
	1.1	Επιστή	ήμη της Νανοτεχνολογίας και Εφαρμογές	3
	1.2	Μέθοδ	δοι Ανάπτυξης Νανοδιατάξεων	6
		1.2.1	Φυσική Εναπόθεση Ατμών (Physical Vapor Deposition-PVD)	6
		1.2.2	Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition-CVD)	7
		1.2.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία	10
		1.2.4	Τεχνικές λιθογραφίας	14
2	Τεγ	ινολογ	rίες Διατάξεων Μνημών	25
	2.1	Εισαγα	ωγή	25
	2.2	Dynan	nic Random Access Memory (DRAM) και FLASH μνήμες .	26
	2.3	3 Φαινομενολογία Μη Πτητικών Μνημών		
		2.3.1	Μνήμες Αλλαγής Φάσης - Phase Change Memories - PCM	28
		2.3.2	Σιδηροηλεκτρικές Μνήμες - Ferroelectric Random Access	
			Memory - FeRAM	29
		2.3.3	Μνήμες Μεταφοράς Ροπής Spin - Spin Torque Transfer Ran-	
			dom Access Memory - STTRAM	31
		2.3.4	Διατάξεις Μνημών Μεταβλητής Αντίστασης - Resistive Ran-	
			dom Access Memory - ReRAM	33

3	Νευρομορφική Μηχανική			51	
3.1 Εισαγωγή				51	
	3.2	Δ оµіх	α Στοιχεία και Φυσικοί Μηχανισμοί της Νευροεπιστήμης	52	
		3.2.1	Νευρώνας	52	
		3.2.2	Βιολογική Σύναψη	53	
	3.3	Δυναξ	ιικά Δράσης και Ηρεμίας	56	
	3.4	Συναπ	ττική Πλαστικότητα Hebbian	59	
		3.4.1	Paired Pulsed Facilitation (PPF) and Paired Pulsed Depres-		
			sion (PPD)	59	
		3.4.2	Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα - Artificial Neural Networks -		
			ANNs	60	
	3.5	Memr	istor - Η Τεχνητή Σύναψη	63	
4	VQ.				
4	1 Κβαντική Αγωγιμότητα και Βελτιστοποίηση της Μεταβλη-				
	τότητας Μνήμης Αγώγιμης Γέφυρας Ενσωματώνοντας Στρώμο				
	τα.	MoS ₂ 8	εντος Μητρας SiO_2	70	
	4.1	Εισαγ	ωγη	70	
4.2 Κβάντο της Αγωγιμότητας		το της Αγωγιμότητας	76		
	4.3	Πειρα	ματική Διαδικασία	82	
		4.3.1	Κατασκευή της Διάταξης Μνήμης	82	
		4.3.2	Χαρακτηρισμός των Υλικών	85	
	4.4	Ηλεκτ	ερικός Χαρακτηρισμός	93	
		4.4.1	Μετρήσεις DC	93	
4.5 Παλμικές Μετρήσεις		κές Μετρήσεις	100		
		4.5.1	Endurance and Retention		
		4.5.2		102	
		1.0.2	Παλμικές Μετρήσεις Κβαντικής Αγωγιμότητας	102 104	
		4.5.3	Παλμικές Μετρήσεις Κβαντικής Αγωγιμότητας Συναπτικές Ιδιότητες	 102 104 106 	

		4.5.5	Συμπεράσματα	115
5	Δ ιό	ιταξη	$CBRAM$ Епі́пебης Архітенточін'я μе то MoS_2 ω	ος
	Δ ir	λεχτρ	οιχό	130
	5.1	Εισαγ	ωγή	130
	5.2	Κατασ	σκευή Διάταξης Μνήμης στο Επίπεδο	132
		5.2.1	Κατασκευή διάταξης CBRAM με λιθογραφία δέσμης ηλε-	
			χτρονίων	134
6	Συμ	ιπερά	σματα και Μελλοντικές Προοπτικές	142
Δ	ημοσ	σιεύσε	:14	146

Πρόλογος

Στην παρούσα μελέτη ο στόχος είναι η ανάπτυξη διατάξεων μνημών αγώγιμης γέφυρας (Conductive Bridge Random Access Memory) με ενσωμάτωση στρωμάτων διθειούχου μολυβδαινίου (MoS_2) εντός της διάταξης. Η παρουσία του δισδιάστατου υλιχού εντός μήτρας διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) εμφάνισε βελτιωμένη μεταβλητότητα (variability) μετά από πολλούς χύχλους αντοχής (endurance) χαθώς και βελτιωμένη συμπεριφορά αποθήχευσης της πληροφορίας παρουσιάζοντας χβαντισμένη αγωγμότητα με υψηλό βαθμό επαναληψιμότητας. Επίσης, η διάταξη παρουσίασε εξαιρετιχές συναπτιχές ιδιότητες που την χαθιστούν υποψήφια ως χομμάτι ενός ευρύτερου νευρομορφιχού τεχνητού διχτύου διαπλεχόμενων συστοιχιών. Στη συνέχεια μελετήθηχαν διατάξεις μνημών στο επίπεδο με το MoS_2 ως διηλεχτριχό υλιχό.

Η δομή της διατριβής που ακολουθεί διαχωρίζεται στις εξής ενότητες:

Στο πρώτο χεφάλαιο που είναι και το εισαγωγικό γίνεται μια σύντομη ιστορική αναδρομή στον κλάδο της νανοτεχνολογίας και την ενοποίησή του με άλλα επιστημονικά πεδία και στη συνέχεια αναφέρονται όλες οι μέθοδοι και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την υλοποίηση των διατάξεων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται οι ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες μνημών και οι τεχνολογίες τους συμπεριλαμβανωμένων και αυτών που είναι υπό έρευνα.

Στο τρίτο χεφάλαιο εισάγονται βασιχές βιολογιχές συνιστώσες όπως του νευρώνα και της σύναψης συνοδευόμενες από τις βασιχές αρχές λειτουργίας τους και ο παραλληλισμός των φυσιχών μηχανισμών τους με τις μιχροηλεκτρονιχές και νανοηλεκτρονιχές διατάξεις.

Το τέταρτο κεφάλαιο περιγράφει με λεπτομέρεια την υλοποίηση διάταξης CBRAM με ενσωματωμένο MoS₂, καθώς και τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό της με επέκταση των συναπτικών χαρακτηριστικών που εμφανίζει.

Το πέμπτο κεφάλαιο αφορά την κατασκευή και μελέτη διατάξεων μνημών στο

επίπεδο με ενεργό υλικό το μονστρωματικό MoS_2 .

Στο έκτο κεφάλαιο αναφέρονται τα συμπεράσματα της μελέτης με επιπλέον μελλοντικούς σχεδιασμούς και προοπτικές.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Επιστήμη της Νανοτεχνολογίας και Εφαρμογές

Η νανοτεχνολογία σήμερα είναι ένας ταχύτατα αναπτυσσόμενος κλάδος της φυσικής με στόχο την σχεδιάση και παραγωγή καινοτόμων και μη, ηλεκτρονικών διατάξεων σε νανοκλίμακα. Επιπλέον, σε συνδυασμό με την νανοτεχνολογία, η βιολογία, η χημεία και η φυσική αποτελούν πλέον αναπόσπαστο κομμάτι από την έρευνα τόσο σε θεωρητικό επίπεδο όσο και σε επίπεδο τεχνολογικών εφαρμογών (Σχήμα 1.1) [1–5](Σχήμα 1.1). Οι κύριες εφαρμογές της αφορούν την τεχνολογία ημιαγώγιμων υλικών και διατάξεων και συγκεκριμένα διατάξεις τρανζίστορ, μνημών και αισθητήρων.

Η εφεύρεση του πρώτου τρανζίστορ το 1947 από τους William Shockley, John Bardeen, and Walter Brattain έθεσε τα θεμέλια της ηλεκτρονικής εποχής του οποίου το αντίκτυπο αντανακλάται και σήμερα στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών συσκευών με τις πιο σημαντικές αυτές των υπολογιστών και των κινητών τηλεφώνων [6,7]. Αποτελεί βασική συνιστώσα καθώς ο σκοπός του είναι επί της ουσίας ο έλεγχος της ροής του ρεύματος στην εκάστοτε συσκευή ή διάταξη [8]. Ωστόσο, η αέναη παραγωγή πληροφορίας και κατά συνέπεια η αύξηση της πολυπλοκότητας, θέτει συνεχώς νέα όρια στην κλίμακα μεγέθους με την εφαρμογή της νανοτεχνολογίας να αποτελεί επιτακτική ανάγκη για την κατασκευή μικρότερων και αποτελεσματικότερων τρανζίστορ. Αυτό είναι προφανές από τον νόμο του Moore, εκ του συνιδρυτή της Intel, Gordon Moore, ο οποίος προβλέπει ότι ο αριθμός των τρανζίστορ μιας ηλεκτρονικής διάταξης διπλασιάζεται περίπου κάθε δυο χρόνια [9,10].

Σήμερα, οι βασικές τεχνολογίες που βρίσκονται σε εξέλιξη είναι αυτές των μνημών και των αισθητήρων [11]. Οι μνήμες, εδώ και δεκαετίες, αποτελούν βασικό κομμάτι των ηλεκτρονικών υπολογιστών και το κινητών όπου είναι υπεύθυνες για την αποθήκευση και την διαχείρηση του τεράστιου όγκου πληροφοριών ο οποίος συνεχώς αυξάνεται [12, 13]. Με αυτό το δεδομένο, η ανάγκη για τεχνολογίες μικρότερου μεγέθους, χαμηλότερης κατανάλωσης ισχύος και μεγαλύτερης χωρητικότητας είναι επιτακτική [14–16]. Για τον λόγο αυτό, η έρευνα σήμερα επικεντρώνεται σε διατάξεις μνημών δύο ακροδεκτών εκμεταλλευόμενη τις ημιαγωγικές ιδιότητες διηλεκτρικών υλικών με σκοπό την βελτιστοποίηση τους και την εισαγωγή τους στον εμπορικό κλάδο [17].

Την τελευταία δεχαετία έχει επίσης δωθεί έμφαση στην τεχνολογία των δισδιάστατων υλικών (2D materials) όπως το γραφένιο και τα μεταβατικά μέταλλα διχαλκογονίδια (Transition Metal Dichalcogenides - TMCs) όπως το διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS₂) [18], καθώς και στην ενσωμάτωσή τους σε διατάξεις μνήμης [19]. Έχουν πάχος μερικών νανομέτρων και παρουσιάζουν σημαντικές ηλεκτρονικές, οπτικές και μηχανικές ιδιότητες. Η ενσωμάτωσή τους σε διατάξεις μνημών βελτιώνει την λειτουργία τους σε σύγκριση με τις συμβατικές μνήμες. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τεχνολογία των τρανζίστορ, των αισθητήτρων και άλλων ηλεκτρονικών διατάξεων με στόχο την μεγαλύτερη απόδοση, υψηλότερες ταχύτητες απόκρισης και την μικρή κατανάλωση ενέργειας [20].



Σχήμα 1.1: Η εξέλιξη των επιστημών και η σύγκλιση με την νανοτεχνολογία [21].

Εν κατακλείδι, μέσω της νανοτεχνολογίες οι προοπτικές εξέλιξης της υπάρχουσας τεχνολογίας είναι αξιοσημείωτες καθώς ο έλεγχος, η διαχείρηση και αποθήκευση της πληροφορίας αποτελούν βασικό πυλώνα στην κατασκευή και παραγωγή μικρότερων σε μέγεθος, γρηγορότερων και αποτελεσματικότερων ηλεκτρονικών διατάξεων και συσκευών.

1.2 Μέθοδοι Ανάπτυξης Νανοδιατάξεων

Οι κύριες μέθοδοι κατασκευής νανοηλεκτρονικών διατάξεων διαχωρίζονται στις κατηγορίες top-down και bottom-up. Στις top-down τεχνικές λαμβάνουν χώρα φυσικές και χημικές διεργασίες πάνω σε ένα υπόστρωμα αναφοράς με στόχο την επιλεκτική πρόσθεση ή αφαίρεση υλικού και την σχηματοποίησή του σε μικρότερες δομές. Κάποιες από τις βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι η εναπόθεση υλικών, η λιθογραφία και η χάραξη (etching). Αντίθετα, οι τεχνικές bottom-up, βασίζονται ως επί το πλείστον σε χημικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα η δομή να ξεκινά να χτίζεται από το μοριακό ή το ατομικό επίπεδο της ύλης [22]. Η χημική εναπόθεση ατμών αποτελεί κύριο παράδειγμα αυτής της κατηγορίας. Στη συνέχεια, τεχνικές και μέθοδοι και των δυο κατηγοριών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, περιγράφονται στα επόμενα υποκεφάλαια λεπτομερώς.

1.2.1 Φυσική Εναπόθεση Ατμών (Physical Vapor Deposition-PVD)

Η φυσική εναπόθεση ατμών είναι βασική μέθοδος ανάπτυξης λεπτών υμενίων ποικίλων υλικών πάνω σε ένα υπόστρωμα αναφοράς. Βασικό χαρακτηριστικό του υλικού που εναποθέτεται είναι η αλλαγή φάσης του καθώς ξεκινά απο στερεά, στη συνέχεια σε αέρια και τελικά επιστρέφει στην στερεά καθώς τα άτομα του συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του εκάστοτε υποστρώματος χτίζοντας έτσι το επιθυμητού πάχους λεπτό υμένιο.

1.2.1.1 Ιοντοβολή - Sputtering Technique

Η μέθοδος της ιοντοβολής ανήκει στην κατηγορία των bottom-up τεχνικών και χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων, είτε μετάλλων είτε οξειδίων. Ο- ρίζεται ως η διαδιχασία όπου άτομα ενός υλιχού στόχου αποχολλούνται απο αυτόν εξαιτίας του βομβαρδισμού του υλιχού στόχου από υψηλής ενέργειας ιόντα. Κατ΄ επέχταση, τα αποχολλούμενα άτομα εναποθέτονται σε ένα υπόστρωμα δημιουργώντας ένα λεπτό υμένιο. Πιο συγχεχριμένα, αδρανές αέριο το οποίο βρίσχεται σε θάλαμο υψηλού χενού, ιονίζεται απο εξωτεριχή πηγή τάσης και δημιουργείται πλάσμα. Στη συνέχεια τα υψηλής ενέργειας ιόντα χατευθύνονται προς τον στόχο και σχάπτουν την επιφάνεια του με αποτέλεσμα να απομαχρύνονται άτομα από τον στόχο και να διαχέονται προς χάθε χατεύθυνση συμπεριλαμβανομένου και του υποστρώματος [23].

1.2.1.2 Radio-Frequency (RF) Sputtering Technique

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων που προέρχονται είτε απο μεταλλικούς στόχους είτε απο μονωτικούς όπως στην περίπτωση των οξειδίων. Η τάση που εφαρμόζεται είναι εναλλασσόμενη στο πεδίο των ραδιοσυχνοτήτων. Ο σκοπός του εναλλασσόμενου πεδίου είναι να αποτρέπει την συσσώρευση θετικών φορτίων, προερχόμενα από τα θετικά ιόντα του αδρανούς αερίου στην επιφάνεια του μονωτικού στόχου τα οποία μπορούν να οδηγήσουν στην κατάρρευση του πλάσματος. Σε αυτό το σημείο η θετική συνιστώσα του πεδίου έλκει τα υπάρχοντα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να εξουδετερώνεται η συγκέντρωση θετικών φορτίων στην επιφάνεια του στόχου και κατά συνέπεια να διατηρείται το πλάσμα (Σχήμα 1.2).

1.2.2 Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition-CVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών ανήκει στην κατηγορία των bottom-up τεχνικών. Χρησιμοποιείται για την σύνθεση λεπτών υμενίων με μεγάλη ακρίβεια και έλεγχο



Σχήμα 1.2: Απεικόνιση της τεχνικής RF sputtering εναλλασσόμενου ρεύματος. [24]

όσον αφορά την μορφολογία και τις ιδιότητες της εκάστοτε δομής καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα υλικών, συμπεριλαμβανομένων μετάλλων, οξειδίων και ημιαγωγών σε διαφορετικά υποστρώματα. Η σύνθεση λαμβάνει χώρα σε θάλαμο όπου αναπττύσσονται υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα τα πρόδρομα υλικά (αντιδρώντα) να μεταπίπτουν στην αέρια φάση και στη συνέχεια να υφίστανται σειρά χημικών αντιδράσεων με τελικό αποτέλεσμα την εναπόθεση του υλικού στο υπόστρωμα (Σχήμα 1.3) [25].



Σχήμα 1.3: (a) Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης της χημικής εναπόθεσης ατμών και της (b) διαδικασίας σύνθεσης του υλικού.

[26]

1.2.2.1 Μεταφορά Δισδιάστατων Σωματιδίων - Transfer of 2D Materials

Η μεταφορά των δισδιάστατων υλικών αφορά τον διαχωρισμό του υλικού από το αρχικό υπόστρωμα σύνθεσής του και την μεταφορά του σε υπόστρωμα επιλογής (Σχήμα 1.4). Οι δυο βασικές κατηγορίες υλοποίησης της διαδικασίας είναι μέσω υγρής μεταφοράς (wet transfer) ή μέσω ξηρής μεταφοράς (dry transfer).

Στην περίπτωση του wet transfer, η διαδικασία περιλαμβάνει την χρήση ενός υγρού μέσου, συνήθως πολυμερούς ή ενός υδρόφιλου μέσου όπως PMMA (poly-methylmethacrylate) ή PDMS (poly-dimethylsiloxane).

Αντιθέτως, το dry transfer επιτυγχάνεται χωρίς την ανάμειξη κάποιου υγρού μέσου αλλά με τη χρήση ειδικών αποκολλητικών ταινιών (thermal release tape) με

φυσικό τρόπο (mechanical exfoliation). Αντίστοιχα με το wet transfer, έτσι και σε αυτή την περίπτωση η αποκολλητική ταινία με το δισδιάστατο υλικό μεταφέρεται σε υπόστρωμα επιλογής [27,28]. Η διαδικασία μεταφοράς θα αναλυθεί λεπτομερώς σε επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 1.4: Τυπική διαδικασία μεταφοράς δισδιάστατων υλικών από το υπόστρωμα ανάπτυξης σε υπόστρωμα επιλογής.

1.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Στα παλαιότερα χρόνια η μελέτη του μικρόκοσμου περιοριζόταν από τις δυνατότητες των οπτικών μικροσκοπίων στα οποία οι ικανότητές τους για μεγέθυνση περιοριζόταν από τη χρήση αποκλειστικά του ορατού φωτός για την απόκτηση εικόνας. Ωστόσο, την δεκαετία του 1930 οι Ernst Ruska και Max Knoll έθεσαν τις βάσεις για μια νέα μορφή μικροσκοπίας αξιοποιώντας τη χρήση μιας δέσμης ηλεκτρονίων έναντι του ορατού φωτός με αποτέλεσμα να δημιουργήσουν το πρώτο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, Transmission Electron Microscopy (TEM). Η λειτουργία του βασίζεται σε ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας που έχουν την δυνατότητα να διέρχονται μέσω ενός στόχου με αποτέλεσμα την ανακατασκευή της εικόνας πάνω σε μια φθορίζουσα οθόνη. Το μιχροσκόπιο σάρωσης, Scanning Electron Microscope (SEM) δημιουργήθηκε αργότερα από τους Zworykin (1942), Oatley (1958) και Smith (1956). Ο μηχανισμός λειτουργίας του βασίζεται στη συλλογή δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση με την επιφάνεια ενός στόχου. Η ταυτόχρονη εξέλιξη των μεθόδων ανάλυσης σήματος και ανακατασκευής εικόνας οδήγησε στη δημιουργία ενός συστήματος ηλεκτρονικής μικροσκοπίας απλούστερου συγκριτικά με την πολυπλοκότητα του *TEM* αλλά όχι αντίστοιχης ανάλυσης εικόνας [29, 30]. Ωστόσο, η ανάπτυξη του *SEM* έδωσε το έναυσμα όχι μόνο για την παρατήρηση αλλά και την δυνατότητα εγχάραξης, μέσω της ηλεκτρονικής λιθογραφίας [31].



Σχήμα 1.5: Σχηματική απεικόνιση των βασικών συνιστωσών του SEM.

1.2.3.1 Αλληλεπίδραση των Ηλεκτρονίων με την ύλη

Η βασική αρχή λειτουργίας της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και συνάμα της ηλεκτρονικής λιθογραφίας οφείλεται στην αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τον στόχο. Τα φυσικά φαινόμενα ποικίλλουν όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6. Οι δύο βασικές κατηγοριοποήσεις αλληλεπιδράσεων είναι οι ελαστικές και ανελαστικές σκεδάσεις.

Για ηλεκτρόνια υψηλών ενεργειών (> 10 KeV), ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η ελαστική σκέδαση των ηλεκτρονίων λόγω άπωσης Coulomb από το δυναμικό των πυρήνων του στόχου. Αντιθέτως, κατά την ανελαστική σκέδαση, τα ηλεκτρόνια εναποθέτουν όλη τους την ενέργεια κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα ατομικά φαινόμενα όπως α) το φαινόμενο Auger όπου ένα ηλεκτρόνιο ιονίζεται απο μια εσωτερική στιβάδα ενός ατόμου, β) δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία διαφεύγουν κατά την πρόσπτωση της πρωτογενούς δέσμης έχοντας ενέργεια μερικών eV, γ) τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια λόγω άπωσης από ατομικούς πυρήνες, δ) τις ακτίνες-Χ που προκύπτουν από την συμπλήρωση κενής ενεργειαχής στάθμης από ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας και ε) η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκπέμπεται κατά την επανασύνδεση οπής - ηλεκτρονίου εντός ζώνης Fermi [32,33].



Σχήμα 1.6: Φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τον στόχο.

Οι ανελαστικές σκεδάσεις χαρακτηρίζονται από τον ρυθμό απώλειας την ενέργειάς τους ανά μονάδα μήκους και εκφράζεται από την σχέση Bethe - Bloch [34]:

$$-\frac{dE}{dz} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{4\pi e^4 ZN}{mv^2} \left[ln\left(\frac{mv^2}{2J}\right) - ln(1-\beta^2) - \beta^2\right]$$

όπου N η πυκνότητα των ατόμων του στόχου, v η ταχύτητα του ηλεκτρονίου, Z το ατομικό βάρος, $\beta = v/c$ και J η ελάχιστη ενέργεια ιονισμού του ατόμου. Η παραπάνω σχέση καθορίζει την εμβέλεια του ηλεκτρονίου, δηλαδή την απόσταση που θα διανύσει μέσα στον όγκο του υλικού μέχρι να σταματήσει. Στο σχήμα 1.7 απεικονίζεται η αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτονίων με το υλικό του στόχου.



Σχήμα 1.7: Όγκος αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων με το υλικό του στόχου.

1.2.4 Τεχνικές λιθογραφίας

Η λιθογραφία είναι βασική διαδικασία στο πεδίο της νανοτεχνολογίας όπου χρησιμοποιείται για την εγχάραξη και σχηματοποίηση δομών σε κλίμακα μικρομέτρων έως και νανομέτρων. Περιλαμβάνει την μεταφορά και την απεικόνιση ενός σχεδίου σε ένα υπόστρωμα με την επιλεκτική έκθεση του υποστρώματος σε ακτινοβολία ή σε χημικές ουσίες (ρητίνη).

1.2.4.1 Οπτική Λιθογραφία

Η οπτική λιθογραφία, γνωστή και ως φωτολιθογραφία, είναι ευρέως διαδεδομένη στον τομέα της νανοτεχνολογίας λόγω της απλότητας της διαδικασίας της και του χαμηλού κόστους της.

Η εφαρμογή της περιλαμβάνει την εναπόθεση ενός φωτοευαίσθητου υλιχού (ρη-

τίνη) στην επιφάνεια ενός υποστρώματος και μια μάσκα λιθογραφίας όπου είναι σχεδιασμένη μια επιθυμητή δομή. Στην συνέχεια το υπόστρωμα με την ρητίνη και την μάσκα εκτίθονται στο φως με αποτέλεσμα να προβάλλεται το σχέδιο της δομής της μάσκας στην ρητίνη. Τα σημεία της ρητίνης που ακτινοβολούνται την καθιστούν λιγότερο ή περισσότερο διαλυτή. Αυτό είναι προφανές στο μεταγενέστερο στάδιο της ανάπτυξης των δομών που περιλαμβάνει το εμβάπτισμα της δομής σε διάλυμα εμφάνισης (developer). Βάσει αυτού, η λιθογραφία χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, την αρνητική και την θετική (Σχήμα 1.5). Στην θετική λιθογραφία οι περιοχές που ακτινοβολούνται, απουσιάζουν από την τελική απεικόνιση της δομής σε αντίθεση με την αρνητική λιθογραφία όπου μετά την ακτινοβόληση παραμένουν [35].



Σχήμα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση της φωτολιθογραφίας.

[36]

1.2.4.2 Λιθογραφία Δέσμης Ηλεκτρονίων - Electron Beam Lithography

Η ηλεκτρονική λιθογραφία είναι η εξέλιξη της κλασσικής οπτικής λιθογραφίας της οποίας η λογική βασίζεται στη δυνατότητα έκθεσης ενός φωτοευαίσθητου υλικού στο φως, συγκεκριμένα στην υπεριώδη ακτινοβολία, να αλλάζει τις ιδιότητες του καθώς εκτίθεται σε αυτό. Ωστόσο, εμφανίζονται περιορισμοί που αφορούν την διακριτική ικανότητα και τα όρια της ελάχιστης διάστασης εγχάραξης που μπορεί να επιτευχθεί. Αυτοί προκύπτουν από το μήκος κύματος της υπεριώδους ακτινοβολίας που οδηγεί σε περιθλαστικούς περιορισμούς για διαστάσεις μικρότερες απο 1 μm [37].

Αξιοποιώντας λοιπόν τις ιδιότητες των ηλεκτρονίων και μια διάταξη SEM, δίνεται η δυνατότητα να απαλλαγούμε από τη χρήση των κλασσικών μασκών χρωμίου για την σχηματοποίηση της ρητίνης ενώ ταυτόχρονα διατηρούμε το μικρό μήκος κύματός τους καθώς επιταχύνονται. Με την ικανότητα σάρωσης εικόνας του SEM δίνεται η δυνατότητα άμεσης εγχάραξης πάνω στην ρητίνη εκθέτοντάς της στα επιθυμητά σημεία. Ταυτόχρονα, η αφαίρεση της κλασσικής μάσκας της οπτικής λιθογραφίας απαλλάσσει από ενδεχόμενους περιθλαστικούς περιορισμούς και η ανάλυση εξαρτάται από την εστίαση της δέσμης, τη διασπορά των ηλεκτρονίων στη ρητίνη και την ενέργεια την οποία αποδίδουν σε αυτή.

Γενικά, η λογική της ηλεκτρονικής λιθογραφίας δεν διαφέρει σημαντικά από τη διαδικασία της οπτικής λιθογραφίας. Η ηλεκτρονική δέσμη οδηγείται από ένα αφιερωμένο λογισμικό και οι περιοχές της ρητίνης που εκτέθηκαν είναι ευδιάλυτες στον εμφανιστή (developer) στην περίπτωση της θετικής ρητίνης ενώ ισχύει το αντίθετο για την αρνητική.

Η καθοριστική παράμετρος στην έκθεση μιας δομής είναι η δόση της ακτινοβολίας. Για την ορθή έκθεση της δομής, η ρύθμιση της δόσης είναι απαραίτητη που αυτό συνεπάγεται ότι όταν η δόση είναι πολύ χαμηλή, δεν είναι εφικτή η έκθεση της ρητίνης σε όλο το βάθος της. Αντιθέτως, υπερβολικά υψηλές δόσεις μπορούν να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητη πλευρική έκθεση, καθιστώντας την τελική δομή μεγαλύτερη από την επιθυμητή. Η κατάλληλη δόση κατά βάση εξαρτάται τόσο από τα υλικά της έκθεσης, όπως η ρητίνη, το διάλυμα εμφάνισης και το ρεύμα της δέσμης, όσο και από τη συγκεκριμένη εφαρμογή της λιθογραφίας. Η δόση μετράται με βάση τον αριθμό των προσπίπτοντων ηλεκτρονίων ανά μονάδα μήκους ή επιφάνειας. Η υπολογιστική διαδικασία της δόσης βασίζεται στο ρεύμα της δέσμης και στον χρόνο κατά τον οποίο η δέσμη διατηρείται σε κάθε σημείο. Συνεπώς, για μια δεδομένη περιοχή, η δόση καθορίζεται από το φορτίο που προσπίπτει στη ρητίνη ανά μονάδα επιφάνειας και εκφράζεται ως [38]:

$$D = \frac{Jt_d}{s}$$

όπου J το ρεύμα της δέσμης, t_d ο χρόνος παραμονής της δέσμης και s το μήκος βήματος (step size).

Η βασική συνιστώσα για τη μεταφορά δομών σε ένα υπόστρωμα είναι η ρητίνη που είναι ευαίσθητη στην ακτινοβολία στην οποία γίνεται η έκθεση. Οι βασικές απαιτήσεις που πρέπει να πληρούνται από μια ρητίνη έτσι ώστε να είναι κατάλληλη για ηλεκτρονική λιθογραφία είναι η ομοιομορφία επίστρωσης, η υψηλή ευαισθησία και διακριτική ικανότητα, η πρόσφυση με το εκάστοτε υπόστρωμα, η ανθεκτικότητα και θερμική σταθερότητα.

Η πιο μελετημένη και χρησιμοποιούμενη ρητίνη για ηλεκτρονική λιθογραφία είναι το poly-methyl-methacrylate ή *PMMA* η οποία είναι κατά βάση θετική ρητίνη ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως αρνητική σε ενέργειες ηλεκτρονίων άνω των 100 keV [39,40].


Σχήμα 1.9: Αναπαράσταση ηλεκτρονικής λιθογραφίας με ρητίνη και την διαδικασία εμφάνισης, επιμετάλλωσης και lift-off.

[41]

Βιβλιογραφία

- Saeid Kargozar and Masoud Mozafari. nanotechnology and nanomedicine: Start small, think big. *Materials Today: Proceedings*, 5(7, Part 3):15492– 15500, 2018. INN International Conference/Workshop on "Nanotechnology and Nanomedicine" (NTNM2017), 2-3 May 2017.
- [2] Abid Haleem, Mohd Javaid, Ravi Pratap Singh, Shanay Rab, and Rajiv Suman. applications of nanotechnology in medical field: a brief review. *Global Health Journal*, 2023.
- [3] Parshant Kumar Sharma, Shraddha Dorlikar, Pooja Rawat, Vidhu Malik, Nishant Vats, Manu Sharma, Jong Soo Rhyee, and Ajeet Kumar Kaushik. nanotechnology and its application: a review. In Kamil Reza Khondakar and Ajeet Kumar Kaushik, editors, *Nanotechnology in Cancer Management*, pages 1–33. Elsevier, 2021.
- [4] Erica Del Grosso, Elisa Franco, Leonard J. Prins, and Francesco Ricci. Dissipative dna nanotechnology. *Nature Chemistry*, 14:600–613, 6 2022.
- [5] Noor Hidayah Mohd Yunus, Arifahtun Najwa Mohd Rafi, Nur Amirah Liyana Abdul Hadi, Muzaifah Afrina Mazlan, and Jahariah Sampe. A review of nanotechnology applications in the telecommunication industry. *Journal* of Engineering Technology, 10(1):172–179, 2022.

- [6] M. Tanenbaum, L. B. Valdes, E. Buehler, and N. B. Hannay. Silicon n-p-n Grown Junction Transistors. *Journal of Applied Physics*, 26(6):686–692, 05 2004.
- [7] M.H. White, Yang Yang, Ansha Purwar, and M.L. French. A low voltage sonos nonvolatile semiconductor memory technology. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A*, 20(2):190– 195, 1997.
- [8] Aaron D. Franklin, Mark C. Hersam, and H.-S. Philip Wong. Carbon nanotube transistors: Making electronics from molecules. *Science*, 378:726–732, 11 2022.
- [9] Ross L. Manley, Elisa Alonso, and Nedal T. Nassar. Examining industry vulnerability: A focus on mineral commodities used in the automotive and electronics industries. *Resources Policy*, 78(C), 2022.
- [10] E. Mollick. Establishing moore's law. IEEE Annals of the History of Computing, 28(3):62–75, 2006.
- [11] Taha Basheer Taha, Azeez Abdullah Barzinjy, Faiq Hama Seaeed Hussain, and Togzhan Nurtayeva. Nanotechnology and computer science: Trends and advances. Memories - Materials, Devices, Circuits and Systems, 2:100011, 2022.
- [12] R.G. Arns. The other transistor: early history of the metal-oxide semiconductor field-effect transistor. *Engineering Science and Education Journal*, 7:233–240, 10 1998.
- [13] Lingjie Guo, Effendi Leobandung, and Stephen Y. Chou. A silicon singleelectron transistor memory operating at room temperature. *Science*, 275:649– 651, 1 1997.

- [14] Robert W Keyes. Physical limits of silicon transistors and circuits. Reports on Progress in Physics, 68(12):2701, sep 2005.
- [15] Mark S. Lundstrom and Muhammad A. Alam. Moore's law: The journey ahead. Science, 378:722–723, 11 2022.
- [16] A.B. Kelleher. Celebrating 75 years of the transistor a look at the evolution of moore's law innovation. In 2022 International Electron Devices Meeting (IEDM), pages 1.1.1–1.1.5. IEEE, 12 2022.
- [17] Hong Lian, Xiaozhe Cheng, Haotian Hao, Jinba Han, Mei-Tung Lau, Zikang Li, Zhi Zhou, Qingchen Dong, and Wai-Yeung Wong. Metal-containing organic compounds for memory and data storage applications. *Chemical Society Reviews*, 51:1926–1982, 2022.
- [18] Dhanasekaran Vikraman, Sajjad Hussain, K. Karuppasamy, A. Kathalingam, Eun-Bee Jo, Anandhavelu Sanmugam, Jongwan Jung, and Hyun-Seok Kim. Engineering the active sites tuned mos2 nanoarray structures by transition metal doping for hydrogen evolution and supercapacitor applications. *Journal* of Alloys and Compounds, 893:162271, 2022.
- [19] Fei Xue, Chenhui Zhang, Yinchang Ma, Yan Wen, Xin He, Bin Yu, and Xixiang Zhang. Integrated memory devices based on 2d materials. Advanced Materials, 34:2201880, 12 2022.
- [20] Shuiyuan Wang, Xiaoxian Liu, and Peng Zhou. The road for 2d semiconductors in the silicon age. Advanced Materials, 34:2106886, 12 2022.
- [21] Samer Bayda, Muhammad Adeel, Tiziano Tuccinardi, Marco Cordani, and Flavio Rizzolio. the history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine. *Molecules*, 25, 2019.

- [22] Namra Abid, Aqib Muhammad Khan, Sara Shujait, Kainat Chaudhary, Muhammad Ikram, Muhammad Imran, Junaid Haider, Maaz Khan, Qasim Khan, and Muhammad Maqbool. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. Advances in Colloid and Interface Science, 300:102597, 2022.
- [23] Dida Georgiana Constantin, Mihai Apreutesei, Roxana Arvinte, Adnana Marin, Oana Cella Andrei, and Daniel Munteanu. Magnetron sputtering technique used for coatings deposition; technologies and applications. In 7th International Conference on Materials Science and Engineering, volume 12, pages 29–33, 2011.
- [24] Binbin Xin. Synthesis of nanoporous Ca3Co4O9 thin films for flexible thermoelectrics. PhD thesis, Linköping University Electronic Press, 2020.
- [25] Luca Seravalli and Matteo Bosi. A review on chemical vapour deposition of two-dimensional mos2 flakes. *Materials*, 14:7590, 12 2021.
- [26] HF Liu, Swee Liang Wong, and DZ Chi. Cvd growth of mos2-based twodimensional materials. *Chemical Vapor Deposition*, 21(10-11-12):241-259, 2015.
- [27] Thomas F Schranghamer, Madan Sharma, Rajendra Singh, and Saptarshi Das. Review and comparison of layer transfer methods for two-dimensional materials for emerging applications. *Chemical Society Reviews*, 50(19):11032– 11054, 2021.
- [28] Min Yi and Zhigang Shen. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. Journal of Materials Chemistry A, 3(22):11700– 11715, 2015.

- [29] Hsiao-Huang Chang, Ching-Li Cheng, Pei-Jung Huang, and Shan-Yang Lin. Application of scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: Fe-sem, esem-eds, and eds mapping for studying the characteristics of topographical microstructure and elemental mapping of human cardiac calcified deposition. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 406:359–366, 2014.
- [30] Agnes Bogner, P-H Jouneau, Gilbert Thollet, D Basset, and Catherine Gauthier. A history of scanning electron microscopy developments: Towards "wet-stem" imaging. *Micron*, 38(4):390–401, 2007.
- [31] CW Oatley, D McMullan, and KCA Smith. The development of the scanning electron microscope. Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 1985.
- [32] Beverley J Inkson. Scanning electron microscopy (sem) and transmission electron microscopy (tem) for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, pages 17–43. Elsevier, 2016.
- [33] Karen D Vernon-Parry. Scanning electron microscopy: an introduction. III-Vs review, 13(4):40–44, 2000.
- [34] P Sigmund. Particle penetration and radiation effects, vol. 151 of springer series in solid-state sciences, 2006.
- [35] Elif Akcalt, Kazunori Nemoto, and Reha Uzsoy. Cycle-time improvements for photolithography process in semiconductor manufacturing. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 14(1):48–56, 2001.
- [36] I Tiginyanu, V Ursaki, and V Popa. Nanocoatings and ultra-thin films, 2011.
- [37] Burn J Lin. The ending of optical lithography and the prospects of its successors. *Microelectronic engineering*, 83(4-9):604–613, 2006.

- [38] Jennifer E Taylor, Angel Romo-Uribe, and Matthew R Libera. Spatially resolved electron diffraction and the determination of orientational order parameters in thermotropic liquid crystalline polymer. *Polymer*, 43(5):1641– 1648, 2002.
- [39] Shazia Yasin, DG Hasko, and H Ahmed. Comparison of mibk/ipa and water/ipa as pmma developers for electron beam nanolithography. *Microelectronic engineering*, 61:745–753, 2002.
- [40] M Hatzakis. Pmma copolymers as high sensitivity electron resists. Journal of Vacuum Science and Technology, 16(6):1984–1988, 1979.
- [41] Wisconsin Centers for Nanoscale Technology. Electron beam lithography. https://wcnt.wisc.edu/nanofabrication/ electron-beam-lithography/. Accessed: July 16, 2023.

Κεφάλαιο 2

Τεχνολογίες Διατάξεων Μνημών

2.1 Εισαγωγή

Στην βιομηχανία των ημιαγωγών, οι μνήμες αποτελούν βασικό στοιχείο καθώς είναι υπεύθυνες για την διαχείρηση και την αποθήκευση του όγκου της πληροφορίας σε όλα τα υπολογιστικά συστήματα. Βασίζονται στην τεχνολογία CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) και διαχωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες, τις πτητικές (VM - Volatile Memories) και τις μη πτητικές (NVM - Non Volatile Memories) [1–3]. Η ειδοποιός διαφορά μεταξύ τους είναι ότι οι πτητικές μνήμες αποθηκεύουν δεδομένα προσωρινά και απαιτούν συνεχή τροφοδοσία για τη διατήρηση πληροφοριών ενώ οι μη πτητικές έχουν την δυνατότητα να αποθηκεύουν την πληροφορία χωρίς την ύπαρξη τροφοδοσίας [4,5]. Δύο βασικοί τύποι μνημών που χρησιμοποιούνται στην ήδη υπάρχουσα τεχνολογία είναι οι μνήμες DRAM - Dynamic Random Access Memory, όπου είναι οι κλασσικές υπολογιστικές μνήμες RAM και ανήκουν στην κατηγορία των πτητικών, και οι FLASH μνήμες που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση πληροφορίας τις οποίες συναντάμε σε μορφή σκληρών δίσκων αποθήκευσης ή USB αποθηκευτικών μονάδων.

2.2 Dynamic Random Access Memory (DRAM) και FLASH μνήμες

Η DRAM είναι μια τυπική διάταξη πτητικής μνήμης που ο μηχανισμός λειτουργίας της βασίζεται στην ύπαρξη ενός πυκνωτή. Πιο συγκεκριμένα, ένα στοιχείο DRAM αποτελείται από ένα τρανζίστορ και έναν πυκνωτή συνδεδεμένα σε σειρά [6]. Το τρανζίστορ λειτουργεί ως διακόπτης, ελέγχοντας τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος προς τον πυκνωτή. Όταν το τρανζίστορ είναι ενεργοποιημένο επιτρέπει στον πυκνωτή να φορτιστεί ή να αποφορτιστεί, αντιπροσωπεύοντας τις λογικές καταστάσεις 1΄ ή Ο΄ αντίστοιχα όπου συναντούμε στην ψηφιακή ηλεκτρονική. Το γεγονός ότι ο όγκος και ο χρόνος διατήρησης του φορτίου του πυκνωτή είναι πεπερασμένα (~ 0.2 μ s), καθιστούν την μνήμη ασταθή. Ο μηχανισμός αντιμετώπισης αυτού του μειονεκτήματος ξεπερνάται με περιοδικούς κύκλους ανάγνωσης (read) και εγγραφής (write) των δεδομένων σε κάθε κελί ανανεώνοντας τη φόρτιση του πυκνωτή με σκοπό την διατήρηση των δεδομένων. Με άλλα λόγια μια τυπική DRAM μνήμη απαιτεί συνεχή τροφοδοσία έτσι ώστε να αποφευχθεί η απώλεια της πληροφορίας [7,8].

Οι μνήμες FLASH ανήχουν στην χατηγορία των μη πτητιχών μνημών και σε αντίθεση με τις μνήμες DRAM, μπορούν να αποθηχεύουν δεδομένα χωρίς να υπάρχει τροφοδοσία. Τα βασιχά δομιχά στοιχείά αυτών των μνημών βασίζονται στην τεχνολογία των τρανζίστορ MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) αιωρούμενης πύλης και αποτελούνται από δομιχά υλιχά τύπου n-p-n ή p-n-p. Η διάταξή τους αποτελείται από δυο πύλες, την αιωρούμενη πύλη (floating gate) και την πύλη ελέγχου (control gate) οι οποίες διαχωρίζονται μεταξύ τους με στρώματα οξειδίου [9,10].

Το κανάλι που βρίσκεται μεταξύ των περιοχών πηγής (source) και αποστράγγισης

(drain) είναι συνήθως μονωτικό υλικό (οξείδιο). Οι περιοχές πηγής και αποστράγγισης είναι κατασκευασμένες από πυρίτιο τύπου n το οποίο συνεπάγεται περίσσεια ηλεκτρονίων στην ατομική δομή του. Ωστόσο, δεν είναι δυνατή η ροή των ηλεκτρονίων μεταξύ των περιοχών λόγω του μονωτικού υλικού που παρεμβάλλεται μεταξύ τους. Εάν όμως εφαρμοστεί θετική τάση μεταξύ των περιοχών, ηλεκτρόνια έλκονται από την περιοχή της πηγής προς την πηγή της αποστράγγισης μερικά από τα οποία παγιδεύονται στο στρώμα του μονωτικού υλικού μέσω ενός φαινομένου σύραγγας που ονομάζεται Fowler-Nordheim και προσκολλούνται στην αιωρούμενη πύλη. Κατά συνέπεια, το συσσωρευμένο αρνητικό φορτίο στην αιωρούμενη πύλη ενεργοποιεί την μνήμη μεταβάλλοντας την τάση κατωφλίου του τρανζίστορ, επιτρέποντάς του να επέλθει στην κατάσταση λογικό '1'. Τα ηλεκτρόνια μένουν παγιδευμένα επ' άπειρον ανεξάρτητα από την ύπαρξη ισχύος. Η απενεργοποίηση της μνήμης επιτυγχάνεται με το να εφαρμοστεί αρνητική τάση στην πηγή και να απομακρυνθούν αυτά από την αιωρούμενη πύλη, επιφέροντας την κατάσταση λογικό '0' [11, 12].



Σχήμα 2.1: Η διάταξη μονάδας DRAM αποτελούμενη από ένα τρανζίστορ και έναν πυκνωτή.

[13]



Σχήμα 2.2: Δομή ενός τυπικού κελιού FLASH μνήμης.

2.3 Φαινομενολογία Μη Πτητικών Μνημών

2.3.1 Μνήμες Αλλαγής Φάσης - Phase Change Memories - PCM

Οι μνήμες αλλαγής φάσης ανήκουν στην κατηγορία των μη πτητικών μνημών. Ο μηχανισμός λειτουργίας τους βασίζεται στην ύπαρξη δυο διαφορετικών φάσεων του διηλεκτρικού υλικού, την κρυσταλλική και την άμορφη όπου σε κάθε περίπτωση αλλάζουν και οι ηλεκτρικές ιδιότητές του [15]. Μια τυπική διάταξη PCM αποτελείται από μία ένωση χαλκογονιδίου και συγκεκριμένα από γερμάνιο-αντιμόνιο-τελλούριο (Ge-Sb-Te) όπου συνήθως αναφέρεται και ως GST [16].

Ο μηχανισμός αγωγιμότητας καθώς και η δυνατότητα αποθήκευσης της πληροφορίας οφείλονται στην μετάβαση φάσης του υλικού. Στην άμορφη κατάσταση, τα άτομα εντός του PCM υλικού διατάσσονται τυχαία οδηγώντας σε υψηλή ηλεκτρική αντίσταση (HRS). Αντίθετα, στην κρυσταλλική κατάσταση, τα άτομα είναι διατεταγμένα με αποτέλεσμα την χαμηλότερη ηλεκτρική αντίσταση (LRS).

Η μετάβαση μεταξύ της άμορφης και της κρυσταλλικής κατάστασης επιτυγχάνεται

^[14]

με την εφαρμογή ενός σύντομου ηλεκτριχού παλμού στη διάταξη. Ο παλμός ανεβάζει τη θερμοχρασία του υλιχού σε ένα επίπεδο όπου υφίσταται μια ταχεία διαδιχασία χρυστάλλωσης ή αμορφοποίησης, ανάλογα με την επιθυμητή αλλαγή κατάστασης. Η αλλαγή από την άμορφη κατάσταση (HRS) στην χρυσταλλιχή (LRS), είναι γνωστή ως μεταγωγή SET. Η ανάστροφη διαδιχασία, δηλαδή από την χρυσταλλιχή στην άμορφη φάση, καλείται ως μεταγωγή RESET (Σχήμα 2.3). Πιο συγχεχριμένα, κατά τη διάρχεια της λειτουργίας εγγραφής (write), ένας παλμός υψηλού ρεύματος (SET pulse) εφαρμόζεται στην διάταξη για να προχαλέσει την μετάβαση από την άμορφη στην χρυσταλλιχή κατάσταση. Η υψηλή πυχνότητα ρεύματος θερμαίνει τοπιχά το υλιχό αναγχάζοντάς το να αναχρυσταλλωθεί και να αναπτύξει χρυσταλλιχές περιοχές. Στην αντίθετη περίπτωση, κατά τη λειτουργία διαγραφής (erase) εφαρμόζεται ένας παλμός χαμηλότερου ρεύματος (RESET pulse) για να μετατρέψει την χρυσταλλική στην άμορφη κατάσταση. Ο παλμός επαναφοράς θερμαίνει το υλικό σε θερμοχρασία κάτω από το σημείο τήξης του αλλά αρχετά υψηλή ώστε να προχαλέσει διαταραχή των ατόμων με αποτέλεσμα την άμορφη δομή [17].

Η διάταξη μνήμης αλλαγής φάσης προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά την ταχύτητα σε σύγκριση με τη μνήμη FLASH, καθιστώντας την μια ελκυστική εναλλακτική για εφαρμογές μνήμης. Έχει μεγαλύτερες ταχύτητες ανάγνωσης και εγγραφής (100ns), επιτρέποντας γρήγορη πρόσβαση και χειρισμό δεδομένων. Ωστόσο, οι προκλήσεις που την καθιστούν ακατάλληλη για τον εμπόριο είναι το υψηλότερο κόστος παραγωγής, το μέγεθος παραγωγής της καθώς και τα υψηλότερα ρεύματα λειτουργίας της [18].

2.3.2 Σιδηροηλεκτρικές Μνήμες - Ferroelectric Random Access Memory - FeRAM

Οι σιδηροηλεκτρικές μνήμες FeRAM είναι μη πτητικές μνήμες που έχουν παρόμοια διάταξη με τις μνήμες DRAM. Αποτελούνται επίσης από ενα τρανζίστορ και



Σχήμα 2.3: Απεικόνιση της PCMμ
νήμης στην κατάσταση HRS και LRS
[19].

έναν πυχνωτή (1T1C) με την βασική διαφορά ότι το διηλεκτρικό υλικό του πυχνωτή είναι σιδηρομαγνητικό υλικό. Παρ΄ όλο την ονομασία του, δεν περιέχει ιόντα σιδήρου αλλά κράματα PZT (Lead Zirconate Titanate) [20].

Οι ιδιότητες ενός σιδηρομαγνητικού υλικού χαρακτηρίζονται από την αυθόρμητη πόλωση των ατόμων κατά την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου. Διαθέτουν κρυσταλλική δομή που επιτρέπει την ευθυγράμμιση των ηλεκτρικών διπόλων ανάλογα με την κατεύθυνση του πεδίου. Η πόλωση μπορεί να εναλλάσσεται μεταξύ δύο σταθερών καταστάσεων, που αντιστοιχούν στις δυαδικές καταστάσεις '0' και '1' στα ψηφιακά ηλεκτρονικά. Κατά την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου, η πληροφορία αποθηκεύεται με βάση τον προσανατολισμό των δίπολων [21].

Οι μνήμες FeRAM παρ΄ όλο που έχουν παρόμοια διάταξη με τις μνήμες DRAM, παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλη μη πτητικότητα και αντοχή. Μπορούν να διατηρήσουν την πληροφορία έως και 10 χρόνια παρουσιάζοντας επίσης μεγάλη αντοχή κύκλων, της τάξεως των 10¹³. Η λειτουργία τους απαιτεί μικρότερη ισχύ από αυτή της DRAM και οι ταχύτητες εγγραφής και ανάγνωσης είναι ταχύτερες. Ωστόσο, ένα βασικό μειονέκτημα είναι οι περιορισμένες δυνατότητες αποθήκευσης όγκου πληροφορίας



που την καθιστά ανεπαρκή για την εμπορική βιομηχανία [21].

Σχήμα 2.4: Δομή φερροηλεκτρικής μ
νήμης με την χαρακτηριστική I-V [22].

2.3.3 Μνήμες Μεταφοράς Ροπής Spin - Spin Torque Transfer Random Access Memory - STTRAM

Μια επιπλέον εφαρμογή των σιδηρομαγνητικών υλικών βρίσκεται στις μνήμες τύπου MRAM (Magnetic Random Access Memory). Ανήκουν και αυτές στην κατηγορία των μη πτητικών μνημών με το βασικό δομικό στοιχείο της διάταξής τους ειναι η ύπαρξη δυο στρωμάτων από σιδηλεκτρικό υλικό που μεταξύ τους παρεμβάλλεται ένα μονωτικό στρώμα οξειδίου. Ο μηχανισμός αγωγιμότητάς τους βασίζεται στην μεταφορά ροπής spin [23]. Στην ουσία δημιουργείται διασταύρωση μαγνητικής σύραγγας (Magnetic Tunnel Junction - MJTs) όπου το ένα στρώμα σιδηρομαγνητικού υλικού έχει σταθερό μαγνητικό προσανατολισμό (pinned layer) σε αντίθεση με το δεύτερο το οποίο παρουσιάζει ελεύθερο προσανατολισμό (free layer). Επίσης, το μονωτικό υλικό επιτρέπει την διέλευση ηλεκτρονίων μέσω φαινομένου σύραγγας (quantum tunneling). Όταν το μαγνητικό πεδίο και στα δυο στρώματα έχει κοινό προσανατολισμό τότε η μνήμη βρίσκεται στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (LRS) ενώ όταν έχει αντιπαράλληλη κατεύθυνση τότε η διάταξη παρουσιάζει την μεγαλύτερη αντίσταση (HRS) [24]. Η μνήμες STTRAM έχουν μεγάλες ταχύτητες εγγραφής και ανάγνωσης, χαμηλή ισχύ λειτουργίας καθώς και μεγάλη αντοχή (> 10¹² κύκλους) σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες μη πτητικών μνημών. Ωστόσο, υπάρχουν προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν όπως το υψηλό κόστος παραγωγής, η διαδικασία ανάγνωσης η οποία είναι αρκετά πολύπλοκη με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα εκτεταμμένη έρευνα [25].



Σχήμα 2.5: Δομή μνήμης μεταφοράς spin , όπου (a) το αντιπαράλληλο σπιν των ατόμων του διηλεκτρικού (HRS) και (b) η κατάσταση παράλληλου spin (LRS).

[26]

2.3.4 Διατάξεις Μνημών Μεταβλητής Αντίστασης - Resistive Random Access Memory - ReRAM

2.3.4.1 Η ανακάλυψη του Memristor

Στο πεδίο των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, μια αξιοσημείωτη ανακάλυψη προέκυψε με τη μορφή ενός τέταρτου θεμελιώδους παθητικού στοιχείου κυκλώματος, του memristor. Επινοήθηκε από τον Δρ. Leon Chua το 1971 με το όνομα να προκύπτει από τις έννοιες memory και resistor. Αντιπροσωπεύει το τέταρτο παθητικό ηλεκτρονικό στοιχείο μαζί με την αντίσταση, τον πυκνωτή και το πηνίο [27].

Για να κατανοηθεί η ουσία των memristors, είναι απαραίτητο να ανατρέξουμε στα καθιερωμένα παθητικά στοιχεία της θεωρίας κυκλωμάτων. Πρώτον, η αντίσταση, που χαρακτηρίζεται από το νόμο του Ohm (V = IR), διέπει τη γραμμική σχέση μεταξύ τάσης (V), ρεύματος (I) και αντίστασης (R). Δεύτερον, ο πυκνωτής, καθοδηγούμενος από τη θεμελιώδη εξίσωση Q = CV, αποθηκεύει ηλεκτρική ενέργεια συσσωρεύοντας φορτίο (Q) στις πλάκες του σε σχέση με την τάση (V) και την χωρητικότητα (C). Τρίτον, το πηνίο, σύμφωνα με το νόμο του Faraday (V = L(dI/dt)), αντιτίθεται στις αλλαγές ροής του ρεύματος και αποθηκεύει ενέργεια σε μαγνητικό πεδίο. Ωστόσο, παρά την αδιαμφισβήτητη συνεισφορά τους στην κατανόηση και το σχεδιασμό των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, αυτά τα τρία κλασικά στοιχεία ήταν ελλειπή στην αποτύπωση του πλήρους φάσματος των συμπεριφορών του κυκλώματος. Δεν είχαν την ικανότητα να επιδείζουν μια μοναδική ιδιότητα η οποία είναι η μνήμη. Αυτός ο περιορισμός οδήγησε στη συνειδητοποίηση ότι ένα στοιχείο με δυνατότητες μνήμης θα μπορούσε να ξεκλειδώσει πρωτόγνωρες δυνατότητες στη θεωρία και την υλοποίηση των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων.

Τα memristors ενσωματώνουν ένα μη πτητικό στοιχείο μνήμης δύο ακροδεκτών που αλλάζει ολοκληρωτικά τον σχεδιασμό του κυκλώματος. Σε αντίθεση με τα

υπόλοιπα στοιχεία, η ηλεκτρική αντίσταση ενός memristor αλλάζει με βάση το ιστορικό της ροής του ρεύματος μέσω αυτού, επιτρέποντάς του να διατηρεί πληροφορίες σχετικά με την προηγούμενη τάση και τις τρέχουσες καταστάσεις. Αυτή η ιδιότητα προσδίδει στο memristor την ικανότητα να μαθαίνει, να αποθηκεύει και να ανακαλεί πληροφορίες, ένα χαρακτηριστικό, που όπως θα αναλύσουμε σε παρακάτω κεφάλαια, μιμείται τη συναπτική συμπεριφορά των βιολογικών νευρώνων και συνάψεων.



Σχήμα 2.6: Τα τέσσερα παθητικά στοιχεία ενός κυκλώματος.

[28]

Η μαθηματική σχέση που περιγράφει την λειτουργία του memristor δίνεται από την σχέση v(t) = M(q(t))i(t). Το v(t) αντιπροσωπεύει την τάση κατά μήκος του, το i(t) υποδηλώνει το ρεύμα που διέρχεται από αυτό και το q(t) αντιπροσωπεύει το φορτίο του. Η συνάρτηση M(q(t)) καταγράφει τη δυναμική εξέλιξη της αντίστασης του memristor ως συνάρτηση της εσωτερικής του κατάστασης. Με βάση αυτό το μαθηματικό πλαίσιο περικλείειται η αλληλεπίδραση μεταξύ τάσης, ρεύματος και

μνήμης μέσα στο memristor [29, 30].

Τα memristors με την ικανότητα να διατηρούν πληροφορίες και να προσαρμόζουν δυναμικά την αντίστασή τους επαναπροσδιορίζουν τα όρια του σχεδιασμού κυκλωμάτων και των τεχνολογιών μνήμης.

2.3.4.2 Τεχνολογία των ReRAM

Η τεχνολογία των ReRAM αποτελεί βασικό θέμα στην υπό έρευνα τεχνολογία των μνημών σήμερα. Στον πυρήνα της εντάσσεται η ιδέα των αγώγιμων νημάτων/δρόμων (Conductive Filament - CF) διαστάσεων νανοκλίμακας που δημιουργούνται και καταστρέφονται μέσα σε ένα υλικό στερεάς κατάστασης. Στα αγώγιμα νήματα οφείλεται η ικανότητα της ReRAM να εναλλάσσεται μεταξύ καταστάσεων χαμηλής και υψηλής αντίστασης, αποθηκεύοντας και ανακτώντας έτσι δεδομένα με εξαιρετική ταχύτητα και αξιοπιστία. Βασικότατο χαρακτηριστικό τους είναι η εξαιρετικά απλή δομή [31, 32]. Αποτελούνται από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια με ένα στρώμα οξειδίου να παρεμβάλλεται μεταξύ τους με αποτέλεσμα την δημιουργία διάταξης δύο ακροδεκτών. Το κύριο πλεονέκτημα αυτών των διατάξεων είναι ότι μπορούν να τοποθετηθούν σε συστοιχεία σταυρωτού πλέγματος με τον κάθε κόμβο να αποτελείται από ένα τέτοιο στοιχείο ελαττώνοντας σημαντικά τον χώρο που καταλαμβάνουν σε σύγκριση με τις υπάρχουσες τεχνολογίες της τωρινής βιομηχανίας (DRAM, FLASH).

Η φαινομενολογία των ReRAM βασίζεται στη δημιουργία αγώγιμων νημάτων που στην ουσία είναι λεπτές ακολουθίες ιόντων μετάλλων ή κενά που διασχίζουν ένα υλικό μονωτικής μήτρας. Υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, αυτά τα νημάτια μπορούν να χειραγωγηθούν για να σχηματιστούν ή να σπάσουν, αλλάζοντας την αντίσταση της κυψελίδας ReRAM. Ο ακριβής έλεγχος και η κατανόηση της δυναμικής του αγώγιμου νήματος είναι ζωτικής σημασίας για την αξιοποίηση του πλήρους δυναμικού της διάταξης. Στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (Low Resistance State - LRS), διαδικασία που ορίζεται ως το SET, τα αγώγιμα νήματα είναι άθικτα, επιτρέποντας μια αγώγιμη διαδρομή μεταξύ των ηλεκτροδίων της διάταξης. Αυτή η κατάσταση αντιστοιχεί σε μια δυαδική τιμή Ί και επιτυγχάνεται με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης που διευκολύνει το σχηματισμό του νήματος.Η LRS παρουσιάζει χαμηλή αντίσταση, οδηγώντας σε υψηλή ροή ρεύματος και αποτελεσματική αποθήκευση δεδομένων. Αντίθετα, η κατάσταση υψηλής αντίστασης (High Resistance State - HRS), το RESET, αντιπροσωπεύει την δυαδική τιμή Ό (Σχήμα 2.7). Σε αυτή την κατάσταση, τα αγώγιμα νημάτια είτε διαλύονται είτε σπάνε, με αποτέλεσμα την υψηλότερη αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η εφαρμογή επίσης κατάλληλης τάσης προκαλεί την ρήξη του νήματος, μεταβαίνοντας την μνήμη στην HRS. Αυτή η διακριτή κατάσταση επιτρέπει την ακριβή διατήρηση δεδομένων και τη μη μεταβλητότητα, καθώς η αντίσταση παραμένει σταθερή κατά την απουσία ισχύος [33].

Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό των διατάξεων ReRAM είναι η μονοπολική (unipolar) και η διπολική συμπεριφορά (bipolar). Η μονοπολική συμπεριφορά αναφέρεται στην περίπτωση όπου το φαινόμενο λαμβάνει χώρα εφαρμόζοντας την ίδια πολικότητα της τάσης τόσο στο SET όσο και στο RESET και με την διπολική συμπεριφορά να περιλαμβάνει εφαρμογή θετικής αλλά και αρνητικής τάσης αντίστοιχα (Σχήμα 2.8) [34]. Σε όλες τις περιπτώσεις, κατά τη διάρκεια του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού, η πρόληψη κατάρρευσης του διηλεκτρικού λόγω τάσης επιτυγχάνεται με την θέσπιση μιας ανώτατης τιμής ρεύματος (Compliance Current - *I_{CC}*).



Σχήμα 2.7: ON και OFF καταστάσεις του memristor.

[35]



Σχήμα 2.8: Καμπύλες I-Vμε unipolar συμπεριφορά της μνήμης (a), και (b) bipolar αντίστοιχα.

[36]

2.3.4.3 Φαινόμενο Μεταβλητής Αντίστασης - Resistive Switching Effect

Το φαινομένο της μεταβλητής αντίστασης βασίζεται εξ΄ ολοκλήρου στην δημιουργία και διάλυση του αγώγιμου νήματος μετά από την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στους δύο ακροδέκτες της διάταξης μνήμης. Ακόμα δεν είναι ξεκάθαρος ο ακριβής μηχανισμός που περιγράφει το φαινόμενο καθώς οι παράμετροι εναλλάσσονται ανάλογα με την φύση των υλικών που αποτελείται.

Πιο συγκεκριμένα, όταν η διάταξη εμπεριέχει αδρανές άνω ηλεκτρόδιο τότε η δημιουργία του αγώγιμου νήματος οφείλεται στην κίνηση των κενών θέσεων οξυγόνου που βρίσκονται μέσα στο οξείδιο. Ο σχηματισμός τους μπορεί να συμβεί μέσω διαφόρων μηχανισμών όπως η θερμική διάχυση (thermal diffusion) και η εμφύτευση ιόντων (ion implantation). Κατά τη διάρκεια αυτών των διεργασιών, τα άτομα οξυγόνου μέσα στο στρώμα του οξειδίου μπορούν να εκτοπιστούν ή να αφαιρεθούν με αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών θέσεων. Στην συνέχεια, υπό την επίδραση ενός εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, οι κενές θέσεις οξυγόνου λειτουργούν ως κινητοί φορείς φορτίου διασχίζοντας το πάχος του οξειδίου και διευκολύνοντας τη δημιουργία του αγώγιμου νήματος που θα ενώσει το άνω με το κάτω ηλεκτρόδιο. Η κίνηση των κενών θέσεων οξυγόνου μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το μέγεθος της τάσης και η παρουσία ατελειών του υλικού κατά την κατασκευή του.

Μια άλλη περίπτωση όπου σε αυτή βασίζεται και η παρούσα διατριβή είναι όταν το άνω ηλεκτρόδιο της διάταξης είναι ηλεκτροχημικά ενεργό. Τα πιο συνήθη υλικά είναι ο άργυρος (Ag) ή ο χαλκός (Cu). Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, προκαλείται διάχυση των ιόντων από το άνω ηλεκτρόδιο μέσω του οξειδίου οδεύοντας προς το κάτω ηλεκτρόδιο. Η διάχυση οφείλεται στον ιονισμό όπου ένα ουδέτερο άτομο χάνει ή κερδίζει ηλεκτρόνια για να σχηματίσει θετικά ή αρνητικά ιόντα. Αυτά με τη σειρά τους ακολουθούν την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια γέφυρα ιόντων που ενώνει το άνω με το κάτω ηλεκτρόδιο. Η σχηματισμένη αγώγιμη γέφυρα αντιπροσωπεύει το αγώγιμο νήμα που οδηγεί την διάταξη από την κατάσταση υψηλής αντίστασης (HRS) στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (LRS). Ο τύπος της διάταξης μνήμης όπου το άνω ηλεκτρόδιο είναι ηλεκτροχημικά ενεργό ονομάζεται μνήμη αγώγιμης γέφυρας (Conductive Bridge Random Access Memory - CBRAM) [37–40]. Φυσικά, εκτός από την διαδικασία ιονισμού που οφείλεται στην εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου για την γέννεση των ιόντων, λαμβάνουν χώρα και αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στις οποίες οφείλεται το ηλεκτρονιακό ρεύμα. Συγκεκριμένα, τα ιόντα του εκάστοτε μεταλλικού ηλεκτροδίου αντιδρούν με τα άτομα του οξυγόνου του οξειδίου και δημιουργούν χημικές που κατά τη διασπασή τους παράγουν ηλεκτρόνια.

Γενικά, σε αρκετές μελέτες έχει δειχθεί ότι η μορφή του αγώγιμου νήματος σχηματίζει κωνοειδή μορφή κατά την διάρκεια της ανάπτυξής του και μπορεί να μελετηθελι με βάση την ενεργό διάμετρο που σχηματίζει. Οι φυσικοί μηχανισμοί που συμβάλλουν στην ανάπτυξη του θεωρητικού μοντέλου έχουν ως κύριες συνιστώσες την διάχυση των ιόντων (ion diffusion), την θερμική διάχυση (thermal diffusion) και την κίνηση των ιόντων σε κατάσταση μη τροφοδοσίας της συνολικής διάταξης (drift). Η διαφορική εξίσωση που περιγράφει το φαινόμενο λαμβάνοντας υπόψη την εγκάρσια αλλά και διαμήκη βαθμίδα θερμοκρασίας δίνεται ως [40–42]:

$$\frac{d\phi}{dt} = \left(\frac{d\phi}{dt}\right)_{drift} + \left(\frac{d\phi}{dt}\right)_{diff} + \left(\frac{d\phi}{dt}\right)_{thermal} = = Ae^{-\frac{E_{drift} - \alpha_{q\psi}}{k_{BT}}} + B\phi^{-1}e^{-\frac{E_{diff}}{k_{BT}}} - C\phi^{-1}S\left(\frac{\partial r}{\partial T} + \frac{\partial T}{\partial z}\right)$$
(2.1)

Οι παράμετροι A, B, C είναι σταθερές, το E_{drift} είναι το ενεργειαχό φράγμα χίνησης των ιόντων (ion hoping), α ο συντελεστής μείωσης του ενεργειαχού φράγματος, Ψ το ηλεχτριχό δυναμιχό, k_B η σταθερά του Boltzmann, E_{diff} το ενεργειαχό φράγμα διάχυσης, T η απόλυτη θερμοχρασία, χαι το S είναι ο συντελεστής του Soret ο οποίος δίνεται από την εξίσωση [40, 43]:

$$S = \frac{E_s}{k_B T^2} \tag{2.2}$$

όπου E_S είναι η κίνηση των ιόντων από τις ψυχρές στις θερμές περιοχές λόγω βαθμίδας θερμοκρασίας.

Η εξίσωση 2.1 λύθηκε ταυτόχρονα ως σύστημα εξισώσεων με την διαφορική εξίσωση του Fourier (2.3) με σκοπό την καταγραφή του ρεύματος καθ' όλη την διάσταση του αγώγιμου νήματος λαμβάνοντας υπόψη το φαινόμενο θέρμανσης Joule τοπικά. Έτσι, καταλήγουμε στην σχέση 2.4:

$$\nabla \cdot \sigma \nabla \psi = 0 \tag{2.3}$$

$$\rho_m C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla_{k_{th}} \cdot \nabla T + \sigma \nabla |\Psi|^2$$
(2.4)

όπου σείναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ρ_m η πυκνότητα μάζας, C_p η ειδική θερμότητα και k_{th} η θερμική αγωγιμότητα.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι για την επίλυση των σχέσεων λήφθηκαν υπόψη ορισμένες συνοριακές συνθήκες. Η πυκνότητα ρεύματος τέθηκε ως μηδενική $(n \cdot J = 0)$, θερμοκρασία δωματίου (T = 300K) και οι τάσεις στο άνω ηλεκτρόδιο ως $\Psi = V_{pulse}$, και στο κάτω ηλεκτρόδιο ως $\Psi = 0V$.

Η συνολική αντίσταση της διάταξης δίνεται για την κατάσταση ON από την σχέση [40,44]:

$$R_t = R_{ON} = \rho_{CF} \frac{1}{\pi r_A r_b}, \phi \ge \phi_{at} \tag{2.5}$$

και για την κατάσταση OFF:

$$R_t = R_{OFF} = \rho_{CF} \frac{l-g}{\pi r_A r(x)} + \rho_{ox} \frac{g}{\pi r_B r(x)}, \phi < \phi_{at}$$
(2.6)

όπου φ_{at} είναι η ενεργός ατομική διάμετρος των ατόμων που αποτελούν το αγώγιμο νήμα, *l* το μήκος του νήματος και *g* η περιοχή όπου η διάμετρος του νήματος είναι μικρότερη από την τιμή του φ_{at}. Η διάμετρος μπορεί να υπολογιστεί από την ατομική πυκνότητα του αντίστοιχου στερεού από την σχέση [40, 45]:

$$\phi_{at} \approx \eta_{at}^{-1/3} \tag{2.7}$$

Οι αντιστάσεις του άνω και κάτω ηλεκτροδίων θεωρούνται αμελητέες διότι η τιμή τους είναι μικρή όπως επίσης και του στρώματος οξειδίου καθώς το διαπερνά το ηλεκτρονιακό ρεύμα διαμέσου του μεταλλικού αγώγιμου νήματος.

Η ειδική αντίσταση (resistivity) του νήματος και του οξειδίου δίνονται από τις σχέσεις [40,46]:

$$\rho_{CF} = \rho_{bulk,m} \left[1 + \frac{3}{4} \frac{\lambda}{\phi} (1-p) \right]$$
(2.8)

$$\rho_{ox} = \frac{\rho_{bulk,ox}}{1 + \gamma E} \tag{2.9}$$

όπου $\rho_{bulk,m}$ και ρ_{ox} είναι οι ειδικές αγωγιμότητες των μεταλλικών ηλεκτροδίων και του οξειδίου αντίστοιχα, λ η μέση ελεύθερη διαδρομή του ηλεκτρονίου, το p είναι παράγοντας που εκφράζει την πιθανότητα ελαστικής σκέδασης στην επιφάνεια του μεταλλικού νήματος, το γ παράγοντας που λαμβάνει υπόψη μη γραμμικά φαινόμενα μεταφοράς όπως φαινόμενα σύραγγας και E το ηλεκτρικό πεδίο. Στην συνέχεια, υποθέτουμε ότι η θερμική αγωγιμότητα έχει γραμμική εξάρτηση από την διάμετρο του αγώγιμου νήματος ϕ και εκφράζεται από την σχέση:

$$k_{th,CF} = m\phi \tag{2.10}$$

με το $k_{th,CF}$ να είναι σταθερό και το m επίσης μια σταθερά που εκφράζει την ικανότητα των ιόντων να διαχέουν θερμότητα.

Συμπερασματικά, η σχέση 2.10 δίνει μια τιμή της ενεργού διαμέτρου του μεταλλικού αγώγιμου νήματος και εξήχθη συνυπολογίζοντας τις παραμέτρους E_{drift} , E_{diff} και S. Με βάση τον παραπάνω μαθηματικό φορμαλισμό μας δίνεται η δυνατότητα να εξάγουμε μια προσεγγιστική σχέση για την διάσταση του αγώγιμου νήματος.



Σχήμα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση του κωνικού CF με μεταβλητές ακτίνες κατά μήκος του με συνολικό μήκος l. Η πάνω ακτίνα συμβολίζεται ως r_A και η κάτω ακτίνα r_B , ενώ η απόσταση μεταξύ της πραγματικής διαμέτρου r(x) και της κάτω ακτίνας ορίζεται ως το μήκος διακένου.

[40]



Σχήμα 2.10: Σχηματική απεικόνιση του φυσικού μηχανισμού ανάπτυξης και κατα-

στροφής του αγώγιμου νήματος κατά την διαδικασία SET και RESET.

[40]

Βιβλιογραφία

- Tiwari Sandip, Farhan Rana, Kevin Chan, Hussein Hanafi, Wei Chan, and Doug Buchanan. volatile and non-volatile memories in silicon with nanocrystal storage. In *Proceedings of International Electron Devices Meeting*, pages 521–524. IEEE, 1995.
- [2] Xinjing Zhou, Joy Arulraj, Andrew Pavlo, and David Cohen. Spitfire: A three-tier buffer manager for volatile and non-volatile memory. In *Proceedings* of the 2021 International Conference on Management of Data, pages 2195– 2207, 2021.
- [3] Giovanni Campardo, Rino Micheloni, David Novosel, et al. VLSI-design of non-volatile memories. Springer, 2005.
- [4] Simone Gerardin and Alessandro Paccagnella. Present and future non-volatile memories for space. *IEEE Transactions on nuclear science*, 57(6):3016–3039, 2010.
- [5] Mengwei Si, Huai-Yu Cheng, Takashi Ando, Guohan Hu, and Peide D Ye. Overview and outlook of emerging non-volatile memories. *MRS Bulletin*, 46(10):946–958, 2021.
- [6] MR Hunt, C Mitchell, CL McCartney, and FD Ho. Mfsfet two-bit 1t1c dram memory design and empirical data. *Electronics Letters*, 52(6):477–479, 2016.

- [7] Amol S. Sankpal and D. J. Pete. Study and analysis of leakage current and leakage power in 1t1c dram at nano scale technology. In 2020 4th International Conference on Electronics, Communication and Aerospace Technology (ICECA), pages 99–104, 2020.
- [8] Amol S Sankpal and DJ Pete. Study and analysis of leakage current and leakage power in 1t1c dram at nano scale technology. In 2020 4th International Conference on Electronics, Communication and Aerospace Technology (ICECA), pages 99–104. IEEE, 2020.
- [9] Roberto Bez, Emilio Camerlenghi, Alberto Modelli, and Angelo Visconti. Introduction to flash memory. Proceedings of the IEEE, 91(4):489–502, 2003.
- [10] Seung Soo Kim, Soo Kyeom Yong, Whayoung Kim, Sukin Kang, Hyeon Woo Park, Kyung Jean Yoon, Dong Sun Sheen, Seho Lee, and Cheol Seong Hwang. Review of semiconductor flash memory devices for material and process issues. Advanced Materials, page 2200659, 2022.
- [11] Joe Brewer and Manzur Gill. Nonvolatile memory technologies with emphasis on flash: a comprehensive guide to understanding and using flash memory devices. John Wiley & Sons, 2011.
- [12] Paulo Cappelletti, Carla Golla, Piero Olivo, and Enrico Zanoni. Flash memories. Springer Science & Business Media, 2013.
- [13] Md Kawser Bepary, Bashir Mohammad Sabquat Bahar Talukder, and Md Tauhidur Rahman. Dram retention behavior with accelerated aging in commercial chips. *Applied Sciences*, 12(9), 2022.
- [14] Jan Peter van Zandwijk and Aya Fukami. Nand flash memory forensic analysis and the growing challenge of bit errors. *IEEE Security & Privacy*, 15:82– 87, 2017.

- [15] H-S Philip Wong, Simone Raoux, SangBum Kim, Jiale Liang, John P Reifenberg, Bipin Rajendran, Mehdi Asheghi, and Kenneth E Goodson. Phase change memory. *Proceedings of the IEEE*, 98(12):2201–2227, 2010.
- [16] Geoffrey W Burr, Matthew J Brightsky, Abu Sebastian, Huai-Yu Cheng, Jau-Yi Wu, Sangbum Kim, Norma E Sosa, Nikolaos Papandreou, Hsiang-Lan Lung, Haralampos Pozidis, et al. Recent progress in phase-change memory technology. *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and* Systems, 6(2):146–162, 2016.
- [17] Andrea Ehrmann, Tomasz Blachowicz, Guido Ehrmann, and Thomas Grethe. Recent developments in phase-change memory. *Applied Research*, page e202200024, 2022.
- [18] Milad Mohseni, Ahmed Alkhayyat, P Balaji Srikaanth, Ali Jawad Alrubaie, Arnold C Alguno, Rey Y Capangpangan, and Bhupesh Kumar Singh. Analyzing characteristics for two-step set operation scheme for improving write time in nanoscale phase-change memory (pcm). Journal of Nanomaterials, 2022.
- [19] Manuel Le Gallo and Abu Sebastian. An overview of phase-change memory device physics. Journal of Physics D: Applied Physics, 53(21):213002, mar 2020.
- [20] Miaocheng Zhang, Qi Qin, Xingyu Chen, Runze Tang, Aoze Han, Suhao Yao, Ronghui Dan, Qiang Wang, Yu Wang, Hong Gu, et al. Towards an universal artificial synapse using mxene-pzt based ferroelectric memristor. *Ceramics International*, 48(11):16263–16272, 2022.
- [21] Jaewook Yoo, Hyeonjun Song, Hongseung Lee, Seongbin Lim, Soyeon Kim, Keun Heo, and Hagyoul Bae. Recent research for hzo-based ferro-

electric memory towards in-memory computing applications. *Electronics*, 12(10):2297, 2023.

- [22] Jagan Meena, Simon Sze, Umesh Chand, and Tseung-Yuen Tseng. Overview of emerging non-volatile memory technologies. *Nanoscale Research Letters*, 9:1–33, 09 2014.
- [23] Daniel C Worledge. Spin-transfer-torque mram: the next revolution in memory. In 2022 IEEE International Memory Workshop (IMW), pages 1–4. IEEE, 2022.
- [24] Seema Kumari and Rekha Yadav. Spin-transfer torque mram with emerging sensing techniques. In *Recent Developments in Electrical and Electronics Engineering: Select Proceedings of ICRDEEE 2022*, pages 15–25. Springer, 2023.
- [25] S Ikegawa, K Nagel, FB Mancoff, SM Alam, M Arora, M DeHerrera, HK Lee, S Mukherjee, G Shimon, JJ Sun, et al. High-speed (400mb/s) and low-ber sttmram technology for industrial applications. In 2022 International Electron Devices Meeting (IEDM), pages 10–4. IEEE, 2022.
- [26] T. Kawahara, K. Ito, R. Takemura, and H. Ohno. Spin-transfer torque ram technology: Review and prospect. *Microelectronics Reliability*, 52(4):613– 627, 2012. Advances in non-volatile memory technology.
- [27] Leon O Chua, Ronald Tetzlaff, and Angela Slavova. Memristor computing systems. Springer, 2022.
- [28] James M Tour and Tao He. Electronics: The fourth element. Nature, 453(7191):42–43, 2008.

- [29] Deneyaz Shaik and Satyajeet Sahoo. Memristor and its modelling: A review. In Proceedings of Fifth International Conference on Inventive Material Science Applications: ICIMA 2022, pages 219–233. Springer, 2022.
- [30] Aliyu Isah and Jean-Marie Bilbault. Review on the basic circuit elements and memristor interpretation: Analysis, technology and applications. Journal of Low Power Electronics and Applications, 12(3):44, 2022.
- [31] Bai Sun, Guangdong Zhou, Tian Yu, Yuanzheng Chen, Feng Yang, and Yong Zhao. Multi-factors-controlled reram devices and their applications. *Journal* of Materials Chemistry C, 2022.
- [32] Dongyan Zhao, Yubo Wang, Jin Shao, Yanning Chen, Zhiwang Guo, Cheng Pan, Guangzhi Dong, Min Zhou, Fengxia Wu, Wenhe Wang, et al. Computein-memory for numerical computations. *Micromachines*, 13(5):731, 2022.
- [33] Gregory Soon How Thien, Mohd Arif Mohd Sarjidan, Noor Azrina Talik, Boon Tong Goh, Boon Kar Yap, Zhicai He, and Kah-Yoong Chan. Electrode dependence in halide perovskite memories: resistive switching behaviours. *Materials Chemistry Frontiers*, 6(21):3125–3142, 2022.
- [34] Furqan Zahoor, Fawnizu Azmadi Hussin, Usman Bature Isyaku, Shagun Gupta, Farooq Ahmad Khanday, Anupam Chattopadhyay, and Haider Abbas. Resistive random access memory: introduction to device mechanism, materials and application to neuromorphic computing. *Discover Nano*, 18(1):36, 2023.
- [35] Baker Mohammad, Maguy Abi Jaoude, Vikas Kumar, Dirar Mohammad Al Homouz, Heba Abu Nahla, Mahmoud Al-Qutayri, and Nicolas Christoforou. State of the art of metal oxide memristor devices. *Nanotechnology Reviews*, 5(3):311–329, 2016.

- [36] Firman Simanjuntak, Debashis Panda, Kung-Hwa Wei, and Tseung-Yuen Tseng. Status and prospects of zno-based resistive switching memory devices. *Nanoscale Research Letters*, 11:368, 08 2016.
- [37] Shimeng Yu and H.-S Philip Wong. Compact modeling of conducting-bridge random-access memory (cbram). *IEEE Transactions on Electron Devices*, 58:1352–1360, 5 2011.
- [38] Ying Zhao, Cong Fang, Xumeng Zhang, Xiaoxin Xu, Tiancheng Gong, Qing Luo, Chengying Chen, Qi Liu, Hangbing Lv, Qiang Li, Feng Zhang, Ling Li, and Ming Liu. A compact model for drift and diffusion memristor applied in neuron circuits design. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65:4290– 4296, 10 2018.
- [39] Panagiotis Bousoulas, Stavros Kitsios, Theodoros Panagiotis Chatzinikolaou, Iosif-Angelos Fyrigos, Vasileios Ntinas, Michail-Antisthenis Tsompanas, Georgios Ch Sirakoulis, and Dimitrios Tsoukalas. Material design strategies for emulating neuromorphic functionalities with resistive switching memories. Japanese Journal of Applied Physics, 2022.
- [40] Panagiotis Bousoulas, Dionisis Sakellaropoulos, Charalampos Papakonstantinopoulos, Stavros Kitsios, Chris Arvanitis, Emmanouil Bagakis, and Dimitris Tsoukalas. Investigating the origins of ultra-short relaxation times of silver filaments in forming-free sio2-based conductive bridge memristors. Nanotechnology, 31(45):454002, 2020.
- [41] Wei Wang, Mario Laudato, Elia Ambrosi, Alessandro Bricalli, Erika Covi, Yu-Hsuan Lin, and Daniele Ielmini. Volatile resistive switching memory based on ag ion drift/diffusion part i: Numerical modeling. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 66(9):3795–3801, 2019.

- [42] Daniele Ielmini. Modeling the universal set/reset characteristics of bipolar rram by field-and temperature-driven filament growth. *IEEE Transactions* on Electron Devices, 58(12):4309–4317, 2011.
- [43] Dmitri B Strukov, Fabien Alibart, and R Stanley Williams. Thermophoresis/diffusion as a plausible mechanism for unipolar resistive switching in metal-oxide-metal memristors. Applied Physics A, 107:509–518, 2012.
- [44] Gerardo González-Cordero, JB Roldan, Francisco Jiménez-Molinos, Jordi Suñè, Shibing Long, and Ming Liu. A new compact model for bipolar rrams based on truncated-cone conductive filaments—a verilog-a approach. *Semi*conductor Science and Technology, 31(11):115013, 2016.
- [45] Victor V Zhirnov, Roy Meade, Ralph K Cavin, and Gurtej Sandhu. Scaling limits of resistive memories. *Nanotechnology*, 22(25):254027, 2011.
- [46] Werner Steinhögl, Günther Schindler, Gernot Steinlesberger, and Manfred Engelhardt. Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range. *Physical Review B*, 66(7):075414, 2002.

Κεφάλαιο 3

Νευρομορφική Μηχανική

3.1 Εισαγωγή

Ο ανθρώπινος εγκέφαλος αποτελούμενος από δισεκατομμύρια νευρώνες που συνδέονται μεταξύ τους με ένα εξαιρετικά πολύπλοκο δίκτυο συνάψεων, διαθέτει μια απαράμιλλη ικανότητα να επεξεργάζεται πληροφορίες, να μαθαίνει και να προσαρμόζεται σε νέες καταστάσεις. Ωστόσο, οι παραδοσιακοί υπολογιστές, βασισμένοι στην αρχιτεκτονική von Neumann, υπερέχουν σε γρήγορους και ντετερμινιστικούς υπολογισμούς, αλλά υστερούν σε τομείς όπως η αναγνώριση προτύπων, η μάθηση σε πραγματικό χρόνο και η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, τομείς όπου ο ανθρώπινος εγκέφαλος υπερέχει.

Τα τελευταία χρόνια η έρευνα και η εξέλιξη της τεχνολογίας προσπαθεί να γεφυρώσει αυτό το χάσμα μέσω της υλοποίησης δύο διαφορετικών προσεγγίσεων, των τεχνητών νευρωνικών δικτύων και της νευρομορφικής μηχανικής. Πρωτού γίνει εκτενής αναφορά των παραπάνω μηχανισμών, θα αναφερθούμε συνοπτικά στις βασικές λειτουργίες των βιολογικών νευρώνων και συνάψεων με σκοπό την κατανόηση των φυσικών μηχανισμών λειτουργία τους και την ομαλή μετάβαση από το βιολογικό στο επίπεδο αλγορίθμων και διατάξεων.

3.2 Δομικά Στοιχεία και Φυσικοί Μηχανισμοί της Νευροεπιστήμης

3.2.1 Νευρώνας

Οι βιολογικοί νευρώνες, γνωστοί και ως νευρικά κύτταρα, είναι τα θεμελιώδη δομικά στοιχεία του νευρικού συστήματος στους ζωντανούς οργανισμούς. Παίζουν ζωτικό ρόλο στη μετάδοση και την επεξεργασία πληροφοριών, επιτρέποντας τη σύνθετη λειτουργία του εγκεφάλου και του περιφερειακού νευρικού συστήματος.

Η χύρια λειτουργία των βιολογικών νευρώνων είναι να λαμβάνουν, να ενσωματώνουν και να μεταδίδουν ηλεκτροχημικά σήματα, γνωστά ως νευρικά ερεθίσματα ή δυναμικά δράσης (action potential). Αυτές οι παρορμήσεις μεταφέρουν πληροφορίες σε όλο το σώμα, επιτρέποντας διάφορες αισθητηριακές, κινητικές και γνωστικές λειτουργίες.

Ένας τυπικός νευρώνας αποτελείται από τρία κύρια μέρη: το κυτταρικό σώμα (soma), τους δενδρίτες (dendrites) και τον άξονα (axon). Το κυτταρικό σώμα περιέχει τον πυρήνα και άλλα οργανίδια που είναι απαραίτητα για τις μεταβολικές δραστηριότητες του νευρώνα. Οι δενδρίτες είναι δομές που μοιάζουν με κλάδους που εκτείνονται από το κυτταρικό σώμα και λαμβάνουν εισερχόμενα σήματα από άλλους νευρώνες ή αισθητικούς υποδοχείς. Ο άξονας είναι μια μακριά και λεπτή οδός που μεταφέρει τα εξερχόμενα σήματα σε άλλους νευρώνες. Οι νευρώνες επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω συνδέσεων που ονομάζονται συνάψεις [1].



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός βιολογικού νευρώνα με τις βασικές συνιστώσες του.

[2]

3.2.2 Βιολογική Σύναψη

Οι βιολογικές συνάψεις είναι εξειδικευμένες συνδέσεις μεταξύ νευρώνων που διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στη μετάδοση και τη διαμόρφωση σημάτων μέσα στο νευρικό σύστημα. Επιτρέπουν την επικοινωνία μεταξύ των νευρώνων και είναι θεμελιώδεις για διάφορες γνωστικές διαδικασίες, τη μάθηση, τη μνήμη και τη συνολική λειτουργία του εγκεφάλου [3].

Η λειτουργία των βιολογικών συνάψεων έγκειται στο να μεταδίδουν πληροφορίες από τον έναν νευρώνα στον άλλο μέσω χημικής και ηλεκτρικής αλληλεπίδρασης. Οι συνάψεις βρίσκονται στα άκρα των αξόνων, όπου επικοινωνούν με τους δενδρίτες ή τα σώματα γειτονικών νευρώνων. Αποτελούνται από τρεις βασικές συνιστώσες: το προσυναπτικό τερματικό (pre-synaptic terminal), τη συναπτική σχισμή (synaptic cleft) και το μετασυναπτικό τερματικό (post-synaptic terminal) [4].

Το προσυναπτικό τερματικό αναφέρεται στο άκρο του άξονα, το οποίο περιέχει κυστίδια γεμάτα με μόρια νευροδιαβιβαστών. Όταν ένα δυναμικό δράσης φτάσει στο προσυναπτικό τερματικό, πυροδοτεί μια σειρά γεγονότων που οδηγούν στην
απελευθέρωση νευροδιαβιβαστών στη συναπτική σχισμή. Αυτοί οι νευροδιαβιβαστές είναι χημικοί αγγελιοφόροι που μεταδίδουν σήματα από τον προσυναπτικό νευρώνα στον μετασυναπτικό νευρώνα.

Η συναπτική σχισμή είναι ένα στενό χάσμα που χωρίζει το προσυναπτικό και το μετασυναπτικό άκρο. Χρησιμεύει ως φυσικός φραγμός αλλά επιτρέπει τη διάχυση των νευροδιαβιβαστών που απελευθερώνονται από τον προσυναπτικό νευρώνα.

Το μετασυναπτικό τερματικό περιέχει υποδοχείς που είναι συγκεκριμένοι για τους νευροδιαβιβαστές που απελευθερώνονται από τον προσυναπτικό νευρώνα (presynaptic neuron). Όταν οι νευροδιαβιβαστές συνδέονται με τους αντίστοιχους υποδοχείς τους, ξεκινούν αλλαγές στην ηλεκτρική κατάσταση του μετασυναπτικού νευρώνα (post-synaptic neuron). Αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα είτε διεγερτικά (excitatory) είτε ανασταλτικά (inhibitory) φαινόμενα στον μετασυναπτικό νευρώνα που εξαρτάται από τη φύση του νευροδιαβιβαστή και του υποδοχέα του [5].



Σχήμα 3.2: (a) επικοινωνία μεταξύ νευρώνων σε ένα νευρωνικό δίκτυο, (b) στάδια συναπτικής δραστηριότητας και (c) διαδικασία λειτουργίας νευροδιαβιβαστών.

[6]

Οι διεγερτικές συνάψεις αυξάνουν την πιθανότητα ο μετασυναπτικός νευρώνας να δημιουργήσει ένα δυναμικό δράσης, ενώ αντίθετα οι ανασταλτικές συνάψεις μειώνουν αυτήν την πιθανότητα. Η ισορροπία μεταξύ διεγερτικών και ανασταλτικών εισόδων καθορίζει τη συνολική δραστηριότητα πυροδότησης του μετασυναπτικού νευρώνα [7].

3.3 Δυναμικά Δράσης και Ηρεμίας

Το δυναμικό μεμβράνης ή ηρεμίας (membrane or resting potential) αναφέρεται ως η διαφορά του ηλεκτρικού φορτίου κατά μήκος της κυτταρικής μεμβράνης ενός νευρώνα. Οι νευρώνες έχουν ένα δυναμικό μεμβράνης ηρεμίας, συνήθως περίπου -70mV, που σημαίνει ότι το εσωτερικό του νευρώνα είναι αρνητικά φορτισμένο σε σχέση με το εξωτερικό [8,9].

Το δυναμικό ηρεμίας της μεμβράνης διατηρείται μέσω της δραστηριότητας των καναλιών ιόντων που είναι δομές πρωτεΐνης ενσωματωμένες στην κυτταρική μεμβράνη. Αυτά τα κανάλια ιόντων επιτρέπουν επιλεκτικά σε συγκεκριμένα ιόντα να κινούνται μέσα και έξω από τον νευρώνα, επηρεάζοντας το δυναμικό της μεμβράνης.

Στην κατάσταση ηρεμίας, η μεμβράνη του νευρώνα είναι πιο διαπερατή στα ιόντα καλίου (K+) παρά στα ιόντα νατρίου (Na+) [10]. Αυτό οφείλεται στην παρουσία διαύλων διαρροής που επιτρέπουν στα ιόντα καλίου να διαχέονται στο εξωτερικό του νευρώνα, ενώ ταυτόχρονα η κίνηση των ιόντων νατρίου είναι περιορισμένη με αποτέλεσμα περισσότερα θετικά ιόντα καλίου διαφεύγουν από τον νευρώνα, δημιουργώντας ένα αρνητικό εσωτερικό φορτίο. Ωστόσο, η κατανομή των ιόντων δεν είναι στατική. Η μεμβράνη του νευρώνα περιέχει αντλίες νατρίου-καλίου που μεταφέρουν ενεργά ιόντα νατρίου έξω από τον νευρώνα και ιόντα καλίου πίσω, διατηρώντας τις βαθμίδες συγκέντρωσης που είναι απαραίτητες για τη δημιουργία ηλεκτρικών σημάτων [11,12].

Το δυναμικό δράσης είναι μια ταχεία και παροδική αλλαγή στο δυναμικό της μεμβράνης ενός νευρώνα. Εμφανίζεται όταν ένα ερέθισμα ή ένας συνδυασμός ερε-

θισμάτων προχαλεί το δυναμικό της μεμβράνης να φτάσει σε ένα ορισμένο όριο που είναι γύρω στα -55mV. Αυτό το όριο πυροδοτεί μια σειρά γεγονότων γνωστά ως εκπόλωση (depolarization) και επαναπόλωση (repolarization) [13,14]. Όταν επιτευχθεί η τιμή της τάσης κατωφλίου, ανοίγουν τα κανάλια νατρίου και ενεργοποιείται η εισροή ιόντων νατρίου στον νευρώνα, αποπολώνοντας γρήγορα τη μεμβράνη. Η εισροή θετικών ιόντων νατρίου αυξάνει περαιτέρω το δυναμικό της μεμβράνης, μετατοπίζοντάς το από αρνητικές σε θετικές τιμές. Αυτή η φάση εκπόλωσης ακολουθείται από επαναπόλωση. Καθώς το δυναμικό της μεμβράνης φτάνει σε μια μέγιστη τιμή, τα κανάλια νατρίου ανοίγουν και στη συνέχεια, τα ιόντα καλίου ρέουν έξω από τον νευρώνα, αντιστρέφοντας την εκπόλωση επαναφέροντας το δυναμικό της μεμβράνης σε αρνητικές τιμές.

Αυτή η φάση εχπόλωσης αχολουθείται από επαναπόλωση. Καθώς το δυναμιχό της μεμβράνης φτάνει σε ένα μέγιστο, τα χανάλια νατρίου που χαλύπτονται από την τάση χλείνουν και τα χανάλια χαλίου με πύλη τάσης ανοίγουν. Στη συνέχεια, τα ιόντα χαλίου ρέουν έξω από τον νευρώνα, αντιστρέφοντας την εχπόλωση χαι επαναφέροντας το δυναμιχό της μεμβράνης σε αρνητιχές τιμές [15].



Σχήμα 3.3: Μηχανισμός εκπόλωσης και επαναπόλωσης της βιολογικής σύναψης.

[16]



 $\Sigma \chi$ ήμα 3.4: Δυναμικό της μεμβράνης κατά την διάρκεια ενός δυναμικού δράσης.

[17]

3.4 Συναπτική Πλαστικότητα Hebbian

Η συναπτική πλαστικότητα αναφέρεται στην ικανότητα των συνάψεων να υφίστανται αλλαγές στην ισχύ και την αποτελεσματικότητα τους. Είναι μια θεμελιώδης ιδιότητα του νευρικού συστήματος που επιτρέπει την προσαρμογή, τη μάθηση και το σχηματισμό μνήμης. Υπάρχουν δύο κύριες μορφές συναπτικής πλαστικότητας: η μακροχρόνια ενίσχυση (Long Term Potentiation - LTP) και η μακροχρόνια κατάθλιψη (Long Term Depression - LTD). Αυτές οι διαδικασίες περιλαμβάνουν την ενίσχυση ή την αποδυνάμωση των συναπτικών συνδέσεων αντίστοιχα και πιστεύεται ότι αποτελούν την κυτταρική βάση της μάθησης και της ικανότητας μνήμης [18,19].

Η μακροχρόνια ενίσχυση είναι μια διαδικασία κατά την οποία η συναπτική ισχύς μεταξύ των νευρώνων ενισχύεται μετά από επαναλαμβανόμενη και επίμονη διέγερση. Τυπικά προκαλείται από ηλεκτρική διέγερση υψηλής συχνότητας ή επαναλαμβανόμενη ενεργοποίηση προσυναπτικών νευρώνων. Αντιθέτως, η βραχυχρόνια αποδυνάμωση περιλαμβάνει την αποδυνάμωση των συναπτικών συνδέσεων μετά από παρατεταμένη διέγερση χαμηλής συχνότητας ή χαμηλά επίπεδα συναπτικής δραστηριότητας. Και οι δύο περιπτώσεις παρατηρούνται συχνά σε περιοχές του εγκεφάλου που σχετίζονται με τη μάθηση και τη μνήμη, όπως ο ιππόκαμπος. Η διάρκεια της επίμονης αλλαγής ισχύος λόγω αιρεθίσματος και στις δύο περιπτώσεις μπορεί να διαρκέσει από ώρες μέχρι μήνες [20].

3.4.1 Paired Pulsed Facilitation (PPF) and Paired Pulsed Depression (PPD)

Η PPF και PPD είναι μορφές βραχυπρόθεσμης συναπτικής πλαστικότητας που εμφανίζονται ως απόκριση δύο στενά χρονικά μεταδιδόμενων αιρεθισμάτων (παλμών). Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του PPF, όταν ένας προσυναπτικός νευρώνας διεγείρεται, απελευθερώνει νευροδιαβιβαστές στη συναπτική σχισμή. Το πρώτο ε-

ρέθισμα προχαλεί μεριχή εξάντληση της νευροδιαβιβαστών. Ωστόσο, λόγω του μιχρού χρονιχού διαστήματος, η υπολειπόμενη συγχέντρωση ασβεστίου από το πρώτο ερέθισμα διευχολύνει την επαχόλουθη απελευθέρωση χατά τη διάρχεια του δεύτερου ερεθίσματος. Αυτό οδηγεί σε αυξημένη ποσότητα απελευθέρωσης νευροδιαβιβαστών χαι μεγαλύτερη μετασυναπτιχή απόχριση σε σύγχριση με το πρώτο ερέθισμα. Στην αντίθετη περίπτωση, του *PPD*, το φαινόμενο αναφέρεται σε μείωση της συναπτιχής απόχρισης στο δεύτερο ερέθισμα σε σύγχριση με το πρώτο. Τυπιχά παρατηρείται όταν το διάστημα μεταξύ των ερεθισμάτων είναι στην περιοχή από δεχάδες έως εχατοντάδες χιλιοστά του δευτερολέπτου (80ms) [21,22].

Οι συγκεκριμένες μορφές βραχυπρόθεσμης συναπτικής πλαστικότητας συμβάλλουν στην πολυπλοκότητα της νευρωνικής επεξεργασίας διευκολύνοντας ή μειώνοντας τα συναπτικά σήματα ανάλογα με το χρόνο και τη συχνότητα των νευρωνικών δεδομένων εισόδου.

3.4.2 Τεχνητά Νευρωνικά Δίκτυα - Artificial Neural Networks - ANNs

Η αναφορά στις δομικές μονάδες ενός βιολογικού νευρωνικού συστήματος και η κατανόηση των φυσικών διεργασιών του, καθιστά την μετάβαση στα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα αρκετα πιο ομαλή.

Πιο συγχεχριμένα, στα ANNs, οι τεχνητοί νευρώνες ονομάζονται επίσης χόμβοι (nodes) και παίζουν ανάλογο ρόλο. Στην ουσία, λαμβάνουν σήματα εισόδου από συνδεδεμένους νευρώνες (inputs), εφαρμόζουν μια λειτουργία ενεργοποίησης για την επεξεργασία αυτών των σημάτων και παράγουν ένα σήμα εξόδου. Στη συνέχεια, η έξοδος μεταδίδεται σε άλλους νευρώνες του διχτύου αχριβώς όπως οι δενδρίτες συγκεντρώνουν και ενσωματώνουν σήματα σε βιολογικό επίπεδο, οι τεχνητοί νευρώνες συγχεντρώνουν τις εισόδους που λαμβάνονται από τους προηγούμενους νευρώνες.

Για να μιμηθούν τη σύνδεση των νευρώνων στα βιολογικά δίκτυα, τα ANNs

χρησιμοποιούν συνδέσεις που αντικαθιστούν τον ρόλο των βιολογικών συνάψεων. Αυτές οι συνδέσεις μεταφέρουν σήματα μεταξύ των νευρώνων και χαρακτηρίζονται ως βάρη (weights). Τα βάρη καθορίζουν την ισχύ ή τη σημασία ενός συγκεκριμένου σήματος εισόδου στον επηρεασμό της εξόδου του νευρώνα. Στη διαδικασία εκμάθησης, τα ANNs προσαρμόζουν αυτά τα βάρη για να βελτιστοποιήσουν την απόδοση του δικτύου [23].

Η μίμηση ως προς τη συμπεριφορά των βιολογικών νευρώνων λαμβάνει χώρα μέσω μιας συνάρτησης ενεργοποίησης (activation function). Οι συναρτήσεις ενεργοποίησης εισάγουν μη γραμμική συμπεριφορά στην απόκριση του νευρώνα δίνοντας την δυνατότητα στο δίκτυο να μοντελοποιεί πολύπλοκες σχέσεις και να καταγράφει περίπλοκα μοτίβα στα δεδομένα.

Η μάθηση στα ANNs πραγματοποιείται μέσω της διαδικασίας εκπαίδευσης. Κατά τη διάρκεια της εκπαίδευσης, το δίκτυο εκτίθεται σε παραδείγματα ή δεδομένα και ένας αλγόριθμος βελτιστοποίησης προσαρμόζει τα συναπτικά βάρη με βάση τα σφάλματα μεταξύ της εξόδου του δικτύου και της επιθυμητής εξόδου.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η προσομοίωση του βιολογικού μηχανισμού μέσω των ANNs απλοποιεί αρκετά την υπάρχουσα πολυπλοκότητα. Ως αποτέλεσμα, τα ANNs δεν μπορούν να ικανοποιήσουν την έννοια της πλαστικότητας και τις προσαρμοστικές ικανότητες που παρατηρούνται στον εγκέφαλο που είναι απαραίτητες για εργασίες όπως η μάθηση, ο σχηματισμός μνήμης και οι γνωστικές διαδικασίες [24,25].

61



Σχήμα 3.5: Αντιστοιχία της λειτουργίας ενός βιολογικού νευρώνα με το τεχνητό νευρωνικό δίκτυο.

[24]

3.5 Memristor - Η Τεχνητή Σύναψη

Είναι γνωστό ότι τα ANNs υλοποιούνται σε παραδοσιαχές πλατφόρμες υπολογιστών, όπως CPU ή GPU, χρησιμοποιώντας διάφορα λογισμικά για τη διαχείρηση τους. Ένα βήμα πέρα από την ήδη υπάρχουσα παραδοσιαχή τεχνολογία αφορά τον σχεδιασμό αρχιτεκτονικών και διατάξεων που έχουν ως στόχο να μιμούνται όσον το δυνατόν ακριβέστερα την λειτουργία των βιολογικών νευρωνικών δικτύων. Έτσι, καθίσταται εφικτό τα νευρομορφικά συστήματα να χρησιμοποιούν ηλεκτρονικές διατάξεις (memristors) που μπορούν να αποθηκεύουν και να επεξεργάζονται πληροφορίες ταυτόχρονα [26].

Καθώς το βασικό χαρακτηριστικό των memristors είναι η ικανότητά τους να αποθηκεύουν και να θυμούνται την πορεία του ηλεκτρικού φορτίου που ρέει διαμέσου αυτών τότε κατ' επέκταση η ιδιότητα αυτή τους επιτρέπει να διατηρούν όχι μόνο την πληροφορία αλλά και να ρυθμίζουν την αγωγιμότητά τους με βάση την ισχύ και τη συχνότητα των ηλεκτρικών σημάτων που λαμβάνουν. Έτσι, προκύπτει ο παραλληλισμός μεταξύ memristors και βιολογικών συνάψεων όπου ο ρόλος τους είναι να ρυθμίζουν αντίστοιχα την ισχύ των ηλεκτρικών σημάτων που μεταδίδονται μεταξύ των βιολογικών νευρώνων. Η μετάβαση της αγωγιμότητας των memristors μεταξύ *HRS* και *LRS* είναι ανάλογη με την έννοια της ενίσχυσης (potentiation) και της κατάθλιψης (depression), ιδιότητες που παρατηρούνται επίσης στις βιολογικές συνάψεις [27–29].

Εκτός από τις ιδιότητες μνήμης και πλαστικότητάς τους, τα memristors προσφέρουν επίσης πλεονεκτήματα όπως χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, γρήγορες ταχύτητες μεταγωγής και επεκτασιμότητα. Αυτά τα χαρακτηριστικά τα καθιστούν κατάλληλα για την κατασκευή ενεργειακά αποδοτικών και υψηλής απόδοσης νευρομορφικών συστημάτων με τη μορφή διασταυρούμενων δικτύων (crossbar arrays).

63



Σχήμα 3.6: Σύγκριση βιολογικής σύναψης με το memristor και τεχνητό νευρωνικό δίκτυο με τα memristors σε κάθε κόμβο να αντιπροσωπεύουν τις βιολογικές συνάψεις.

[30]

Βιβλιογραφία

- [1] Stoianov and Ivilin. connectionist lexical processing. 09 2001.
- [2] Neves, Andreas C, Ignacio González, John Leander, and Raid Karoumi. a new approach to damage detection in bridges using machine learning. In *Experi*mental Vibration Analysis for Civil Structures: Testing, Sensing, Monitoring, and Control 7, pages 73–84. Springer, 2018.
- [3] Steven E Hyman. Neurotransmitters. Current biology, 15(5):R154–R158, 2005.
- [4] Queensland Brain Institute. Action potentials and synapses. https://qbi.uq.edu.au/brain-basics/brain/brain-physiology/ action-potentials-and-synapses, 2022. Accessed: Month Day, Year.
- [5] Raluca Ioana Teleanu, Adelina-Gabriela Niculescu, Eugenia Roza, Oana Vladâcenco, Alexandru Mihai Grumezescu, and Daniel Mihai Teleanu. Neurotransmitters—key factors in neurological and neurodegenerative disorders of the central nervous system. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(11):5954, 2022.
- [6] Zubaer I. Mannan, Hyongsuk Kim, and Leon Chua. Implementation of neuromemristive synapse for long-and short-term bio-synaptic plasticity. Sensors, 21(2), 2021.

- [7] Stephen L. Senft. Chapter 3 a statistical framework for presenting developmental neuroanatomy. In John W. Donahoe and Vivian Packard Dorsel, editors, *Neural-Network Models of Cognition*, volume 121 of *Advances in Psychology*, pages 37–57. North-Holland, 1997.
- [8] David A. McCormick. Chapter 12 membrane potential and action potential. In John H. Byrne, Ruth Heidelberger, and M. Neal Waxham, editors, *From Molecules to Networks (Third Edition)*, pages 351–376. Academic Press, Boston, third edition edition, 2014.
- [9] Lucy M Palmer and Greg J Stuart. Membrane potential changes in dendritic spines during action potentials and synaptic input. *Journal of Neuroscience*, 29(21):6897–6903, 2009.
- [10] Thomas C Südhof. The cell biology of synapse formation. Journal of Cell Biology, 220(7):e202103052, 2021.
- [11] Lina Abdul Kadir, Michael Stacey, and Richard Barrett-Jolley. Emerging roles of the membrane potential: action beyond the action potential. Frontiers in physiology, 9:1661, 2018.
- [12] Michelle Rudolph, Martin Pospischil, Igor Timofeev, and Alain Destexhe. Inhibition determines membrane potential dynamics and controls action potential generation in awake and sleeping cat cortex. *Journal of Neuroscience*, 27(20):5280–5290, 2007.
- [13] Wayne E Crill. Persistent sodium current in mammalian central neurons. Annual review of physiology, 58(1):349–362, 1996.
- [14] Stephen W Kuffler and Carlos Eyzaguirre. Synaptic inhibition in an isolated nerve cell. The Journal of General Physiology, 39(1):155–184, 1955.

- [15] VIBHAKAR C Kotak and DH Sanes. Synaptically evoked prolonged depolarizations in the developing auditory system. *Journal of neurophysiology*, 74(4):1611–1620, 1995.
- [16] Nurhazimah Nazmi, Mohd Azizi Abdul Rahman, Shin-ichiroh Yamamoto, Siti Ahmad, Hairi Zamzuri, and Saiful Mazlan. A review of classification techniques of emg signals during isotonic and isometric contractions. *Sensors*, 16:1304, 08 2016.
- [17] Molecular Devices. What is an action potential? https://www.moleculardevices.com/applications/ patch-clamp-electrophysiology/what-action-potential#gref, Accessed July 4, 2023.
- [18] Jeffrey C Magee and Christine Grienberger. Synaptic plasticity forms and functions. Annual review of neuroscience, 43:95–117, 2020.
- [19] Larry F Abbott and Sacha B Nelson. Synaptic plasticity: taming the beast. Nature neuroscience, 3(11):1178–1183, 2000.
- [20] Mark F Bear and Robert C Malenka. Synaptic plasticity: Ltp and ltd. Current opinion in neurobiology, 4(3):389–399, 1994.
- [21] Dominique Debanne, Nathalie C Guerineau, BH Gähwiler, and Scott M Thompson. Paired-pulse facilitation and depression at unitary synapses in rat hippocampus: quantal fluctuation affects subsequent release. *The Journal* of physiology, 491(1):163–176, 1996.
- [22] AM Thomson, J Deuchars, and DC West. Single axon excitatory postsynaptic potentials in neocortical interneurons exhibit pronounced paired pulse facilitation. *Neuroscience*, 54(2):347–360, 1993.

- [23] Anil K Jain, Jianchang Mao, and K Moidin Mohiuddin. Artificial neural networks: A tutorial. *Computer*, 29(3):31–44, 1996.
- [24] Jyh-Woei Lin. Artificial neural network related to biological neuron network: a review. Advanced Studies in Medical Sciences, 5(1):55–62, 2017.
- [25] Tae-Ho Lee, Hyun-Gyu Hwang, Jong-Un Woo, Dae-Hyeon Kim, Tae-Wook Kim, and Sahn Nahm. Synaptic plasticity and metaplasticity of biological synapse realized in a knbo3 memristor for application to artificial synapse. ACS applied materials & interfaces, 10(30):25673–25682, 2018.
- [26] Yibo Li, Zhongrui Wang, Rivu Midya, Qiangfei Xia, and J Joshua Yang. Review of memristor devices in neuromorphic computing: materials sciences and device challenges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(50):503002, 2018.
- [27] Facai Wu, Peng Cao, Zehui Peng, Shanwu Ke, Gong Cheng, Guangsen Cao, Bei Jiang, and Cong Ye. Memristor based on tio x/al 2 o 3 bilayer as flexible artificial synapse for neuromorphic electronics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 69(1):375–379, 2021.
- [28] Zehui Peng, Facai Wu, Li Jiang, Guangsen Cao, Bei Jiang, Gong Cheng, Shanwu Ke, Kuan-Chang Chang, Lei Li, and Cong Ye. Hfo2-based memristor as an artificial synapse for neuromorphic computing with tri-layer hfo2/bifeo3/hfo2 design. Advanced Functional Materials, 31(48):2107131, 2021.
- [29] Sweety Deswal, Ashok Kumar, and Ajeet Kumar. Nbox based memristor as artificial synapse emulating short term plasticity. AIP Advances, 9(9):095022, 2019.

[30] Yeonjoo Jeong and Wei Dang Lu. Neuromorphic computing using memristor crossbar networks: A focus on bio-inspired approaches. *IEEE Nanotechnology Magazine*, 12:6–18, 2018.

Κεφάλαιο 4

Κβαντική Αγωγιμότητα και Βελτιστοποίηση της Μεταβλητότητας Μνήμης Αγώγιμης Γέφυρας Ενσωματώνοντας Στρώματα MoS₂ εντός Μήτρας SiO₂

4.1 Εισαγωγή

Η συνεχής αύξηση της χωρητικότητας των σύγχρονων ηλεκτρονικών συσκευών σε συνδυασμό με την ταχεία ανάπτυξη του Διαδικτύου και κατ' επέκταση του cloud computing, επιτάσσει την ανάγκη ανάπτυξης μονάδων επεξεργασίας με δυνατότητες χαμηλής απόδοσης λειτουργίας με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση ενέργειας. Επιπλέον, η συνεχής προσπάθεια μείωσης του μεγέθους των ήδη υπαρχόντων διατάξεων CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), δεν είναι πρακτικά δυνατή, συνεπώς η ανάγκη εύρεσης νέων αρχιτεκτονικών σχεδιασμών, διατάξεων και υλικών είναι επιτακτική. Υπό αυτό το πρίσμα, η ανάπτυξη της τεχνολογίας των διατάξεων μνημών ReRAM, θέτει νέους ορίζοντες όσον αφορά την κατασκευή νέων υπολογιστικών δομών με εξαιρετικές ενσωματωμένες δυναμικές ιδιότητες και ταυτόχρονα με χαμηλή κατανάλωση ισχύος [1–4]. Επιπροσθέτως, η απλή δομή μετάλλου - ημιαγωγού - μετάλλου (MIM), καθιστά εφικτή την δημιουργία διατάξεων διαταυρούμενων συστοιχιών (crossbar arrays). Η δυνατότητα αυτή είναι πολλά υποσχόμενη καθώς δίνει μοναδικές προοπτικές τρισδιάστατης ενσωμάτωσης δομών σε κάθε κόμβο της συνολικής διάταξης συστοιχίας με επιπλέον χαρακτηριστικό την επεξεργασία των δεδομένων σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Με δεδομένη την ανάγκη αποθήκευσης περισσότερης πληροφορίας σε διατάξεις μικρότερου μεγέθους, ο κλάδος της έρευνας στράφηκε στην εκμετάλλευση ορισμένων χαρακτηριστικών των φυσικών διεργασιών για την βελτιστοποίηση της ικανότητας της μνήμης. Ένα από αυτά είναι η κβαντική αγωγιμότητα (Quantum Conductance - QC). Γενικά, οι δυνατότητες αποθήκευσης και υπολογισμού περιορίζονται στις κλασσικές δυαδικές καταστάσεις, OFF και ON στο επίπεδο της διάταξης μνήμης, όπου αντιπροσωπεύουν το '0' ή το '1' σε ένα bit αντίστοιχα. Ωστόσο, σε προηγούμενες μελέτες [5–8], οι ερευνητές παρατήρησαν ότι τα μονωτικά υλικά έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν επίπεδα κβαντικής αγωγιμότητας εντός της μήτρας τους. Στο φαινόμενο αυτό οφείλεται η δημιουργία εξαιρετικά στενών αγώγιμων νημάτων (CF), σε ατομικό επίπεδο με αποτέλεσμα να επιτρέπει τη δημιουργία διακριτών επιπέδων αγωγιμότητας και κατ' επέκταση αποθήκευσης πληροφορίας.

Με την αξιοποίηση αυτού του φαινομένου, οι διατάξεις ReRAM μπορούν να αποθηκεύουν και να επεξεργάζονται πληροφορίες χρησιμοποιώντας ένα ευρύτερο φάσμα επιπέδων αγωγιμότητας, επιτρέποντας περισσότερες από μία δυαδικές καταστάσεις. Έτσι λοιπόν, κάθε επίπεδο αγωγιμότητας αντιστοιχεί σε μια μοναδική κατάσταση αποθήκευσης, επιτρέποντας την πυκνότερη και αποτελεσματικότερη αποθήκευση δεδομένων. Ο έλεγχος και φυσικά η επαναληψιμότητα του σχηματισμού ατομικών διαστάσεων CF, εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως η στοιχειομετρία του στρώματος οξειδίου, το πλάτος των παλμών της τάσης εισόδου και τη μεταβολή του ρεύματος κατά τις ηλεκτρικές μετρήσεις [9–12].

Η κβαντική αγωγιμότητα ορίζεται ως:

$$G_0 = n \cdot G_0, G_0 = \frac{2e^2}{h} \approx 77.5 \ \mu S \approx 12.91 \ k\Omega^{-1}$$

όπου e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, h είναι η σταθερά του Planck και όπου n = 1, 2, ... ακέραιο πολλαπλάσιο [13]. Παρά τη σημαντική πρόοδο που σημειώνεται όσον αφορά την υλοποίηση της κβαντικής αγωγιμότητας σε διατάξεις μνημών, εξακολουθεί να είναι δύσκολο να επιτευχθεί αξιοσημείωτος έλεγχος της ανάπτυξης του αγώγιμου νήματος σε ατομικό επίπεδο προκειμένου να επιφέρει τα στάδια κβάντωσης της αγωγιμότητας [9].

Τα τελευταία χρόνια, τα δισδιάστατα υλικά έχουν μπει στο προσκύνιο ως μια υλική συνιστώσα στις διατάξεις μνήμης λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους [14]. Έχουν ήδη λάβει χώρα μελέτες διαφόρων δισδιάστατων υλικών ως μη πτητικά στοιχεία μνήμης όπως το γραφένιο, το εξαγωνικό νιτρίδιο βορίου (hBN) και ο μαύρος φώσφορος (black phosphorus) [15,16]. Έχει αναφερθεί επίσης ότι ο σχηματισμός του αγώγιμου νήματος στις διατάξεις μνήμης αγώγιμης γέφυρας (CBRAM), προκύπτει από τη μετανάστευση των ιόντων Ag εντός του στρώματος οξειδίου ως αποτέλεσμα ηλεκτροχημικών αντιδράσεων κατά την εφαρμογή παλμών ή συνεχούς (DC) τάσης. Σε αυτή την εργασία αποδεικνύουμε ότι ενθυλακώνοντας λεπτά στρώματα MoS_2 (Σχήμα 4.1) εντός μήτρας οξειδίου μιας CBRAM, μπορεί να επιτευχθεί αλληλεπίδραση σε ατομικό επίπεδο (Atomic Point Contact).

Το MoS₂ παρουσιάζει στρωματοποιημένη δομή στην οποία δύο ατομικά επίπεδα ατόμων θείου περικλείουν ένα επίπεδο ατόμων μολυβδαινίου με σταθερά πλέγματος 0.31 nm, ενώ μια μονοστιβάδα του στοιχείου έχει πάχος μόλις 0.7 nm [17]. Έχοντας υπόψη ότι η διάμετρος του Ag^+ είναι 0.26 nm (για το Cu^+ είναι αχόμη μιχρότερη), μπορούμε να υποστηρίζουμε ότι το MoS_2 ως ένα τέλειο ατομιχό πλέγμα επηρρεάζοντας χατά χύριο λόγο την ροή διάχυσης των ιόντων Ag. Σε αυτήν την μελέτη, κατασχευάστηχαν χαι συγχρίθηχαν δύο διαφορετιχές διατάξεις χαι συγχεχριμένα, μια διάταξη αναφοράς Ag/SiO2/SiO2/TiN (Σχήμα 4.2a) χαι μια διάταξη με ενσωματωμένα στρώματα MoS_2 εντός της μήτρας του οξειδίου, Ag/SiO2/MoS2/SiO2/TiN(Σχήμα 4.2b), προχειμένου να διερευνηθεί πώς επηρεάζεται η συμπεριφορά της από την παρουσία του δισδιάστατου υλιχού ως προς τις ιδιότητες της (αντοχή (endurance), την συγχράτηση (retention), την μεταβλητότητα (variability)) χαι τις συναπτιχές ιδιότητες.

Η συμπεριφορά του Ag και Cu ως άνω ηλεκτρόδια έχει μελετηθεί πρόσφατα σε διάταξη CBRAM με βάση διηλεκτρικού το SiO_2 [18]. Η μελέτη κατέληξε στο συμπέρασμα ότι και τα δύο υλικά δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα με τις διατάξεις CBRAM και συγκεκριμένα με τον Ag ως άνω ηλεκτρόδιο να εμφανίζουν τόσο διπολική όσο και κατωφλιακή συμπεριφορά (threshold switching effect) που παρουσιάζει ενδιαφέρον όσον αφορά την υλοποίηση τεχνητών νευρωνικών δικτύων. Αυτός είναι και ο λόγος που επιλέχθει ο άργυρος Ag στη μελέτη με το MoS_2 [19,20]. Επιπλέον, καταγράφηκαν ενισχυμένες συναπτικές ιδιότητες, σχετικά με τη γραμμικότητα της ενίσχυσης και διαδικασίες κατάθλιψης, οι οποίες καθιστούν επίσης τη δομή μας κατάλληλη για την προσωμοίωση νευρομορφικών λειτουργιών [21–23].



Σχήμα 4.1: Εικόν
αSEMδείγματος ανεπτυγμένου MoS_2 με πολλά στρώματα.



Σχήμα 4.2: (a) Απεικόνιση της δομής του δείγματος αναφοράς και (b) η δομή με ενθυλακωμένα στρώματα MoS_2 εντός της μήτρας του SiO_2 .

4.2 Κβάντο της Αγωγιμότητας

Πριν περάσουμε στο πειραματικό κομμάτι της μελέτης και στα πλαίσια της καλύτερης κατανόησης της έννοιας της κβαντικής αγωγιμότητας και το κατά πόσο είναι σημαντική η συνεισφορά της στην βελτιστοποίηση των διατάξεων μνημών, θα επεξηγηθεί και θα εξαχθεί θεωρητικά ο μαθηματικός φορμαλισμός από τις αρχές της κβαντομηχανικής.

Όταν οι ηλεκτρονικές διατάξεις που πρέπει να μελετηθούν προσεγγίζουν τις διαστάσεις νανοκλίμακας, όπως οι διαστάσεις του αγώγιμου νήματος, τότε αναδύονται κβαντικές συμπεριφορές. Η κλασική περιγραφή της ροής του ρεύματος καταρρέει και τα κβαντομηχανικά φαινόμενα γίνονται κυρίαρχα. Πιο συγκεκριμένα, σε αντίθεση με τους κλασσικούς αγωγούς, όπου η αγωγιμότητα εξαρτάται από τον αριθμό και την κινητικότητα των φορέων φορτίου, η κβαντική αγωγιμότητα βασίζεται στη διακριτή φύση του φορτίου και στις κυματοειδείς ιδιότητες των ηλεκτρονίων. Ο μαθηματικός φορμαλισμός του Landauer, παρέχει το πλαίσιο για την κατανόηση και τον υπολογισμό της κβαντικής αγωγιμότητας προερχόμενος από τις αρχές της κβαντικής μηχανικής συνδέοντας την αγωγιμότητα ενός συστήματος με τις πιθανότητες μετάδοσης ηλεκτρονίων που διέρχονται μέσα από αυτό [24].



Σχήμα 4.3: Αναπαράσταση ενός μονοδιάστατου
 κβαντικού νήματος (quantum wire) με τις δεξαμενές ηλεκτρονίω
ν μ_L και $\mu_R.$

[25]

Ο υπολογισμός της σχέσης της κβαντικής αγωγιμότητας λαμβάνει χώρα προσεγ-

γίζοντας το αγώγιμο νήμα (CF) ως μια μεταλλική μοναδιάστατη νηματοειδή ράβδο (quantum nanowire) μήκους L. Θεωρούμε ότι η ράβδος δεξιά και αριστερά συνδέεται με δύο δεξαμενές ηλεκτρονίων αντίστοιχα που αυτό μεταφράζεται μαθηματικά ως:

$$\mu_R > \mu_L \tag{4.1}$$

όπου μ το χημικό δυναμικό της κάθε δεξαμενής που εκφράζει την απαιτούμενη ενέργεια για την πρόσθεση ή απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου στο σύστημα. Ο λόγος αυτής της συνθήκης ανισότητας είναι η δημιουργία ενός δυναμικού πόλωσης ανάλογο με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Γνωρίζουμε από τον νόμο του Ohm ότι η αγωγιμότητα δίνεται από την σχέση:

$$G = \frac{I}{V} \tag{4.2}$$

όπου I και V είναι το ρεύμα και τάση αντίστοιχα. Στην συνέχεια, από την λύση της εξίσωσης του Schrodinger για ένα μονοδιάστατο κβαντικό νήμα προκύπτει ότι η ενέργεια των ηλεκτρονίων δίνεται από την σχέση [25–27]:

$$E_i(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \epsilon_i \tag{4.3}$$

που περιγράφει την σχέση διασποράς, με το E_i να εκφράζει την ενέργεια των ηλεκτρονίων και όπου k ο κυματάριθμος. Με άλλα λόγια η σχέση εκφράζει την μεταβολή της ενέργειας των ηλεκτρονίων σε συνάρτηση με τον κυματάριθμο. Ο παράγοντας ϵ_i ορίζεται ως η ενέργεια κατωφλίου όπου είναι η ελάχιστη τιμή κατάληψης μιας ενεργειακής στάθμης μέσα στα όρια μιας υποζώνης (subband). Το συνολικό θετικό ρεύμα μέσα στην ράβδο δίνεται από την σχέση [25,28]:

$$I_i^{k>0} = \frac{e}{L} \sum_{k>0} v_i(k) f(E - \mu_L)$$
(4.4)

Η σχέση 4.4 αθροίζει το θετικό ρεύμα για όλες τις πιθανές καταστάσεις σε μια υποζώνη με το $v_i(k)$ να περιγράφει την ταχύτητα ενός ηλεκτρονίου και το f(E) είναι η κατανομή Fermi-Dirac όπου δίνει την πιθανότητα μια ενεργειακή στάθμη E_i να είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο.

Αντί να αθροίσουμε όλες τις διακριτές καταστάσεις του κυματάριθμου k, μπορούμε να ολοκληρώσουμε ως προς όλο το συνεχές φάσμα των τιμών του k έτσι [28]:

$$I_i^{k>0} = \frac{e}{\pi} \int_0^\infty v_i(k) f(E - \mu_L)$$
(4.5)

και η σχέση 4.5 λόγω της σχέσεως διασποράς 4.3 παίρνει τη μορφή:

$$I_i^{k>0} = \frac{2e}{h} \int_{\epsilon_i}^{\infty} v_i(k) f(E - \mu_L)$$

$$\tag{4.6}$$

Ταυτόχρονα, εκτός από την συνιστώσα του θετικού ρεύματος, υφίσταται και η αρνητική καθώς κάποια ηλεκτρόνια έχοντας χαμηλή πιθανότητα μετάδοσης κάνουν οπισθοσκεδάσεις με αποτέλεσμα να γυρνούν στην δεξαμενή μ_L. Η αντίστοιχη σχέση δίνεται από:

$$I_i^{k<0} = \frac{2e}{h} \int_{\epsilon_i}^{\infty} v_i(k) f(E - \mu_R)$$
(4.7)

Ως επόμενο βήμα ορίζουμε την συνάρτηση:

$$M(E) = \sum_{i} u(E - \epsilon_i) \tag{4.8}$$

Η συνάρτηση M(E) (4.8) περιγράφει τη διαφορά μεταξύ της ενέργειας E και της ενέργειας κατωφλίου ϵ_i και αντιπροσωπεύει την ενέργεια πάνω από την ενέργεια κατωφλίου για κάθε υποζώνη. Αθροίζοντας την ενέργεια σε όλες τις υποζώνες, το M(E) λαμβάνει υπόψη όλες τις διαθέσιμες ενεργειακές στάθμες για μια δεδομένη ενέργεια E. Με άλλα λόγια, η συνάρτηση M(E) αντιπροσωπεύει την ενεργειακή συνεισφορά κάθε υποζώνης στα συνολικά επίπεδα ενέργειας εντός του δεδομένου ενεργειαχού φάσματος. Χαραχτηρίζει την πυχνότητα των χαταστάσεων σε διαφορετιχές ενέργειες και παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον αριθμό των ενεργειαχών σταθμών που μπορούν να καταλάβουν τα ηλεχτρόνια εντός αυτού του ενεργειαχού εύρους. Συγχεχριμένα, η ιδιότητα αυτής της συνάρτησης γενιχά μπορεί να εχφραστεί ως:

$$u(E) = 1, E \ge 0$$

 $u(E) = 0, E < 0$
(4.9)

Στην περίπτωση μας έχοντας την σχέση 4.9 ως δεδομένο, είναι εύκολο να κατανοηθεί ότι η συνάρτηση απορρίπτει ενεργειακές καταστάσεις όπου η διαφορά $E - \epsilon_i$ είναι μικρότερη του μηδενός ή διαφορετικά, τιμές μικρότερες από την ενέργεια κατωφλίου ϵ_i δεν είναι αποδεκτές στο συγκεκριμένο σύστημα όπου το εύρος ορίζεται από την διαφορά $\mu_L - \mu_R$. Με βάση αυτόν τον συλλογισμό η σχέση 4.6 παίρνει τη μορφή [25,29]:

$$I^{k>0} = \sum_{i} I_{i}^{k>0} = \sum_{i} \frac{2e}{\hbar} \int_{\epsilon_{i}}^{\infty} f(E - \mu_{L}dE) =$$

$$= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} f(E - \mu_{L})M(E)dE$$
(4.10)

Θεωρώντας ότι η θερμοκρασία είναι T = 0 K τότε η κατανομή Fermi-Dirac διαμορφώνεται σε συνάρτηση βηματισμού και ταυτόχρονα το M(E) είναι σταθερά ακέραιων τιμών μέσα στο ενεργειακό εύρος $[\mu_L, \mu_R]$ τότε:

$$I = I^{k>0} - I^{k<0} = \frac{2e^2}{h} M \frac{\mu_L - \mu_R}{e}$$
(4.11)

με τον όρο $\frac{\mu_L - \mu_R}{e}$ να εκφράζει το δυναμικό V. Συνεπώς από την σχέση 4.2 συνεπάγεται ότι [30]:

$$G = \frac{2e^2}{h}M\tag{4.12}$$

και εφόσον το M εκφράζει στην ουσία τον αριθμό των ενεργειακών σταθμών στο συγκεκριμένο εύρος καταλήγουμε στην τελική σχέση του κβάντου της αγωγιμότητας:

$$G = \frac{2e^2}{h}n = G_0n, \ n = 1, 2, 3, \dots$$
(4.13)

Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι οι παραπάνω υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με βάση τις υποθέσεις ότι η κίνηση των ηλεκτρονίων είναι βαλλιστική (ballistic transport) που σημαίνει ότι δεν λαμβάνονται υπόψη οπισθοσχεδάσεις χαθώς χαι το μήχος χύματος των ηλεκτρονίων ισούται με το μήχος χύματος Fermi λ_F , χαι ότι η θερμοκρασία προσεγγίζει το απόλυτο μηδέν. Παρ'όλα αυτά στην παρακάτω ενότητα θα μελετηθεί διεξοδικά η ύπαρξη της κβαντικής αγωγιμότητας σε διατάξεις όπου χαρακτηρίστηκαν ηλεκτρικά σε θερμοκρασία δωματίου (T = 300 K). Το γεγονός αυτό στηρίζεται στο ότι στις διατάξεις CBRAM, ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός περιλαμβάνει την εφαρμογή μιας εξωτερικής τάσης με σκοπό την ροή ηλεκτρονιακού ρεύματος διαμέσου του αγώγιμου νήματος. Σε θερμοκρασία δωματίου, τα ηλεκτρόνια μπορούν να πραγματοποιούν φαινόμενα σύραγγας (tunneling effects) επιτρέποντάς τα να έχουν πρόσβαση σε περιορισμένες ενεργειαχές χαταστάσεις χαι να παρουσιάζουν χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τον κβαντικό περιορισμό (quantum confinement) που εισάγεται εξαιτίας των διαστάσεων του αγώγιμου νήματος. Επίσης σε θερμοκρασία δωματίου υπάρχει θερμική ενέργεια η οποία μπορεί να διευρύνει το πλάτος ενεργειαχών σταθμών, επιτρέποντας την χατάληψη χαταστάσεων υψηλότερης ενέργειας με αποτέλεσμα να διευχολύνεται η παρατήρηση της χβαντιχής αγωγιμότητας κατά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό.



Σχήμα 4.4: Σκεδαζόμενη (a) και βαλλιστική (b) μεταφορά ηλεκτρονίων σε μονοδιάστατα σύρματα. Όπου λ είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων και λ_F είναι το μήκος κύματος Fermi.

[31]

Στην επόμενη ενότητα θα περιγραφεί η μελέτη στις διατάξεις μνήμης αγώγιμης γέφυρας σε πειραματικό επίπεδο αναλύοντας και ερμηνεύοντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων συμπεριλαμβανομένων και των διαδικασιών κατασκευής των διατάξεων.

4.3 Πειραματική Διαδικασία

4.3.1 Κατασκευή της Διάταξης Μνήμης

4.3.1.1 Εναπόθεση των Λεπτών Υμενίων

Το υπόστρωμα κατασκευής της διάταξης αποτελείται από πυρίτιο τύπου p όπου πάνω σε αυτό έγινε θερμική οξείδωση αναπτύσσοντας θερμικό SiO_2 πάχους 300 nm που είναι ισχυρός μονωτής αποτρέποντας ρεύματα διαρροής των εκάστοτε διατάξεων [22]. Για την εναπόθεση των λεπτών υμενίων των μεταλλικών άνω και κάτω ηλεκτροδίων καθώς και του διηλεκτρικού, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική RF magnetron sputtering. Το άνω ηλεκτρόδιο αποτελείται από $\approx 40 \text{ nm } Ag$ και αντίστοιχα το κάτω ηλεκτρόδιο, $\approx 40 \text{ nm } TiN$. Η εναπόθεση των $\approx 15 \text{ nm } SiO_2$ διαχωρίστηκε σε δύο διαφορετικές εναποθέσεις των $\approx 7.5 \text{ nm}$ η καθεμία. Για το τελικό πάχος του SiO_2 έγινε διερεύνηση και τα 15 nm SiO_2 ικανοποιούν την απαιτούμενη συμπεριφορά της διάταξης (Σχήμα 4.5).



Σχήμα 4.5: (a) Χαρακτηριστικές I-V για 10, 15 και 40 nm πάχη και (b) αντιστάσεις των HRS και LRS συναρτήσει του πάχους.

4.3.1.2 Μεταφορά του δισδιάστατου υλικού MoS_2

Μεταξύ των δύο εναποθέσεων του SiO₂ προηγήθηκε η διαδικασία μεταφοράς του δισδιάστατου υλιχού MoS_2 (Σχήμα 4.6) με σχοπό την ενθυλάχωσή του μεταξύ των δύο στρωμάτων SiO2. Συγκεκριμένα, η διαδικασία ξεκινά καταρχάς με την ανάπτυξη του MoS_2 σε θάλαμο υψηλών θερμοκρασιών (900 C) με την τεχνική CVD όπου το υλικό αναπτύσσεται πάνω σε υπόστρωμα θερμικού οξειδίου 300 nm [32]. Στην συνέχεια, επάνω στην επιφάνεια του δείγματος λαμβάνει χώρα επίστρωση περιστροφής (spin coating) του μείγματος πολυμερούς PMMA με τολουόλη συγκέντρωσης 10% w/w και τοποθετήθηκε σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου για 24 ώρες με σχοπό να αναπτυχθεί το μείγμα στον επιθυμητό βαθμό. Το επόμενο βήμα περιλαμβάνει την εμβάπτιση της δομής SiO₂^{thermal}/MoS₂/PMMA σε υδροφθορικό οξύ 1% συγκέντρωσης έτσι ώστε να διαλύσει το θερμικό οξείδιο με σκοπό την αποκόλληση του MoS₂ και του στρώματος PMMA. Πριν την ολική αποκόλληση της στίβας MoS₂/PMMA από το υπόστρωμα, το δείγμα αφαιρέθηκε από το υδροφθορικό οξύ, ξεπλύθηκε με υπερκάθαρο νερό και στην συνέχεια επάνω από το PMMA τοποθετήθηκε ένα στρώμα ήδη αναπτυγμένου πολυμερούς PDMS πάγους 1 mm όπου οι δυνάμεις συνογής μεταξύ αυτού και του ΡΜΜΑ είναι αρχετές έτσι ώστε να αποχολληθεί ομαλά από το αρχιχό υπόστρωμα για να καταλήξουμε με την δομή PDMS/PMMA/MoS₂ η οποία πλέον μπορεί να μεταφερθεί σε υπόστρωμα επιλογής. Στην προκειμένη περίπτωση, η συγκεκριμένη στίβα μεταφέρθηκε επάνω από το πρώτο εναποτιθέν στρώμα SiO_2 άρα η δομή μας είναι $TiN/SiO_2/MoS_2/PMMA/PDMS$. Αχολούθησε η θέρμανση της διάταξης σε επιφάνεια αυξομοίωσης θερμοχρασίας στους 120 C για ένα λεπτό. Σε αυτό στο στάδιο της διαδικάσίας, το MoS₂/PMMA προσκολλάται ισχυρά στην υπόλοιπη διάταξη λόγω της θέρμανσης και ταυτόχρονα το συμπληρωματικό στρώμα PDMS αποχολλάται πολύ εύχολα χαι αφαιρείται. Άρα χαταλήγουμε με την δομή $TiN/SiO_2/MoS_2/PMMA$ και για να αφαιρεθεί το PMMA, το δείγμα εμβαπτίστη-



Σχήμα 4.6: Διαδικασία μεταφοράς του MoS₂ από το υπόστρωμα σύνθεσης στο υπόστρωμα επιλογής.

κε σε θερμή ακετόνη για δέκα λεπτά και έτσι η εναπομείνουσα διάταξη αποτελείται από $TiN/SiO_2/MoS_2$. Τελικώς, η κατασκευή της διάταξης συνεχίστηκε με την δεύτερη εναπόθεση του στρώματος οξειδίου για την ενθυλάκωση του δισδιάστατου υλικού και συνεχίστηκε με την οπτική λιθογραφία για την εγχάραξη των άνω ηλεκτροδίων Ag.

4.3.2 Χαρακτηρισμός των Υλικών

4.3.2.1 Φασματοσκοπία Raman

Το επόμενο βήμα περιλαμβάνει τον χαραχτηρισμό του αναπτυγμένου με CVD MoS_2 με μετρήσεις φασματοσχοπίας Raman (Σχήμα 4.7). Οι χαραχτηριστικές καταστάσεις δονήσεων του MoS_2 είναι οι E_{2g} και A_{1g} . Η πρώτη κατάσταση αποδίδεται στις εντός επιπέδου δονήσεις των ατόμων του θείου S σε σχέση με το ατόμο του μολυβδαινίου Mo, ενώ η δεύτερη οφείλεται στους χραδασμούς των ατόμων του Sεκτός επιπέδου. Η σχετική απόσταση αυτών των δύο χαραχτηριστικών κορυφών υποδηλώνει τον αριθμό των στρωμάτων της δομής του MoS_2 . Η μετρηθείσα χορυφή E_{2g} βρίσκεται στα 380.9 cm^{-1} , και η κορυφή A_{1g} στα 406.5 cm^{-1} που οδηγεί σε μια σχετική απόσταση κορυφών ίση με 25.6 cm^{-1} , υποδηλώνοντας δομή ενός στρώματος MoS_2 [33].



Σχήμα 4.7: Μετατόπιση *Raman* για 1 στρώμα (πράσινο), για πολλά στρώματα (κόκκινο) και για ένα στρώμα με ατέλειες (κόκκινο).

4.3.2.2 Φασματοσχοπία XPS

Πραγματοποιήθηκε επίσης περαιτέρω έλεγχος που σχετίζεται με τη στοιχειομετρία του MoS_2 χρησιμοποιώντας μετρήσεις X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) (Σχήμα 4.8). Οι πειραματικές μετρήσεις φωτοεκπομπής πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύστημα υπερυψηλού κενού (UHV) εφοδιασμένο με ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων και διάταξη ακτίνων X με μη μονοχρωματική διπλή άνοδο μαγνησίου/αλουμινίου Mg/Al. Επιπλέον, οι μετρήσεις καταγράφηκαν σε πραγματικό χρόνο με μη μονοχρωματική γραμμή MgK_{α} στα 1253.6 eV, ενώ ταυτόχρονα ο αναλυτής μεταδίδει ενέργειες των 10 eV δίνοντας πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) της κορυφής $(Ag_{3d})_{5/2}$ στα 0.85 eV. Οι κορυφές του XP αναλύθηκαν με μεικτές συναρτήσεις Gaussian – Lorentzian με ταυτόχρονη αφαίρεση του υποβάθρου Shirley. Η περιοχή ανάλυσης χαρακτηρίζεται ως κυκλική με διάμετρο 3 mm. Η δυάδα S_{2p} με τον διαχωρισμό τροχιάς σπιν (spinorbitsplitting) στα 1.2 eV παρουσιάζεται στο Σχήμα. Το $(S_{2p})_{3/2}$ βρίσκεται στα 161.9 eV που χαρακτηρίζει την δομή πολλών στρωμάτων MoS_2 .



Σχήμα 4.8: Ανάλυση XPS του MoS_2 .

4.3.2.3 Transmission Electron Microscopy - TEM

Επιπλέον, διεξήχθη επιπρόσθετη αξιολόγηση της δομής της διάταξης μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μετάδοσης (*TEM*). Η ανάλυση των σχημάτων 2 και 3 απεικονίζουν τη διατομή ολόκληρης της δομής της διάταξης επιβεβαιώνοντας την επιτυχή ενσωμάτωση των στρωμάτων του MoS_2 στην μήτρα του SiO_2 της διάταξης. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι στρώματα MoS_2 αναπτύχθηκαν με αξιοσημείωτη επιφανειακή κάλυψη στο άμορφο στρώμα του SiO_2 (Σχήμα 4.9).

Παράλληλα, πληροφορίες ελήφθησαν από την ανάλυση απεικόνισης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης υψηλής ανάλυσης (HRTEM), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2δ. Η ανάλυση έδειξε ότι η ανάπτυξη του MoS_2 συνέβη κυρίως κατά μήκος της κατεύθυνσης [0001], σχηματίζοντας μια δομή πάχους 5-6 στρωμάτων, κυρίως προσανατολισμένη κατά μήκος των επιπέδων (0002) (Σχήμα 4.10). Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το MoS_2 εμφάνισε κλίσεις και συστροφές κυρίως λόγω της απουσίας επιταξιακής σχέσης με το άμορφο SiO_2 . Αυτά τα δεδομένα υποδεικνύουν διάφορες δομικές περιπλοκές και τις προκλήσεις που σχετίζονται με την ενσωμάτωση του MoS_2 στην αρχιτεκτονική της διάταξης.

Η τελική επιβεβαίωση της ορθότητας της διάταξης επήλθε μέσω της μελέτης της χημικής σύστασης των διαφόρων υλικών της διάταξης συμπεριλαμβανομένων και των στρωμάτων του MoS₂. Η τεχνική που χρησιμοποίηθηκε είναι η φασματοσκοπία ακτίνων X Ενεργειακής Διασποράς (EDX) (Σχήμα 4.11). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης επαλήθευσαν τη δομική σύνθεση των διαφορετικών υλικών καθώς και την παρουσία των λεπτών στρωμάτων MoS₂ παρά το πολύ μικρό πάχος του. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η ενσωμάτωση των υλικών Si, S και Ti εντός του υμενίου του Ag αποδίδεται στη διαδικασία ion milling που πραγματοποιείται κατά την προετοιμασία του δείγματος για το TEM. Επιπλέον παρατηρήθηκε και η επιφανειακή τραχύτητα στο στρώμα του Ag. Για την ολοκληρωμένη εικόνα των δομικών χαρακτηριστικών, τα μετρούμενα πάχη των διαφόρων στοιχείων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 παρουσιάζοντας την ποσοτική ανάλυση της δομής της διάταξης.

Πίναχας 4.1: Πάχος των υλικών που αποτελούν την διάταξη $Ag/SiO_2/MoS_2/SiO_2/TiN$

Υλικό	Πάχος (nm)
ΤιΝ	55.4 ± 0.7
$SiO_2(1)$	8.7 ± 0.6
MoS_2	> 4
$SiO_2(2)$	6.6 ± 0.5
Ag	47 ± 9


Σχήμα 4.9: (a) Διατομή TEM (XTEM) της συνολικής διάταξης κατά μήκος του άξονα ζώνης [110] του Si, (b) διατομή TEM (XTEM) κατά μήκος του άξονα [110] ζώνης του Si, (c) XTEM κατά μήκος του [110] ζώνης Si και (d) HRTEM (HighResolutionTEM) από τα στρώματα MoS_2 .



Σχήμα 4.10: (a) Bright field STEM, (b) High angle annular dark field (HAADF) και (c) High resolution HAADF του MoS_2 που απεικονίζει το σύνολο των στρωμάτων.



Σχήμα 4.11: Energy Dispersive X-ray (EDX) ανάλυση των στοιχείων της διάταξης.

4.4 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός

4.4.1 Μετρήσεις DC

4.4.1.1 Variability

Τα σχήματα 4.14a και 4.14c απεικονίζουν τις χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης και κρεύματος (I-V) των δειγμάτων αναφοράς και ενσωμάτωσης MoS_2 , αντίστοιχα. Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των διατάξεων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη μετρήσεων ημιαγωγικών παραμέτρων Keithley 4200(4200 – SCS). Στα άνω ηλεκτρόδια εφαρμόστηκε τάση συνεχούς ρεύματος (DC) ενώ ταυτόχρονα τα κάτω ηλεκτρόδια διατηρήθηκαν γειωμένα. Και στις δύο διατάξεις εφαρμόστηκε τάση σάρωσης από -1.3 V έως 1.3 V με ανώτατο όριο ρεύματος (I_{CC}) τα 10^{-3} mA

Με βάση τις χαραχτηριστικές I - V φαίνεται ότι η μετάβαση SET, δηλαδή η μετάβαση από την κατάσταση υψηλής αντίστασης (HRS) στην μετάβαση χαμηλής αντίστασης (LRS), συνέβη στο $V_{SET} \approx 500$ όσον αφορά τα δείγματα με τα ενσωματωμένα στρώματα MoS_2 . Ταυτόχρονα, η αντίστροφη μετάβαση (RESET) παρατηρήθηκε για $V_{RESET} \approx -0, 5 - 1 V$. Οι μεταβάσεις και των δύο καταστάσεων παρουσίασαν ομαλή συμπεριφορά με την κλίση μετάβασης να κυμαίνεται στα 45 mV/dec(A) υποδεικνύοντας διπολική συμπεριφορά.

Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό και την κατάρρευση των ενδεχόμενων διηθητικών αγώγιμων νημάτων (Percolating CFs) το οποίο διευκολύνεται από το σχετικά υψηλό I_{CC} . Επίσης παρατηρήσαμε ότι διατάξεις με χαμηλότερο ρεύμα I_{CC} παρουσίασαν το φαινόμενο μεταγωγής κατωφλίου (Threshold Switching Effect) [34], όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.12. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η μείωση του I_{CC} επηρεάζει ποσοτικά την κινητική δραστηριότητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων μεταβάλλοντας έτσι τη δυναμική της ανάπτυξης καθώς και της κατάρρευσης του αγώγιμου νήματος. Επίσης η παρουσία του CF είναι ανεξάρτητη από τη συνολική επιφάνεια της διάταξης, όπως υποδεικνύεται στο Σχήμα

4.12.

Κατά την διάρχεια της μετάβασης σε χαμηλή αντίσταση (SET) παρατηρήθηχαν διαχριτά βήματα υποδειχνύοντας χβάντωση της αγωγιμότητας όπου το φαινόμενο θα αναλυθεί εχτενέστερα στην επόμενη ενότητα. Ωστόσο, από τη στιγμή που σχηματίστηχε το αγώγιμο νήμα δεν υπήρξε σημαντιχή διαφορά στη μορφολογία ή την ηλεχτριχή του συμπεριφορά, γεγονός που εξηγεί γιατί η τιμή LRS δεν αναμενόταν να διαφέρει ουσιαστιχά μεταξύ του δείγματος αναφοράς χαι του δείγματος με ενσωματωμένο MoS₂. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηχαν επιπρόσθετες μετρήσεις για την αξιολόγηση της χατανομής από χύχλο σε χύχλο χαι από διάταξη σε διάταξη χαι για τα δύο δείγματα.

Τα σχήματα 4.14b και 4.14d παρουσιάζουν τις συναρτήσεις αθροιστικής κατανομής (Cumulative Distribution Function - CDF) από κύκλο σε κύκλο. Οι διατάξεις υπεβλήθησαν σε 300 αδιάλειπτους κύκλους *DC* για 100 διαφορετικές μετρήσεις κυψελίδων μνήμης και δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική υποβάθμιση του φαινομένου. Ο λόγος της μετάβασης των καταστάσεων υψηλής και χαμηλής αντίστασης παρέμεινε σταθερός στο 10^4 καθ΄ όλη την διάρκεια των μετρήσεων. Επιπλέον, ο συντελεστής διακύμανσης (σ/μ) υπολογίστηκε και για τις δύο κατανομές δειγμάτων λαμβάνοντας υπόψη και τις δύο καταστάσεις (*HRS* και *LRS*). Τα αποτελέσματα παρουσίασαν εμφανώς βελτιωμένη μεταβλητότητα (variability) και για τις δύο καταστάσεις στο δείγμα με το ενσωματωμένο MoS_2 ενδεικνύοντας χαμηλότερη διασπορά σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς. Η χαμηλότερη και συνάμα βελτιωμένη μεταβλητότητα (variability) στη διάταξη με το ενθυλακωμένο MoS_2 , υποδηλώνει ότι τα λεπτά στρώματα MoS_2 λειτουργούν ως πλεγματική μεμβράνη για τα άτομα Agεπιτρέποντας έτσι τον καλύτερο έλεγχο της ανάπτυξης του αγώγιμου νήματος.



Σχήμα 4.12: Κατανομή της HRS
 και LRSμε βάση το εμβαδό των ηλεκτροδίων.



Σχήμα 4.13:
 aΧαρακτηριστική I-Vγια το δείγμα αναφοράς (
κόκκινο) και (b) αντίστοιχα για το δείγμα με ενσωματωμένο
 MoS_2 (μπλε) για I_{CC} 10^{-8}
 μ A



Σχήμα 4.14:
 aΧαρακτηριστική I-Vκαι (b)CDFτου δείγματος αναφοράς, (c)
 χαρακτηριστική I-Vκαι (d)CDFτου δείγματος με ενσωματομένο
 MoS_2

4.4.1.2 Κβαντική Αγωγιμότητα

Ο ρόλος του MoS₂ ως πλεγματική μεμβράνη για τα άτομα του Ag έχει επίδραση στην αγωγιμότητα κατά τη διάρκεια ανάπτυξης του αγώγιμου δρόμου. Το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στον χωρικό περιορισμό (spatial confinement) που επιτυγχάνεται καθώς τα άτομα του Ag διαπερνούν την πλεγματική αλυσίδα του δισδιάστατου υλικού. Αντιθέτως, στο δείγμα αναφοράς που δεν υπάρχει MoS₂, τα άτομα του Ag δεν περιορίζονται κατ' αυτόν τον τρόπο και ναι μεν παρουσιάζουν κάποια διακριτότητα στην αγωγιμότητα αλλά είναι τυχαία [8,35].

Συνεπώς, και οι δύο διατάξεις, $Ag/SiO_2/SiO_2/TiN$ και $Ag/SiO_2/MoS_2/SiO_2/TiN$, παρουσιάζουν διαφορετικά επίπεδα αγωγιμότητας, ανακλώντας το αντίκτυπο του χωρικού περιορισμού [36]. Στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς, εξήχθησαν τρεις καταστάσεις κβαντικής αγωγιμότητας (Σχήμα 4.15*a*). Ωστόσο, όταν το MoS_2 είναι ενσωματωμένο εντός της μήτρας SiO_2 καταγράφηκαν επτά διαφορετικές καταστάσεις αγωγιμότητας με βήμα μέτρησης τα 20 mV (Σχήμα 4.15b).

Η διαχριτές στάθμες της αγωγιμότητας που παρατηρήθηκαν στο δείγμα Ag/SiO₂/SiO₂/TiN αποδίδονται σε ατέλειες που διέπουν την άμορφη δομή του διηλεκτρικού που με τη σειρά τους οδηγούν στο σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου και επακόλουθων αγώγιμων νημάτων [37] όπου παρέχουν διάφορα μονοπάτια αγωγιμότητας στο διηλεκτρικό.

Στη παρούσα μελέτη ισχυριστήχαμε ότι τα αγώγιμα νήματα σχηματίζονται μέσω της χίνησης των ιόντων Ag εντός του οξειδίου και διέπονται από τους φυσιχούς μηχανισμούς της διάχυσης των ιόντων όπως αναλύθηχε στην υποενότητα 2.3.4.3. Το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι ο σχηματισμός αγώγιμου νήματος ατομιχών διαστάσεων επέτρεψε την παρατήρηση της χβαντιχής αγωγιμότητας σε χαμηλά επίπεδα ισχύος σε σύγχριση με τον σχηματισμό αγώγιμου νήματος που οφείλεται στις χενές θέσεις οξυγόνου όπου απαιτούνται συνήθως υψηλότερα ρεύματα. Κατά συνέπεια, η ενθυλάχωση λεπτών μεμβρανών MoS₂ μεταξύ των στρωμάτων οξειδίου επιτρέπει την ελεγχόμενη ανάπτυξη του CF [38].

Ωστόσο, όπως παρατηρείται στα Σχήματ
α4.15a και 4.15b, και τα δύο δείγματα φαίνεται να στερούνται ορισμένων αχέραιων χαταστάσεων χβαντιχής αγωγιμότητας, ενώ επίσης παρουσιάζονται χαταστάσεις με ημιαχέραιες τιμές αγωγιμότητας [38-41]. Αυτή η παρατήρηση υποδηλώνει την παρουσία πολλαπλών αγώγιμων καναλιών με κάθε κανάλι να έχει ξεχωριστή τιμή συντελεστή μετάδοσης που προέρχεται από το φαινόμενο σήραγγας [42]. Σύμφωνα με την θεωρία του κβαντικού νήματος (quantum wire concept), βαλλιστικής μετάδοσης (υποενότητα 4.2), το άθροισμα των συνεισφορών από τους συντελεστές μετάδοσης των χαναλιών που προχύπτουν, μπορεί να οδηγήσει σε μη ακέραιες τιμές και κατ΄ επέκταση να ερμηνεύσει την εμφάνιση καταστάσεων ημιακέραιας τιμής λαμβάνοντας υπόψη τον συντελεστή μετάδοσης ως διάφορο της μονάδας για ένα συγκεκριμένο κανάλι. Η ημιακέραια τιμή συνεπάγεται συνεισφορά στο ρεύμα και στις δύο δεξαμενές ηλεκτρονίων (ηλεκτρόδια). Στην περίπτωση απώλειας στάθμης, ο συντελεστής μετάδοσης είναι αρχετά μιχρότερος της μονάδας που σημαίνει ότι το συγκεκριμένο κανάλι δεν συνεισφέρει στην αγωγιμότητα. Το σχήμα 4.15c απεικονίζει τις μετρούμενες καταστάσεις κβαντικής αγωγιμότητας μετά από 500 κύκλους, παρέχοντας πιο ευκρινή εικόνα για τη συμπεριφορά του συστήματος.

Συνοπτικά, ο ρόλος του MoS₂ ως πλεγματική μεμβράνη και κατ΄ επέκταση η ελεγχόμενη ανάπτυξη του αγώγιμου νήματος εντός διάταξης, οδηγεί στην παρατήρηση διακριτών επιπέδων αγωγιμότητας. Η παρουσία τόσο ακέραιων όσο και ημιακέραιων καταστάσεων υποδηλώνει την ύπαρξη πολλαπλών κβαντικών καναλιών, δίνοντας έμφαση στη σύνθετη φύση της αγωγιμότητας στο όλο σύστημα.



Σχήμα 4.15: Τα (a) και (b) απεικονίζουν τις κβαντικές αγωγιμότητες σε συνάρτηση με την τάση για το δείγμα αναφοράς και με MoS_2 αντίστοιχα και c φαίνονται οι κβαντικές καταστάσεις της αγωγιμότητας μετά απο 500 κύκλους.

4.5 Παλμικές Μετρήσεις

Η δυναμική του φαινομένους μετάβασης των καταστάσεων του SET και του RESET των διατάξεων διερευνήθηκε αναλύοντας την ταχύτητα μετάβασης τόσο στις διατάξεις με ενσωματωμένο MoS_2 όσο και στις διατάξεις αναφοράς. Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή τετραγωνικών παλμών με πλάτος 1 μs και πλάτος $\pm 0,9 V$. Οι παλμοί προγραμματισμού απεικονίζονται στο σχήμα 4.16 με το δείγμα αναφοράς να φαίνεται κόκκινο και το δείγμα με ενσωματωμένο MoS_2 , με μπλε χρώμα.

Ο χρόνος καθυστέρησης, που αναφέρεται ως t_{SET} και t_{RESET} αντιπροσωπεύει τη διάρκεια μεταξύ της έναρξης των παλμικών ερεθισμάτων και της πραγματικής μετάβασης της διάταξης, τόσο για τις λειτουργίες SET όσο και για τις λειτουργίες RESET [43]. Με άλλα λόγια, μετρά τον χρόνο που απαιτείται για να παρουσιάσει η διάταξη την επιθυμητή αλλαγή αγωγιμότητας με βάση την απόκριση στους παλμούς που εφαρμόζονται.

Τα αποτελέσματα υποδειχνύουν ότι ο χρόνος χαθυστέρησης $t_{SET} = 39.9 ns$ (Σχήμα 4.16a) είναι απαραίτητος για να παρατηρηθεί αύξηση του ρεύματος χατά τη μετάβαση SET. Ομοίως, απαιτείται χαθυστέρηση $t_{RESET} = 230 ns$ (Σχήμα 4.16b) για να ελαχιστοποιηθεί η τιμή του ρεύματος χατά τη μετάβαση RESET του δείγματος αναφοράς.

Στην περίπτωση του δείγματος με το MoS_2 , παρατηρήθηκαν ελαφρώς μεγαλύτεροι χρόνοι καθυστέρησης. Συγκεκριμένα, χρειάστηκε καθυστέρηση tSET = 53.6 ns (Σχήμα 4.16c) για να επιτευχθεί αξιοσημείωτη αύξηση του ρεύματος κατά τη μετάβαση SET, ενώ καθυστέρηση $t_{RESET} = 254,7 ns$ (Σχήμα 4.16d) για να μειωθεί αποτελεσματικά η τιμή του ρεύματος κατά τη μετάβαση RESET.

Παρατηρήσαμε ότι οι χρόνοι καθυστέρησης με το MoS₂ είναι ελαφρώς μεγαλύτεροι σε σύγκριση από εκείνους του δείγματος αναφοράς. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των λεπτών στρωμάτων MoS₂ που λειτουργούν ως φράγμα, επιβρα-



δύνοντας τη μεταφορά ιόντων Ag και εμποδίζοντας το σχηματισμό του αγώγιμου νήματος.

Σχήμα 4.16: (a), (b) t_{SET} και t_{RESET} για το δείγμα αναφοράς και (c), (d) για το δείγμα με το ενσωματωμένο MoS_2 αντίστοιχα.

4.5.1 Endurance and Retention

Για την επιπλέον αξιολόγηση της λειτουργικότητας των διατάξεων, εφαρμόστηκε ακολουθία παλμών για να εξετασθεί η ικανότητα συγκράτησης της πληροφορίας (retention) και αντοχής (endurance) τόσο στα δείγματα αναφοράς όσο και στα δείγματα με MoS_2 σε ένα κελί μνήμης. Η απόδοση της αντοχής των δειγμάτων παρουσιάζεται στο σχήμα 4.17, με το δείγμα αναφοράς να είναι με κόκκινο και μπλε με το MoS_2 .

Για τις μετρήσεις αντοχής, εφαρμόστηκε μια ακολουθία τριγωνικών παλμών σε αρκετά κελιά μνήμης από ολόκληρο δείγμα συνολικά για 10^6 κύκλους. Το πλάτος των παλμών ορίστηκε ως 10^{-5} s με εύρος τάσης 4 V και -4 V για την ανάγνωση της κατάστασης χαμηλής αντίστασης (LRS) και 1 V και -0.5 V για την κατάσταση υψηλής αντίστασης (HRS) με τον λόγο των τιμών των αντιστάσεων να παραμένει σταθερός και ίσος με 10^3 καθ' όλη την διάρκεια του κύκλου.

Οι μετρήσεις συγκράτησης πληροφορίας έγιναν με την εφαρμογή παλμών πλάτους 4 V για την LRS και -0.5 V για την HRS. Στο σχήμα 4.17 φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και για τις δύο περιπτώσεις. Συνεπάγεται ότι δεν υπήρξαν σημαντικές διακυμάνσεις σε χρονικό διάστημα 10^4 s υποδεικνύοντας σταθερότητα όσον αφορά τις στάθμες της αγωγιμότητας [44]. Ωστόσο, σύγκρίνοντας τα δύο δείγματα μεταξύ τους, φαίνεται ότι το δείγμα με MoS_2 εμφάνισε λιγότερες διακυμάνσεις ικανοποιώντας για άλλη μια φορά την περιορισμένη μεταβλητότητα (variability) λόγω της ύπαρξης του MoS_2 . Περαιτέρω μετρήσεις από κελί σε κελί για τα ενσωματωμένα δείγματα MoS_2 φαίνονται στο σχήμα 4.18.



Σχήμα 4.17: (a) και (b) endurance και retention για το δείγμα αναφοράς και αντίστοιχα (c) και (d) για το δείγμα με MoS_2 .



Σχήμα 4.18: Endurance και retention για διάφορα κελιά μνήμης.

4.5.2 Παλμικές Μετρήσεις Κβαντικής Αγωγιμότητας

Στο επόμενο στάδιο των μετρήσεων, έλαβε χώρα λεπτομερής ανάλυση της κβαντικής αγωγιμότητας με την εφαρμογή ακολουθίας εικοσιτεσσάρων (24) παλμών εγγραφής και ανάγνωσης με πλάτος 10 ms και διάστημα 1 ms (Σχήμα 4.19). Για το δείγμα αναφοράς παρατηρήθηκαν οκτώ διακριτές καταστάσεις κβαντικής αγωγιμότητας (Σχήμα 4.20*a*), που είναι πέντε περισσότερες καταστάσεις σε σύγκριση με τις μετρήσεις με DC. Ομοίως, για δείγμα με MoS₂, καταγράφηκαν δέκα καταστάσεις κβαντικής αγωγιμότητας (Σχήμα 4.20*b*).

Επιπλέον, στο Σχήμα 4.21 φαίνεται η κατανομή της συγκράτησης (retention) των σταθμών της κβαντικής αγωγιμότητας για το δείγμα με MoS_2 για χρονική διάρκεια $10^4 s$. Στην εικόνα φαίνεται ξεκάθαρα ότι η συμπεριφορά της κβαντικής αγωγιμότητας στο δείγμα με MoS_2 μπορεί να ελεγχθεί και να αναπαραχθεί.

Τα αποτέλεσματα των μετρήσεων αυτών είναι σημαντικά καθώς φαίνεται ότι η ύπαρξη του MoS₂ παίζει ιδιαίτερο ρόλο στην βελτιστοποίηση της λειτουργίας της μνήμης καθώς φαίνεται ότι εισάγει προοπτικές για κατασκευή διατάξεων μνημών πολλών bit με ικανοποιητική ομοιομορφία εφ΄όσον καθίσταται δυνατός ο έλεγχος και η αναπαραγωγή των κβαντικών καταστάσεων μέσω του MoS₂ [45].



Σχήμα 4.19: Αυξανόμενη ακολουθία παλμών και ρεύμα σε συνάρτηση με τον χρόνο.



Σχήμα 4.20: (a) και (b) κβαντικές αγωγιμότητες με παλμικές μετρήσεις για το δείγμα αναφοράς και MoS_2 αντίστοιχα.



Σχήμα 4.21: Retention για τις κβαντικές στάθμες της αγωγιμότητας του δείγματος με *MoS*₂.

4.5.3 Συναπτικές Ιδιότητες

Η μετάδοση πληροφοριών στους βιολογιχούς νευρώνες γίνεται μέσω μιχρών παλμών τάσης που είναι γνωστοί ως δυναμιχά δράσης. Η αποθήχευση χαι η επεξεργασία αυτών των σημάτων λαμβάνει χώρα στις συνάψεις, οι οποίες δημιουργούν ισχυρές συνδέσεις μεταξύ των προσυναπτιχών χαι μετασυναπτιχών νευρώνων. Στο επίπεδο των ηλεχτρονιχών διατάξεων, μια νευρωνιχή σύναψη μπορεί να αναπαρασταθεί από μια διάταξη, όπου το άνω ηλεχτρόδιο χαι το χάτω ηλεχτρόδιο συνδέονται με ένα στρώμα οξειδίου (υποενότητα 3.4.2) [44,46]. Στην παρούσα μελέτη, η διερεύνηση των συναπτιχών χαραχτηριστιχών θα εξετασθεί για τις διατάξεις $Ag/SiO_2/SiO_2/TiN$ χαθώς χαι $Aq/SiO_2/MoS_2/SiO_2/TiN$.

Τα βασικά συναπτικά χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν είναι τα φαινόμενα ενίσχυσης και κατάθλιψης. Αυτό επιτεύχθηκε με την εφαρμογή ακολουθίας 20 παλμών, με 10 παλμούς να έχουν θετικό πλάτος ακολουθούμενο από 10 παλμούς με αρνητικό πλάτος (A = ± 3V και $w = 10^{-4}$ s). Παρατηρήθηκε ότι μετά από κάθε παλμό με θετικό πλάτος, υπήρχε μια αύξηση στο ρεύμα ανάλογη με την μετασυναπτική συμπεριφορά μιας βιολογικής σύναψης που αναφέρεται ως ενίσχυση. Αντίθετα, κάθε παλμός με αρνητικό πλάτος οδήγησε σε μείωση του ρεύματος, αντιπροσωπεύοντας το φαινόμενο της κατάθλιψης. Τα σχήματα 4.22*f* και 4.22*g* απεικονίζουν τα χαρακτηριστικά ενίσχυσης και κατάθλιψης των διατάξεων, αποδεικνύοντας την αξιοπιστία τους όσον αφορά τη συναπτική συμπεριφορά η οποία εκφράζεται με όρους κβαντικής αγωγιμότητας.

Συγκρίνοντας τα δύο δείγματα, παρατηρήσαμε ότι η διατάξεις με το ενθυλακωμένο MoS₂ σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς παρουσίασαν σταδιακή αύξηση του ρεύματος και κατά συνέπεια ενισχυμένη γραμμικότητα. Ο βαθμός γραμμικότητας, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 4.22g, παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία εκμάθησης ενός τεχνητού νευρωνικού δικτύου, καθώς συνάδει με την γραμμική συμπεριφορά του συναπτικού βάρους [47, 48]. Η βελτιωμένη γραμμικότητα της διάταξης με το ενσωματωμένο MoS₂ αποδίδεται στην κβαντική αγωγιμότητα που αποδίδεται στο δισδιάστατο υλικό και κατά συνέπεια, το ρεύμα δεν αυξάνεται απότομα αλλά ακολουθεί μια σταδιακή γραμμική αύξηση.

Μια εφαρμογή στην οποία μπορεί να φάνει ξεκάθαρα το πλεονέκτημα της ενισχυμένης γραμμικότητας που παρουσιάζεται στο δείγμα με MoS₂, είναι η αποτελεσματικότητα και η ακρίβεια αναγνώρισης ενός μοτίβου. Για τον λόγο αυτό έλαβε χώρα η προσομοίωση ενός νευρωνικού δικτύου με στόχο την αναγνώριση εικόνων που απεικονίζουν απλούς αριθμούς γραμμένους από ανθρώπινο χέρι (βάση δεδομένων MNIST) (Σχήμα 4.23*a*). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε ένα νευρωνικό δίκυο τύπου Recurent Neural Network το οποίο έχει το χαρακτηριστικό ότι η απαιτούμενη μη γραμμική συμπεριφορά ενός κλασσικού νευρωνικού δικτύου επιτυγχάνεται μέσω του μπλόκ δεξαμενής (Reservoir Computing) [49]. Σε επίπεδο ηλεκτρονικών διατάξεων, το Reservoir Computing χρησιμοποιεί τις ιδιότητες βραχυ-

πρόθεσμης μνήμης πτητιχών memristor (Φαινόμενο Τάσης Κατωφλίου - Threshold Switching Effect)(Σχήμα 4.23b) χωρίς την απαίτηση εκπαίδευσης το οποίο μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή παλμών τάσης. Στην συνέχεια οι αποκρίσεις της δεξαμενής οδηγούν σε μια διασταυρούμενη συστοιχία μη πτητικών μνημών (Σχήμα 4.23c) για την εκπαίδευση, όπου μόνο οι συνάψεις (μη πτητικές μνήμες) της διασταυρούμενης συστοιχίας απαιτούν εκπαίδευση, η οποία οδηγεί αυτόματα σε χαμηλότερες απαιτήσεις ισχύος. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή δέχεται ως είσοδο την ένταση των ειχονοστοιχείων δυαδιχών ειχόνων με μεγέθη 21×20 pixel, που περιέχουν τις πληροφορίες χειρόγραφων ψηφίων από το σύνολο δεδομένων MNIST. Κάθε ειχόνα αναδιαμορφώνεται και κάθε σειρά της νέας εικόνας μετατρέπεται σε ροή παλμού σύμφωνα με την κατάσταση κάθε pixel (μαύρο ή άσπρο) στη σειρά. Με τα δεδομένα αυτά και λαμβάνοντας υπόψη τον συντελεστή γραμμικότητας ο οποίος προκύπτει από τις κατανομές PPF και PPD των σχημάτων 4.22f και 4.22g για το δείγμα αναφοράς και το δείγμα με MoS2 αντίστοιχα, συμπεραίνουμε ότι η αναγνώριση των ψηφίων όσον αφορά το δείγμα με το ενσωματωμένο MoS_2 παρουσίασε μεγαλύτερη αχρίβεια (84.6%) σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς (52.19%) όπως φαίνεται στο σχήμα 4.24, με κάθε pixel να αναπαριστά μια τιμή αγωγιμότητας όπου στην προκειμένη περίπτωση οι τιμές είναι κανονικοποιημένες [50].



Σχήμα 4.22: (a), (b), (c), (d) σχηματική αναπαράσταση της συναπτικής ενίσχυσης και κατάθλιψης σε επίπεδο διάταξης, (e) ακολουθία παλμών με θετικό και αρνητικό πλάτος, (f) και (g) ενίσχυση και κατάθλιψη των δειγμάτων αναφοράς και με ενσωματωμένο MoS_2 αντίστοιχα.



Σχήμα 4.23: Ψηφία βάσης δεδομένων MNIST (a), Reservoir Computing σε επίπεδο πτητιχών μνημών (b), διασταυρούμενη συστοιχία μη πτητιχών μνημών (c).

[51]



Σχήμα 4.24: Ψηφίο MNIST 52.19 % αχρίβεια αναγνώρισης στο δείγμα αναφοράς (a) και 84.6 % στο δείγμα με MoS_2 (b).

4.5.4 Αλλαγή Θέσης Ενσωμάτωσης MoS_2 Εντός Διάταξης CBRAM

Στις προηγούμενες υποενότητες, διερευνήθηκε η επίδραση των ενσωματωμένων στρωμάτων MoS_2 μέσα σε διάταξη CBRAM, που αποτελείται από στρώμα αργύρου πάχους 40 nm (Ag) ως άνω ηλεκτρόδιο, με το MoS_2 τοποθετημένο μεταξύ δύο στρωμάτων διοξειδίου του πυριτίου πάχους 10 nm (SiO2) και κάτω ηλεκτρόδιο, νιτριδίου του τιτανίου (TiN) πάχους 40 nm. Η μελέτη έδειξε το αντίκτυπο του MoS_2 στη διαμόρφωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της διάταξης CBRAM και εξείχθησαν πληροφορίες για τις πιθανές εφαρμογές της μέσω των φαινομένων που παρουσίασε με βάση τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό της

Σε αυτήν την υποενότητα, παρουσιάζεται μια μελέτη που διερευνά την επίδραση της τοποθέτησης του MoS_2 σε διάταξη CBRAM. Συγχεχριμένα, εξετάζουμε δύο διαφορετιχές περιπτώσεις: το MoS_2 τοποθετημένο χάτω από το στρώμα Ag χαι πάνω από το στρώμα SiO_2 , χαι επίσης χάτω από το στρώμα SiO_2 χαι πάνω από το χάτω ηλεχτρόδιο TiN (Σχήμα 4.23a χαι b). Με αυτήν την μελέτη στόχος είναι να αποχτηθούν περισσότερες πληροφορίες για τον ρόλο του MoS_2 στην διάταξη CBRAM. Η χατασχευή των διατάξεων πραγματοποιήθηχε χρησιμοποιώντας τις ίδιες τεχνιχές χαι μεθόδους όπως στην περίπτωση όπου το MoS_2 τοποθετήθηχε εντός μήτρας οξειδίου. Η RF magnetron sputtering τεχνιχή για την εναπόθεση των υμενίων χαθώς χαι η διαδιχασία μεταφοράς του δισδιάστατου υλιχού.

Στα σχήματα 4.24a και 4.24b φαίνονται οι χαρακτηριστικές I - V του δείγματος αναφοράς και των περιπτώσεων όπου το MoS_2 βρίσκεται πάνω και κάτω από το στρώμα του SiO_2 για τάσεις σάρωσης από -0.5 έως 0.5 V και 1 έως -1 V.

Στην περίπτωση όπου το MoS₂ βρίσκεται κάτω από το SiO₂ (κόκκινη καμπύλη), που συνεπάγεται ότι η ανάπτυξη του SiO₂ έλαβε χώρα πάνω από τα στρώματα του MoS₂, παρατηρούμε ότι καθώς ανεβαίνει η τάση, η συμπεριφορά της διάταξης οδηγείται προς την κατάρρευση. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε ατέλειες που ενδεχομένως να δημιουργήθηκαν κατά την διάρκεια της μεταφοράς του δισδιάστατου υλικού πάνω στο στρώμα του *TiN*. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία πορώδους και διαρρέοντος στρώματος *SiO*₂ [52].

Στην συνέχεια, όταν στρώματα τοποθετούνται πάνω από το στρώμα του SiO_2 (μπλε), φαίνεται ότι η διάταξη δεν ανταποκρίνεται στις μικρές τάσεις δίνοντας μια πτητική συμπεριφορά, ενώ σε μεγαλύτερη τάση φαίνεται ότι δημιουργείται μια μη πτητική συμπεριφορά που παρ'όλα αυτά δεν συνάδει με την αναμενόμενη. Η αιτία κείτεται στο γεγονός ότι στην επιφάνεια του MoS_2 δημιουργείται ένα φυσικό στρώμα οξειδίου λόγω αλληλεπίδρασης με την υγρασία του περιβάλλοντος (native oxide) και σε συνδυασμό με την διαδικασία εγχάραξης και εναπόθεσης του άνω ηλεκτροδίου Ag, η συμπεριφορά της διάταξης αποκλίνει από την αναμενόμενη.

Δεδομένων αυτών των προκλήσεων, φαίνεται ότι οι ατέλειες στο MoS₂ ενδέχεται να επηρρεάζουν αρνητικά την συμπεριφορά της συνολικής διάταξης εισάγωντας περιορισμούς όσον αφορά την θέση στην οποία θα τοποθετηθεί. Τελικώς διαπιστώσαμε ότι η αναμενόμενη και βελτιωμένη συμπεριφορά επήλθε τοποθετώντας το δισδιάστατο υλικό εντός της μήτρας του οξειδίου που παραμένει απομονωμένο από εξωτερικούς παράγοντες [53,54].



Σχήμα 4.25: (a) διάταξη CBRAM με στρώματα MoS_2 πάνω από το στρώμα του SiO_2 και (b) η διάταξη με το MoS_2 κάτω από το στρώμα SiO_2 .



Σχήμα 4.26: Χαρακτηριστικές I - V, (a) για το MoS_2 τοποθετημένο άνω του στρώματος οξειδίου (μπλε), εκατέρωθεν του οξειδίου (κόκκινο) και δείγμα αναφοράς (μαύρο) για 0.5 V, (b) αντίστοιχα για 1 V.

4.5.5 Συμπεράσματα

Τα δομικά χαρακτηριστικά των λεπτών στρωμάτων MoS_2 που αναπτύχθηκαν με την τεχνική CVD έδειξαν ότι η ενσωμάτωσή τους εντός μήτρας SiO_2 έχει ισχυρό αντίκτυπο σον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των διατάξεων. Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι τα πολλαπλά στρώματα MoS_2 δεν καλύπτουν πλήρως την επιφάνεια του δείγματος, όπως παρατηρείται στο σχήμα 4.1. Αυτό σημαίνει ότι σε ορισμένες περιοχές, η περιοχή του άνω ηλεκτροδίου ενδέχεται να μην καλύπτεται εξ ολοκλήρου από τα στρώματα του MoS_2 . Για να αποκτήσουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα, αναλύσαμε στατιστικά την κάλυψη της επιφάνειας. Η στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας εικόνες SEM σε συνδυασμό με το λογισμικό ImageJ. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέση κάλυψη από τα στρώματα MoS_2 απαρτίζει το 71,55% σε 15 διαφορετικές περιοχές (Σχήμα 4.23). Αυτό υποδηλώνει ότι κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του αγώγιμου νήματος, τα άτομα Ag ενδέχεται να μην περάσουν μέσα από το πλέγμα του MoS_2 , γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τη συμπεριφορά των δειγμάτων αναφοράς που παρατηρούνται στις ηλεκτρικές μετρήσεις.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό του δισδιάστατου υλικού MoS_2 είναι η φάση 2H (ημιαγώγιμη κατάσταση) και η κατακόρυφη ευθυγράμμιση των στρωμάτων. Επιπλέον, ο αριθμός των στρωμάτων σε όλη την επιφάνεια ποικίλλει. Για να προσδιορίσουμε τον ακριβή αριθμό, πραγματοποιήθηκε ανάλυση φασματοσκοπίας Raman σε 20 φάσματα που αποκτήθηκαν από διαφορετικές περιοχές με εμβαδόν $100x100 \ \mu m$. Χρησιμοποιώντας ως γνώμονα τις χαρακτηριστικές κορυφές A_{1g} και E_{2g} του MoS_2 , προσδιορίσαμε τον ακριβή αριθμό των στρωμάτων που είναι μεταξύ τεσσάρων και πέντε [55]. Στο σχήμα 4.23b, το ιστόγραμμα δείχνει την κατανομή του αριθμού των στρωμάτων και το ποσοστό της επιφάνειας που καλύπτεται από το καθένα.

Παρόλο που η διάταξη με το ενσωματωμένο MoS₂ παρουσιάζει βελτιωμένη μεταβλητότητα σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς, εξακολουθούν να υπάρχουν διακυμάνσεις που πιθανώς οφείλονται στην ποικιλία του αριθμού των στρωμάτων. Θεωρούμε ότι ενώ σχηματίζεται το αγώγιμο νήμα και τα άτομα Ag διαπερνούν τα πολλαπλά στρώματα του MoS₂, παρουσιάζεται μια δενδριτική μορφολογία που συνεπάγεται πολλαπλά CFs με αποτέλεσμα να προκαλούν τις διακυμάνσεις της μεταβλητότητας. Παρατηρήσαμε επίσης ότι αυτή η συνθήχη επηρεάζει το φαινόμενο της χβαντιχής αγωγιμότητας με την παρουσία σταθμών ημιαχέραιων τιμών. Μια μελλοντιχή δουλειά θα ήταν να επικεντρωθούμε στη μελέτη της διάταξης με την ύπαρξη ενός μόνο στρώματος MoS₂. Επιπλέον, πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με τη διάχυση των ατόμων Ag μέσω πολλαπλών στρωμάτων μπορούν να αποκτηθούν λαμβάνοντας υπόψη τους υπολογισμούς της συναρτησιαχής θεωρίας πυχνότητας (Density Functional Theory - DFT) που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία όπου η διάχυση των ατόμων Ag λαμβάνει χώρα μέσω των ατόμων του θείου S. Συγκεκριμένα, η αντικατάσταση του S από τον Ag ευνοείται ενεργειαχά, γεγονός που δημιουργεί ατέλεια στη δομή. Επίσης μπορεί να μελετηθεί η διάχυση μέσω της χρυσταλλιχής δομής ενός ή πολλαπλών στρωμάτων όπου μπορεί να λαμβάνει χώρα κατακόρυφη διάχυση μέσω των χενών μεταξύ των στρωμάτων του MoS_2 ή χαι οριζόντια διάχυση μέσα από τα πλευρικά κενά των δομών. Το ενεργειακό κατώφλι όσον αφορά αυτούς τους μηχανισμούς διάχυσης, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία και είναι $0.31 \ eV$ και $1.3 \ eV$ αντίστοιχα [56].

Ως αποτέλεσμα, η ποσότητα των διαφόρων στρωμάτων MoS₂ επηρεάζει θετικά την ομοιομορφία του φαινομένου μεταβλητής αντίστασης λόγω της κατανομής των διαδρομών διήθησης (percolating paths) για τη διάχυση των ατόμων Ag.

Συμπεραίνουμε ότι η διάταξη με τα ενθυλαχωμένα στρώματα του MoS₂ βελτίωσε τα χαραχτηριστικά της CBRAM επηρεάζοντας τον σχηματισμό του αγώγιμου νήματος και τη διάμετρό του με αποτέλεσμα την βελτιωμένη μεταβλητότητα καθώς και την διαχριτότητα της αγωγιμότητας με προφανή βελτίωση της ικανότητας μνήμης. Επιπλέον, ο βελτιωμένος συντελεστής γραμμικότητας που προέχυψε από την ανάλυση των συναπτικών ιδιοτήτων PPF και PPD, απέδωσε εμφανώς βελτιωμένο ποσοστό αναγνώρισης μοτίβου κατά την εφαρμογή του σε ένα νευρωνικό δίκτυο. Παρακάτω, ο πίνακας 2 συνοψίζει διάφορα χαρακτηριστικά διατάξεων μεταβλητής αντίστασης με ενσωμάτωση δισδιάστατων υλικών από πρόσφατες μελέτες.



Σχήμα 4.27: (a) Συνολική κάλυψη επιφάνειας από 15 διαφορετικές περιοχές του δείγματος με ενσωματωμένο MoS₂ και (b) ο αριθμός των στρωμάτων και το ποσοστό κάλυψής τους.

Switching mate-	SET/RESET	Conductance	Synaptic proper-	Reference
rial	voltage (V)	steps	ties	
hBN	-0.4/+0.4	1,2,3	x	[13]
SiO_2	-1.6/1.6	5	X	[10]
SiO ₂	-9/3	4	х	[9]
Ta_2O_5	-0.4/+0.4	5	\checkmark	[23]
SiO ₂	-0.3/+0.3	8	X	[38]
HfO_x	-0.9/+0.6	< 10	X	[45]
AgI	-0.1/+0.3	5	х	[57]
Graphene	-1/+3	6	х	[35]
$NbSe_2$	-1/+1	X	\checkmark	[58]
ZnO	-4,5/-7	6	х	[59]
TiO_2	-1/+2	< 8	\checkmark	[60]
$\boxed{\text{PMMA}/MoS_2QD}$	-1.1/+0.7	< 8	X	[61]
MoS_2	-1.3/+1.3	8	\checkmark	This work

Table 4.2: Switching characteristics of recently reported devices

Βιβλιογραφία

- Bocquet, Marc, Damien Deleruyelle, Hassen Aziza, Christophe Muller, Jean-Michel Portal, Thomas Cabout, and Eric Jalaguier. robust compact model for bipolar oxide-based resistive switching memories. *IEEE transactions on electron devices*, 61(3):674–681, 2014.
- [2] Attilio Belmonte, Umberto Celano, Zhe Chen, Janaki Radhaskrishnan, Augusto Redolfi, Sergiu Clima, Olivier Richard, Hugo Bender, Gouri Sankar Kar, Wilfried Vandervorst, and Ludovic Goux. Voltage-controlled reverse filament growth boosts resistive switching memory. *Nano Research*, 11:4017– 4025, 8 2018.
- [3] J. R. Jameson, P. Blanchard, C. Cheng, J. Dinh, A. Gallo, V. Gopalakrishnan, C. Gopalan, B. Guichet, S. Hsu, D. Kamalanathan, D. Kim, F. Koushan, M. Kwan, K. Law, D. Lewis, Y. Ma, V. McCaffrey, S. Park, S. Puthenthermadam, E. Runnion, J. Sanchez, J. Shields, K. Tsai, A. Tysdal, D. Wang, R. Williams, M. N. Kozicki, J. Wang, V. Gopinath, S. Hollmer, and M. Van Buskirk. Conductive-bridge memory (cbram) with excellent high-temperature retention. 2013 IEEE International Electron Devices Meeting, pages 30.1.1–30.1.4, 12 2013.
- [4] Attilio Belmonte, Umberto Celano, Augusto Redolfi, Andrea Fantini, Robert Muller, Wilfried Vandervorst, Michel Houssa, Malgorzata Jurczak, and Lu-

dovic Goux. Analysis of the excellent memory disturb characteristics of a hourglass-shaped filament in $al_2o_3/cu - based$ cbram devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 62:2007–2013, 6 2015.

- [5] Xiaoning Zhao, Jiaqi Xu, Dan Xie, Zhongqiang Wang, Haiyang Xu, Ya Lin, Junli Hu, and Yichun Liu. Natural acidic polysaccharide-based memristors for transient electronics: Highly controllable quantized conductance for integrated memory and nonvolatile logic applications. *Advanced Materials*, 33(52):2104023, 2021.
- [6] Wei Yi, Sergey E Savel'Ev, Gilberto Medeiros-Ribeiro, Feng Miao, M-X Zhang, J Joshua Yang, Alexander M Bratkovsky, and R Stanley Williams. Quantized conductance coincides with state instability and excess noise in tantalum oxide memristors. *Nature communications*, 7(1):11142, 2016.
- [7] Chandreswar Mahata, Muhammad Ismail, and Sungjun Kim. Conductance quantization control and neuromorphic properties in pt-nanoparticle incorporated hfalo_x alloy memristor. Applied Physics Letters, 119(22):221601, 2021.
- [8] Facai Wu, Shuyao Si, Peng Cao, Wei Wei, Xiaolong Zhao, Tuo Shi, Xumeng Zhang, Jianwei Ma, Rongrong Cao, Lei Liao, et al. Interface engineering via mos₂ insertion layer for improving resistive switching of conductive-bridging random access memory. Advanced Electronic Materials, 5(4):1800747, 2019.
- [9] S Gao, C Chen, Z Zhai, HY Liu, YS Lin, SZ Li, SH Lu, GY Wang, C Song, F Zeng, et al. Resistive switching and conductance quantization in ag/sio₂/ito resistive memories. Applied Physics Letters, 105(6):063504, 2014.

- [10] Xiaojian Zhu, Wenjing Su, Yiwei Liu, Benlin Hu, Liang Pan, Wei Lu, Jiandi Zhang, and Run-Wei Li. Observation of conductance quantization in oxidebased resistive switching memory. *Advanced Materials*, 24(29):3941–3946, 2012.
- [11] Sankaramangalam Ulhas Sharath, Stefan Vogel, Leopoldo Molina-Luna, Erwin Hildebrandt, Christian Wenger, Jose Kurian, Michael Duerrschnabel, Tore Niermann, Gang Niu, Pauline Calka, et al. Control of switching modes and conductance quantization in oxygen engineered hfo_x based memristive devices. Advanced Functional Materials, 27(32):1700432, 2017.
- [12] Ethan C Ahn, H-S Philip Wong, and Eric Pop. Carbon nanomaterials for non-volatile memories. *Nature Reviews Materials*, 3(3):1–15, 2018.
- [13] Revannath Dnyandeo Nikam, Krishn Gopal Rajput, and Hyunsang Hwang. Single-atom quantum-point contact switch using atomically thin hexagonal boron nitride. *Small*, 17(7):2006760, 2021.
- [14] Guiming Cao, Peng Meng, Jiangang Chen, Haishi Liu, Renji Bian, Chao Zhu, Fucai Liu, and Zheng Liu. 2d material based synaptic devices for neuromorphic computing. Advanced Functional Materials, 31(4):2005443, 2021.
- [15] Xiaoyuan Yan, Xueting Wang, Boran Xing, Ying Yu, Jiadong Yao, Xinyue Niu, Mengge Li, Jian Sha, and Yewu Wang. Resistive memory based on single-crystalline black phosphorus flake/hfox structure. AIP Advances, 10(7):075013, 2020.
- [16] Diah Angraina Fitri and Acep Purqon. Calculation study of electric properties on molybdenum disulfide by using density functional theory. *Journal of Physics: Conference Series*, 877(1):012071, 2017.

- [17] Joohoon Kang, Jung-Woo T Seo, Diego Alducin, Arturo Ponce, Miguel Jose Yacaman, and Mark C Hersam. Thickness sorting of two-dimensional transition metal dichalcogenides via copolymer-assisted density gradient ultracentrifugation. *Nature communications*, 5(1):5478, 2014.
- [18] Dionisis Sakellaropoulos, Panagiotis Bousoulas, Charalampos Papakonstantinopoulos, Stavros Kitsios, and Dimitris Tsoukalas. Impact of active electrode on the synaptic properties of sio₂ -based forming-free conductive bridge memory. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 68:1598–1603, 4 2021.
- [19] Huihan Li, Shaocong Wang, Xumeng Zhang, Wei Wang, Rui Yang, Zhong Sun, Wanxiang Feng, Peng Lin, Zhongrui Wang, Linfeng Sun, and Yugui Yao. Memristive crossbar arrays for storage and computing applications. Advanced Intelligent Systems, 3:2100017, 9 2021.
- [20] P. Bousoulas, C. Tsioustas, J. Hadfield, V. Aslanidis, S. Limberopoulos, and D. Tsoukalas. Low power stochastic neurons from sio₂-based bilayer conductive bridge memristors for probabilistic spiking neural network applicationspart ii: Modeling. *IEEE Transactions on Electron Devices*, pages 1–9, 2022.
- [21] Zhongrui Wang, Mingyi Rao, Rivu Midya, Saumil Joshi, Hao Jiang, Peng Lin, Wenhao Song, Shiva Asapu, Ye Zhuo, Can Li, et al. Threshold switching of ag or cu in dielectrics: materials, mechanism, and applications. Advanced Functional Materials, 28(6):1704862, 2018.
- [22] Valov, Ilia, Rainer Waser, John R Jameson, and Michael N Kozicki. electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology*, 22(25):254003, 2011.

- [23] Tohru Tsuruoka, Tsuyoshi Hasegawa, Kazuya Terabe, and Masakazu Aono. Conductance quantization and synaptic behavior in a ta₂o₅-based atomic switch. Nanotechnology, 23(43):435705, 2012.
- [24] D Mamaluy, M Sabathil, and P Vogl. Efficient method for the calculation of ballistic quantum transport. *Journal of Applied Physics*, 93(8):4628–4633, 2003.
- [25] D Vasileska, D Mamaluy, I Knezevic, HR Khan, and SM Goodnick. Quantum transport in nanoscale devices. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. American Scientific Publishers, Syracuse, 2010.
- [26] John R Hook and Henry Edgar Hall. Solid state physics. John Wiley & Sons, 2013.
- [27] Albrecht Winnacker. Crystal structure and energy bands. In *The Physics Behind Semiconductor Technology*, pages 3–24. Springer, 2022.
- [28] Supriyo Datta. Electronic transport in mesoscopic systems. Cambridge university press, 1997.
- [29] Jonatan Fast. Hot-carrier extraction in nanowires. [Division of Solid State Physics], Department of Physics, Faculty of ..., 2022.
- [30] Yoseph Imry and Rolf Landauer. Conductance viewed as transmission. Reviews of Modern Physics, 71(2):S306, 1999.
- [31] Kunio Takayanagi, Yukihito Kondo, and Hideaki Ohnishi. Suspended gold nanowires: Ballistic transport of electrons. JSAP Int., 3, 01 2001.
- [32] Menelaos Tsigkourakos, Maria Kainourgiaki, Evangelos Skotadis, Konstantinos P Giannakopoulos, Dimitris Tsoukalas, and Yannis S Raptis. Capping

technique for chemical vapor deposition of large and uniform mos_2 flakes. Thin Solid Films, 733:138808, 2021.

- [33] Iordanis Tzanidis, Feidias Bairamis, Lamprini Sygellou, Konstantinos S Andrikopoulos, Apostolos Avgeropoulos, Ioannis Konstantinou, and Dimitrios Tasis. Rapid microwave-assisted synthesis of cds/graphene/mos_x tunable heterojunctions and their application in photocatalysis. Chemistry-A European Journal, 26(29):6643–6651, 2020.
- [34] Panagiotis Bousoulas, Dionisis Sakellaropoulos, Charalampos Papakonstantinopoulos, Stavros Kitsios, Chris Arvanitis, Emmanouil Bagakis, and Dimitris Tsoukalas. Investigating the origins of ultra-short relaxation times of silver filaments in forming-free sio₂-based conductive bridge memristors. Nanotechnology, 31(45):454002, 2020.
- [35] Zuheng Wu, Xiaolong Zhao, Yang Yang, Wei Wang, Xumeng Zhang, Rui Wang, Rongrong Cao, Qi Liu, and Writam Banerjee. Transformation of threshold volatile switching to quantum point contact originated nonvolatile switching in graphene interface controlled memory devices. *Nanoscale Adv.*, 1:3753–3760, 2019.
- [36] Dionisis Sakellaropoulos, Panagiotis Bousoulas, Charalampos Papakonstantinopoulos, Stavros Kitsios, and Dimitris Tsoukalas. Spatial confinement effects of embedded nanocrystals on multibit and synaptic properties of forming free sio₂-based conductive bridge random access memory. *IEEE Electron Device Letters*, 41(7):1013–1016, 2020.
- [37] Jun Yao, Lin Zhong, Douglas Natelson, and James M Tour. In situ imaging of the conducting filament in a silicon oxide resistive switch. *Scientific reports*, 2(1):242, 2012.
- [38] SR Nandakumar, Marie Minvielle, Saurabh Nagar, Catherine Dubourdieu, and Bipin Rajendran. A 250 mv cu/sio₂/w memristor with half-integer quantum conductance states. Nano letters, 16(3):1602–1608, 2016.
- [39] Adnan Mehonic, A Vrajitoarea, S Cueff, S Hudziak, H Howe, Christophe Labbe, R Rizk, M Pepper, and AJ Kenyon. Quantum conductance in silicon oxide resistive memory devices. *Scientific reports*, 3(1):1–8, 2013.
- [40] Wuhong Xue, Shuang Gao, Jie Shang, Xiaohui Yi, Gang Liu, and Run-Wei Li. Recent advances of quantum conductance in memristors. Advanced Electronic Materials, 5(9):1800854, 2019.
- [41] Gianluca Milano, Masakazu Aono, Luca Boarino, Umberto Celano, Tsuyoshi Hasegawa, Michael Kozicki, Sayani Majumdar, Mariela Menghini, Enrique Miranda, Carlo Ricciardi, et al. Quantum conductance in memristive devices: fundamentals, developments, and applications. *Advanced Materials*, 34(32):2201248, 2022.
- [42] Rolf Landauer. Dissipation and noise immunity in computation and communication. *Nature*, 335:779–784, 1988.
- [43] Erika Covi, Wei Wang, Yu-Hsuan Lin, Matteo Farronato, Elia Ambrosi, and Daniele Ielmini. switching dynamics of ag-based filamentary volatile resistive switching devices—part i: Experimental characterization. *IEEE Transactions* on Electron Devices, 68(9):4335–4341, 2021.
- [44] Panagiotis Bousoulas, Charalampos Papakonstantinopoulos, Stavros Kitsios, Konstantinos Moustakas, Georgios Ch Sirakoulis, and Dimitris Tsoukalas. Emulating artificial synaptic plasticity characteristics from sio₂-based conductive bridge memories with pt nanoparticles. Micromachines, 12(3):306, 2021.

- [45] Writam Banerjee. Quantized conduction device with 6-bit storage based on electrically controllable break junctions. Advanced Electronic Materials, 09 2019.
- [46] Subin, PS, KJ Saji, and MK Jayaraj. plasticity and learning behavior emulated in a zno based transparent artificial synapse. Thin Solid Films, 737:138924, 2021.
- [47] Dionisis Sakellaropoulos, Panagiotis Bousoulas, Georgios Nikas, Christos Arvanitis, Emmanouil Bagakis, and Dimitris Tsoukalas. Enhancing the synaptic properties of low-power and forming-free hfo_x/tao_y/hfo_x resistive switching devices. Microelectronic Engineering, 229:111358, 2020.
- [48] Tae-Hyeon Kim, Jaewoong Lee, Sungjoon Kim, Jinwoo Park, Byung-Gook Park, and Hyungjin Kim. 3-bit multilevel operation with accurate programming scheme in tio_x/al₂o₃ memristor crossbar array for quantized neuromorphic system. Nanotechnology, 32(29):295201, apr 2021.
- [49] Benjamin Schrauwen, David Verstraeten, and Jan Van Campenhout. An overview of reservoir computing: theory, applications and implementations. In Proceedings of the 15th european symposium on artificial neural networks.
 p. 471-482 2007, pages 471-482, 2007.
- [50] C Tsioustas, P Bousoulas, G Kleitsiotis, and D Tsoukalas. Pulse-stream impact on recognition accuracy of reservoir computing from sio2-based low power memory devices. APL Machine Learning, 1(2), 2023.
- [51] Jie Cao, Xumeng Zhang, Hongfei Cheng, Jie Qiu, Xusheng Liu, Ming Wang, and Qi Liu. Emerging dynamic memristors for neuromorphic reservoir computing. *Nanoscale*, 14(2):289–298, 2022.

- [52] Zhengdao Xie, Yufang Liu, and Lei Liao. Ultrathin dielectrics for 2d devices. *Nature Electronics*, 2(12):559–560, 2019.
- [53] Yury Yu Illarionov, Theresia Knobloch, Markus Jech, Mario Lanza, Deji Akinwande, Mikhail I Vexler, Thomas Mueller, Max C Lemme, Gianluca Fiori, Frank Schwierz, et al. Insulators for 2d nanoelectronics: the gap to bridge. *Nature Communications*, 11(1):3385, 2020.
- [54] Weisheng Li, Jian Zhou, Songhua Cai, Zhihao Yu, Jialin Zhang, Nan Fang, Taotao Li, Yun Wu, Tangsheng Chen, Xiaoyu Xie, et al. Uniform and ultrathin high-κ gate dielectrics for two-dimensional electronic devices. *Nature Electronics*, 2(12):563–571, 2019.
- [55] Hong Li, Qing Zhang, Chin Chong Ray Yap, Beng Kang Tay, Teo Hang Tong Edwin, Aurelien Olivier, and Dominique Baillargeat. From bulk to monolayer mos₂: Evolution of raman scattering. Advanced Functional Materials, 22(7):1385–1390, 2012.
- [56] Xuewei Feng, Yida Li, Lin Wang, Shuai Chen, Zhi Gen Yu, Wee Chong Tan, Nasiruddin Macadam, Guohua Hu, Li Huang, Li Chen, Xiao Gong, Dongzhi Chi, Tawfique Hasan, Aaron Voon-Yew Thean, and Yong-Wei Zhang. A fully printed flexible mos₂ memristive artificial synapse with femtojoule switching energy. Advanced Electronic Materials, 5:1900740, 12 2019.
- [57] S Tappertzhofen, I Valov, and R Waser. Quantum conductance and switching kinetics of agi-based microcrossbar cells. Nanotechnology, 23(14):145703, 2012.
- [58] Yu-Rim Jeon, Jungmin Choi, Jung-Dae Kwon, Min Hyuk Park, Yonghun Kim, and Changhwan Choi. Suppressed stochastic switching behavior and

improved synaptic functions in an atomic switch embedded with a 2d $nbse_2$ material. ACS Applied Materials & Interfaces, 13(8):10161–10170, 2021.

- [59] Shuxia Ren, Jiajun Guo, Li Zhang, Xu Zhao, and Wei Chen. Quantum conductance and magnetic properties in *zno* based resistive switching memory. *Journal of Alloys and Compounds*, 689:800–804, 2016.
- [60] Chengqing Hu, Martin D McDaniel, Agham Posadas, Alexander A Demkov, John G Ekerdt, and Edward T Yu. Highly controllable and stable quantized conductance and resistive switching mechanism in single-crystal *tio*₂ resistive memory on silicon. *Nano letters*, 14(8):4360–4367, 2014.
- [61] Dongliang Wang, Fengzhen Ji, Xinman Chen, Yan Li, Baofu Ding, and Yong Zhang. Quantum conductance in mos₂ quantum dots-based nonvolatile resistive memory device. Applied Physics Letters, 110(9), 2017.

Κεφάλαιο 5

Διάταξη CBRAM Επίπεδης Αρχιτεκτονικής με το MoS₂ ως Διηλεκτρικό

5.1 Εισαγωγή

Στην προηγούμενη ενότητα μελετήθηκε η κατακόρυφη δομή διάταξης CBRAM όπου αποκτήθηκαν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την τοποθέτηση του MoS₂ εντός διάταξης και την αλληλεπίδρασή του σε συνάρτηση με την ολική συμπεριφορά της. Ωστόσο, για να αποκτήθεί μια ολοκληρωμένη κατανόηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς και της απόδοσης των διατάξεων CBRAM, διερευνήθηκαν εναλλακτικές αρχιτεκτονικές δομές όπως η επίπεδη διαμόρφωση η οποία προσφέρει διάφορα πλεονεκτήματα και ταυτόχρονα νέες προκλήσεις όσον αφορά την υλοποίηση της.

Ο φυσικός μηχανισμός της ανάπτυξης του αγώγιμου νήματος των διατάξεων μη πτητικών μνημών στο επίπεδο αποτελέσει αντικείμενο εκτενούς έρευνας. Προσομοιώσεις και πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι η κίνηση των ατόμων του θείου S υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, δημιουργεί κενές θέσεις εντός της κυψελίδας του μονοστρωματικού MoS₂ (defects) με αποτέλεσμα τα άτομα του Ag να καλύπτουν αυτές τις κενές θέσεις δημιουργώντας αγώγιμο νήμα κατά τη διάρκεια του SET. Η τοπική θέρμανση Joule παίζει σημαντικό ρόλο επίσης στην αποκατάσταση του κινούμενου ατόμου του θείου στην αρχική του θέση όσον αφορά τη διαδικασία RESET. [1–5].

Σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζεται η κατασκευή και μελέτη για την επίπεδη διάταξη CBRAM με το διηλεκτρικό να είναι ένα μονοστρωματικό στοιχείο MoS₂. Θα εμβαθύνουμε στην πειραματική μεθοδολογία η οποία είναι πολύπλοκη καθώς απαιτείται λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων με ακριβέστατη ευθυγράμμιση με σκοπό την επίτευξη του όσο το δυνατόν μικρούτερου διάκενου μεταξύ των ηλεκτροδίων. Θα αναφερθούμε εκτενώς σε επόμενη ενότητα για την διαδικασία σχηματοποίησης της δομής. Στην συνέχεια έλαβε χώρα ηλεκτρικός χαρακτηρισμός της διάταξης [1,6,7].

Στόχος της μελέτης είναι επίσης οι επιπρόσθετες μετρήσεις με ακτινοβόληση διότι το MoS₂ παρουσιάζει ενδιαφέρουσες ιδιότητες όταν εκτίθεται στο υπεριώδες φως (UV). Η αλληλεπίδραση μεταξύ αυτού και του υπεριώδους φωτός οδηγεί σε οπτικές, ηλεκτρικές και χημικές αλλαγές. Για παράδειγμα το υπεριώδες φως μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού με αποτέλεσμα τις βελτιωμένες ιδιότητες ηλεκτρικής μεταφοράς. Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών από απορροφούμενα φωτόνια, αυξάνοντας την πυκνότητα και την αγωγιμότητα των φορέων [5,8–12].



Σχήμα 5.1: Επίπεδη αρχιτε
κτονική CBRAM με το MoS_2 ως διηλεκτρικό.

5.2 Κατασκευή Διάταξης Μνήμης στο Επίπεδο

Στο Σχήμα 5.2 φαίνεται η διάταξη CBRAM επίπεδης αρχιτεκτονικής με το ένα ηλεκτρόδιο να αποτελείται από 40 nm Ag και το δεύτερο από 40 nm TiN. Το ενεργό υλικό είναι ένα στρώμα του δισδιάστατου υλικού MoS_2 το οποίο κατασκευάστηκε με την τεχνική CVD και οι διαστάσεις του είναι 120 μm. Σε αυτή την περίπτωση η διαδικασία μεταφοράς του δισδιάστατου υλικού δεν λαμβάνει χώρα καθώς τα ηλεκτρόδια εγχαράσσονται στο υπόστρωμα σύνθεσής του.

Για την εγχάραξη των ηλεκτροδίων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φωτολιθογραφίας με ταυτόχρονη χρήση ενός ευθυγραμμιστή μάσκας (mask aligner) με στόχο να δημιουργηθεί το επιθυμητό διάκενο μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η εναπόθεση των δύο διαφορετικών μετάλλων έγινε με την τεχνική RF sputtering σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 5.2: Επίπεδη διάταξη CBRAM με MoS_2 ως διηλεκτρικό με διάκενο 80 μm μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε ηλεκτρικός χαρακτηρισμός της διάταξης με συνεχή τάση σάρωσης (DC). Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3 από τις χαρακτηριστικές καμπύλες I - V, οι τάσεις λειτουργίας είναι αρκετά μεγάλες (5V και 10V) και ταυτόχρονα τα ρεύματα είναι αρκετά χαμηλά $(10^{-8}A \text{ και } 10^{-9}A)$. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μεγάλη απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ωστόσο από τις χαρακτηριστικές I - V φαίνεται ότι δημιουργείται ένα παράθυρο μνήμης όπου καθιστά την διάταξη ικανή για περεταίρω μελέτη.



Σχήμα 5.3: Χαρακτηριστικές I-Vτης διάταξη
ςCBRAM στο επίπεδο για 5 και 10V.

5.2.1 Κατασκευή διάταξης CBRAM με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων.

Για να διερευνήσουμε περαιτέρω την συμπεριφορά της διάταξης μνήμης στο επίπεδο και ταυτόχρονα του μονοστρωματικού MoS_2 ως διηλεκτρικό, είναι αναγκαία η κατασκευή μικρότερου διάκενου μεταξύ των ηλεκτροδίων. Στο σημείο αυτό εμφανίζεται ο περιορισμός της οπτικής λιθογραφίας διότι καθίσταται αδύνατος ο έλεγχος εναπόθεσης δύο διαφορετικών μετάλλων καθώς και η εγχάραξη του μικρότερου διάκενου (< 1μm) μεταξύ των ηλεκτροδίων. Υπό αυτό το πρίσμα, η διάταξη υλοποιήθηκε με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων.

Λόγω των παραπάνω απαιτήσεων για την εγχάραξη της δομής χρησιμοποιήθηκε

ένα διπλό στρώμα ρητίνης (800 nm MMA και 80 nm PMMA). Στο Σχήμα 5.4 φαίνεται η διαδικασία προετοιμασίας της ρητίνης για την εναπόθεση του εκάστοτε υλικού.



Σχήμα 5.4: Διαδικασία επίστρωσης των ρητινών για ηλεκτρονική λιθογραφία καθώς και η τελική μορφή του ηλεκτροδίου μετά την αφαίρεσή της.

Η λογική της χρησιμότητας του διπλού στρώματος ρητίνης είναι η πλευρική έκθεση του υποκείμενου στρώματος της ρητίνης με σκοπό την επίτευξη δομής undercut. Κατ΄ αυτόν τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα δημιουργίας λεπτών δομών και αποστάσεων μεταξύ τους. Το μέγιστο πάχος μετάλλου που μπορεί να επιτευχθεί, εξαρτάται από το πάχος της ρητίνης. Δεν είναι δυνατή η σχηματοποίηση παχιών μεταλλικών υμενίων με λεπτό στρώμα ρητίνης καθώς το μέταλλο τείνει να αποκλείσει τα κατακόρυφα τοιχώματα της ρητίνης με αποτέλεσμα να μην αποκολληθεί το επιθυμητό τμήμα.

Πιο συγχεχριμένα, εναποθέτουμε με τη μέθοδο με επίστρωση περιστροφής, 800 nm ρητίνης MMA (methacrylic acid). Ύστερα ακολουθεί θέρμανση στους 180 C για τη σκλήρυνσή της (Σχήμα 5.4.1). Στη συνέχεια ακολουθεί η τοποθέτηση της δεύτερης ρητίνης που είναι η PMMA μέσου μοριακού βα΄ρους $Mw = 996x10^3$ g/mol (Σχήμα 5.4.2). Για την δια΄λυση του πολυμερούς χρησιμοποιήθηκε το propylene glycol monomethylether acetate (PGMEA). Στην συνέχεια ακολούθησε η έκθεση των στρωμάτων με την δέσμη ηλεκτρονίων (Σχήμα 5.4.3), ακολούθως η εμφάνιση (Σχήμα 5.4.4) με τη χρήση του εμφανιστή (developer) το οποίο είναι το MIBK (isobuthylketone), η εναπόθεση του μετάλλου (Σχήμα 5.4.5) και τελικώς η απομάκρυνση με εμβάπτισμα σε ακετόνη σε θερμοκρασία δωματίου (lift-off process), των ρητινών με την εναπομείνουσα επιθυμητή μεταλλική δομή.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία κατασκευής επίπεσης διάταξης μνήμης με ένα στρώμα MoS₂ με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (Σχήμα 5.5).

Το πρώτο βήμα αποτελείται από την εύρεση μονοστρωματικού MoS_2 ανεπτυγμένου με την τεχνική CVD και δημιουργία σημείων ευθυγράμμισης (alignment marks) έτσι ώστε να περικλείουν το MoS_2 διαστάσεων $\approx 130 \ \mu m(\Sigma \chi$ ήμα 5.5a). Στην συνέχεια έλαβε χώρα η εγχάραξη και εναπόθεση του πρώτου μεταλλικού ηλεκτροδίου αργύρου Ag όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.5b. Τελικώς, ακολούθησε και η σχηματοποίηση και η εναπόθεση του δεύτερου μεταλλικού ηλεκτροδίου από χρυσό Au με την επίτευξη διάκενου $\approx 400 \ nm$ μεταξύ τους (Σχήμα 5.5c). Οι διαστάσεις των ηλεκτροδίων όπως φαίνονται στο Σχήμα 5.5, έχουν συνολικό μήκος 180 μm. Όσον αφορά την εγχάραξη των ηλεκτροδίων, η κατάλληλη δόση που χρησιμοποιήθηκε μετά από αρκετές δοκιμές έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις της δομής της διάταξης, ήταν 165 $\mu C/cm^2$.

Στην συνέχεια, έλαβε χώρα ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός της διάταξης με τάσεις σάρωσης από -8 V έως 8 V. Παρατηρήθηκε το φαινόμενο της ηλεκτρονιακής μετανάστευσης (electromigration) όπως φαίνεται στα σχήματα 5.5d και 5.5e. Καθώς τα ηλεκτρόνια κινούνται λόγω τάσης, μπορούν να ασκήσουν μηγανικές δυνάμεις στο πλέγμα του υλικού με αποτέλεσμα την μετανάστευση/κίνηση ατόμων μετάλλου κατά μήχος της ροής του ηλεχτριχού ρεύματος μετά από επαναλαμβανόμενους χύχλους μετρήσεων. Αυτή η μετανάστευση των ατόμων μπορεί να οδηγήσει σε μια συμπεριφορά διάταξης μνήμης τύπου WRITE ONCE, READ MANY (W.O.R.M.). Σε αυτές τις διατάξεις, η πληροφορία γράφεται μια φορά και παραμένει σε αυτή την κατάσταση με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται μόνο ανάγνωση αυτής χωρίς την δυνατότητα διαγραφής και επανεγγραφής όπως συμβαίνει ως επί το πλείστον στις πτητικές μνήμες. Με άλλα λόγια, η διάταξη επέρχεται στην κατάσταση SET χωρίς να μπορεί να επιστρέψει στην κατάσταση RESET. Για τάσεις σάρωσης χαμηλότερες των 8 V, η συμπεριφορά της διάταξης ήταν αμιγώς μονωτική. Οι διατάξεις τύπου W.O.R.M. συνήθως χρησιμοποιούνται για την αποθήχευση αρχείων δεδομένων μαχροπρόθεσμα [13].

Στο επόμενο μελλοντικό βήμα της μελέτης, το TiN θα αποτελέσει το δεύτερο ηλεκτρόδιο αντί του Au καθώς και η εγχάραξη ακόμα μικρότερου διάκενου μεταξύ των ηλεκτροδίων για να διερευνήσουμε την μη πτητική συμπεριφορά της διάταξης καθώς και την απόκρισή της στο φως.



Σχήμα 5.5: Εικόνες SEMαπό τα βήματα κατασκευής και εγχάραξης την διάταξης μνήμης στο επίπεδο.

Βιβλιογραφία

- Jeon Yu-Rim, Yawar Abbas, Andrey Sergeevich Sokolov, Sohyeon Kim, Boncheol Ku, and Changhwan Choi. study of in situ silver migration in amorphous boron nitride cbram device. ACS applied materials & interfaces, 11(26):23329–23336, 2019.
- [2] Mitra Sanchali, Arnab Kabiraj, and Santanu Mahapatra. theory of nonvolatile resistive switching in monolayer molybdenum disulfide with passive electrodes. *npj 2D Materials and Applications*, 5(1):33, 2021.
- [3] Ko Tae-Jun, Hao Li, Sohrab Alex Mofid, Changhyeon Yoo, Emmanuel Okogbue, Sang Sub Han, Mashiyat Sumaiya Shawkat, Adithi Krishnaprasad, Molla Manjurul Islam, Durjoy Dev, et al. two-dimensional near-atomthickness materials for emerging neuromorphic devices and applications. *IScience*, 23(11), 2020.
- [4] Jian Jiaying, Hao Feng, Pengfan Dong, Honglong Chang, Arnaud Vena, and Sorli Brice. low-operating-voltage resistive switching memory based on the interlayer-spacing regulation of mose2. Advanced Electronic Materials, 8(3):2100905, 2022.
- [5] Tang Kai, Yang Wang, Chuanhui Gong, Chujun Yin, Miao Zhang, Xianfu Wang, and Jie Xiong. electronic and photoelectronic memristors based on 2d materials. Advanced Electronic Materials, 8(4):2101099, 2022.

- [6] Zhang, Zirui, Dongliang Yang, Huihan Li, Ce Li, Zhongrui Wang, Linfeng Sun, and Heejun Yang. 2d materials and van der waals heterojunctions for neuromorphic computing. *Neuromorphic Computing and Engineering*, 2022.
- [7] Xinglong Ji, Song Hao, Kian Guan Lim, Shuai Zhong, and Rong Zhao. Artificial working memory constructed by planar 2d channel memristors enabling brain-inspired hierarchical memory systems. Advanced Intelligent Systems, 4(3):2100119, 2022.
- [8] Linqing Zhuo, Dongquan Li, Weidong Chen, Yu Zhang, Wang Zhang, Ziqi Lin, Huadan Zheng, Wenguo Zhu, Yongchun Zhong, Jieyuan Tang, et al. High performance multifunction-in-one optoelectronic device by integrating graphene/mos2 heterostructures on side-polished fiber. *Nanophotonics*, 11(6):1137–1147, 2022.
- [9] Liang-Rui Zou, Dan-Dan Sang, Yu Yao, Xue-Ting Wang, Yuan-Yuan Zheng, Nai-Zhou Wang, Cong Wang, and Qing-Lin Wang. Research progress of optoelectronic devices based on two-dimensional mos2 materials. *Rare Metals*, 42(1):17–38, 2023.
- [10] Chang Liu, Shuimei Ding, Qianlei Tian, Xitong Hong, Wanhan Su, Lin Tang, Liming Wang, Mingliang Zhang, Xingqiang Liu, Yawei Lv, et al. Realizing the switching of optoelectronic memory and ultrafast detector in functionalized-black phosphorus/mos2 heterojunction. Laser & Photonics Reviews, 17(2):2200486, 2023.
- [11] D Mouloua, NS Rajput, J-F Blach, M Lejeune, M El Marssi, MA El Khakani, and M Jouiad. Fabrication control of mos2/moo2 nanocomposite via chemical vapor deposition for optoelectronic applications. *Materials Science and Engineering: B*, 286:116035, 2022.

- [12] Song Hao, Xinglong Ji, Shuai Zhong, Khin Yin Pang, Kian Guan Lim, Tow Chong Chong, and Rong Zhao. A monolayer leaky integrate-and-fire neuron for 2d memristive neuromorphic networks. *Advanced Electronic Materials*, 6(4):1901335, 2020.
- [13] Honglei Wang, Pengfei Cheng, Jun Shi, Dong Wang, Hongguang Wang, Jörg Pezoldt, Michael Stich, Runfeng Chen, Peter A van Aken, Wei Huang, et al. Efficient fabrication of mos 2 nanocomposites by water-assisted exfoliation for nonvolatile memories. *Green Chemistry*, 23(10):3642–3648, 2021.

Κεφάλαιο 6

Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προοπτικές

Στην περίοδο που διανύουμε, η εξέλιξη της τεχνολογίας με βασικό σημείο αναφοράς την ταχύτατη ανάπτυξη της τεχνητής νοημοσύνης, γεννά καθημερινά τεράστιο όγκο πληροφοριών που πρέπει να αποθηκευτούν και να επεξεργαστούν. Το συγκεκριμένο πεδίο έρευνας αποτελεί πρόκληση καθώς η ανάγκη για την διαχείρηση όλων αυτών των πληροφοριών είναι επιτακτική. Η παρούσα επιστημονική διατριβή έχει σκοπό στο να συνεισφέρει καινοτόμες και υλοποιήσιμες ιδέες στην έρευνα για την ανάπτυξη διατάξεων μνημών χαμηλής ισχύος λειτουργίας με στόχο την βελτιστοποίηση των ηλεκτρονικών συστημάτων εάν και εφόσον εφαρμοστούν.

Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης είδαμε ότι η παρουσία του δισδιάστατου υλικού MoS₂ εντός της μήτρας του διοξείδιου του πυριτίου (SiO₂), επέφερε βελτιωμένα αποτελέσματα όσον αφορά την σταθερότητα και την επαναληψιμότητα της συμπεριφοράς της μνήμης αγώγιμης γέφυρας (CBRAM) σε αντίθεση με την κλασσική διάταξη χωρίς την παρουσία του δισδιάστατου υλικού. Επίσης, παρατηρήθηκε κβάντωση της αγωγιμότητας που αυτό αυτόματα σημαίνει βελτίωση της ικανότητας αποθήκευσης της πληροφορίας η οποία οφείλεται στην ύπαρξη πλέον περισσότερων σταθμών της αγωγιμότητας. Η επαναληψιμότητα είναι επίσης ένας πολύ σημαντικός παράγοντας καθώς απαιτείται για την οποιαδήποτε ηλεκτρονική εφαρμογή, η αντοχή της διάταξης. Επίσης, το γεγονός ότι η διάταξη παρουσίασε βελτιωμένες συναπτικές ιδιότητες την καθιστά υποψήφια ως μονάδα σε ένα ευρύτερο πλέγμα διασταυρούμενων συστοιχιών που αντικατοπτρίζει ένα νευρωνικό δίκτυο με εμφανώς βελτιωμένες δυνατότητες αναγνώρισης μοτίβων.

Μελλοντικές προοπτικές που μπορούν να συμβάλλουν στην περεταίρω βελτιστοποίηση της διάταξης, είναι η μελέτη και ο χαρακτηρισμός της διάταξης όσον αφορά τον ακριβή αριθμό στρωμάτων MoS₂ σε κάθε δείγμα και η απόκρισή της σε κάθε περίπτωση. Επίσης, η ανάπτυξη του δισδιάστατου υλικού σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος σε συνδυασμό με τον ελεγχόμενο αριθμό των στρωμάτων θα επιφέρει ιδανικές συνθήκες όσο αφορά την μεταφορά του υλικού σε υπόστρωμα επιλογής καθώς και την ευκολία εγχάραξης των ηλεκτροδίων με απλή οπτική λιθογραφία.

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής κατασκευάστηκε διάταξη μνήμης στο επίπεδο με χαρακτηριστικό την απουσία οξειδίου ως διηλεκτρικό και την αντικατάστασή του από μονοστρωματικό MoS₂. Το πολλά υποσχόμενο δισδιάστατο υλικό έχει την εξαιρετική ιδιότητα ότι διεγείρεται με την ακτινοβόληση υπεριώδους ακτινοβολίας που το γεγονός αυτό εισάγει έναν επιπλέον βαθμό ελευθερίας στο συγκεκριμένο υλικό και στην εκάστοτε διάταξη που θα ενσωματωθεί, διότι ανοίγει τον δρόμο για μια νέα τεχνολογία διατάξεων μνημών, τις οπτοηλεκτρονικές μνήμες με επιπρόσθετη πηγή ισχύος εκτός του ηλεκτρικού ρεύματος, το φως.

Στην βιομηχανία σήμερα, τα CMOS τρανζίστορ κατέχουν τον πρωταγωνιστικό ρόλο στις δομές των ηλεκτρονικών διατάξεων αλλά ταυτόχρονα, σύμφωνα με τον νόμο του Moore η ανάγκη για νέες τεχνολογίες μνημών είναι επιτακτική.

Συνεπώς οι διατάξεις μνημών δύο ακροδεκτών, επιφέρουν απλότητα συνολικής δομής και χαμηλότερη κατανάλωση στο κύκλωμα. Επιπροσθέτως, το γεγονός ότι βάσει των συναπτικών τους ιδιοτήτων, μπορούν εύκολα να αποτελέσουν συνιστώσα ενός μεγαλύτερου δικτύου και να αναπτύξουν ικανότητες όμοιες με αυτές ενός τεχνητού νευρωνικού δικτύου, καθίστανται πολύ βασικό κομμάτι του κλάδου της νανοτεχνολογίας και της μικροηλεκτρονικής με εξαιρετικές μελλοντικές προοπτικές στον τομέα της διαχείρησης και αποθήκευσης των δεδομένων του ψηφιακού κόσμου.

Η έντονη αλληλεπίδραση των δισδιάστατων υλιχών με το φως ανοίγει καινούργιους για την κατασκευή καινοτόμων οπτικών διατάξεων με νευρομορφικές ιδιότητες με στόχο την δημιουργία ενός νευρομορφικού δικτυώματος. Η συγκεκριμένη τεχνολογία προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, όσον αφορά την ταχύτητα και την ενεργειαχή απόδοση των διατάξεων. Πιο συγκεκριμένα, καθίσταται δυνατή η κατασκευή οπτικών συνάψεων οι οποίες μπορούν να διεγείρονται από το φως με σκοπό τον ακριβή έλεγχο της αγωγιμότητάς τους. Οι διατάξεις μπορούν να κατασκευαστούν είτε σε επίπεδη αρχιτεκτονική (planar architecture) είτε σε κατακόρυφη δομή χρησιμοποιώντας κατάλληλα υλικά ηλεκτροδίων. Πιο συγκεκριμένα για τις κατακόρυφες δομές απαιτείται η ενσωμάτωση ηλεκτροδίων που είναι διαπερατά στο φως (*ITO*). Σε αυτό το σημείο απαιτείται περαιτέρω όσον αφορά τις ιδιότητες των μεταλλικών ηλεκτροδίων και της αλληλεπίδρασής τους με το δισδιάστατο υλικό (Schottky barrier). Παράλληλα μπορεί να μελετηθεί και η ενσωμάτωση του γραφενίου για την κατασκευή μεταλλικών επαφών με άλλα δισδιάστατα υλικά.

Εν συνεχεία, στα πλαίσια ενός ολοχληρωμένου οπτιχού νευρωνιχού διχτυώματος καθίσταται επιταχτιχή η ανάγχη χαι η ολοχλήρωση οπτιχών νευρώνων. Αυτού του τύπου οι διατάξεις παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον χαι δεν έχουν αχόμα δημοσιευτεί στη διεθνή βιβλιογραφία. Η βασιχή αντίθεση με τις οπτιχές συνάψεις έγχειται στο γεγονός ότι ένας οπτιχός νευρώνας παράγει ηλεχτριχό σήμα ύστερα από αχτινοβόληση αρχετών φωτεινών παλμών, ενώ σε μια οπτιχή σύναψη έχουμε συνεχή μεταβολή της αγωγιμότητας ύστερα από χάθε οπτιχό παλμό. Οι οπτιχοί νευρώνες ως συνιστώσα ενός ευρύτερου φωτονιχού χυχλώματος, επιτρέπουν την παράλληλη επεξεργασία χαι προσφέρουν μετάδοση δεδομένων με υψηλή ταχύτητα χαθιστώντας τους ιδανικούς για εφαρμογές που απαιτούν γρήγορους υπολογισμούς. Προσομοιάζοντας τους βιολογικούς νευρώνες, στοχεύουν να αναπαράγουν την βιολογική επεξεργασία πληροφοριών, προάγοντας δυνητικά τον νευρομορφικό υπολογισμό.

Τα οπτικά νευρωνικά δίκτυα βρίσκονται στο επίκεντρο της έρευνας των προηγμένων υπολογιστών, αξιοποιώντας την έννοια των οπτικών νευρώνων και συνάψεων για τη δημιουργία καινοτόμων συστημάτων. Χρησιμοποιούν φωτονικά κυκλώματα επιτρέποντας παράλληλη επεξεργασία και σημαντικά γρήγορη μετάδοση δεδομένων το οποίο ειναι ιδιαίτερα σημαντικό σε εφαρμογές τεχνητής νοημοσύνης και ιδιαιτέρωσ στο πεδίο της τεχνητής όρασης. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται τα οπτικά οπτικά βάρη και οι συνδέσεις τους έτσι ώστε να μιμηθούν τις δυνατότητες επεξεργασίας πληροφοριών των βιολογικών νευρώνων.

Βέβαια, εξακολουθούν να υπάρχουν προκλήσεις, συμπεριλαμβανομένης της ανάπτυξης αποδοτικών πηγών φωτός και ανιχνευτών καθώς και της ενσωμάτωσής τους στα υπάρχοντα ηλεκτρονικά συστήματα. Ωστόσο, τα πιθανά οφέλη είναι σημαντικά, με τα οπτικά νευρωνικά δίκτυα να προσφέρουν ενεργειακά αποδοτικές και υψηλής ταχύτητας υπολογιστικές λύσεις.

Δ ημοσιεύσεις

- Kitsios Stavros, Bousoulas Panagiotis, Spithouris Dimitris, Kainourgiaki Maria, Tsigkourakos Menelaos, Chatzopoulou Polyxeni, Dimitrakopulos George P, Komninou Philomela, Tsoukalas Dimitris. "Demonstration of Enhanced Switching Variability and Conductance Quantization Properties in a SiO₂ Conducting Bridge Resistive Memory with Embedded Two-Dimensional MoS₂ Material." ACS Applied Electronic Materials, vol. 4, no. 6, pp. 2869-2878, 2022. (ACS Publications)
- [2] Chatzinikolaou Theodoros Panagiotis, Fyrigos Iosif-Angelos, Ntinas Vasileios, Kitsios Stavros, Bousoulas Panagiotis, Tsompanas Michail-Antisthenis, Tsoukalas Dimitris, Adamatzky Andrew, Sirakoulis Georgios Ch. "Chemical wave computing from labware to electrical systems." Electronics, vol. 11, no. 11, p. 1683, 2022. (MDPI)
- [3] Tsipas Evangelos, Chatzinikolaou Theodoros Panagiotis, Tsakalos Karolos-Alexandros, Rallis Konstantinos, Karamani Rafailia-Eleni, Fyrigos Iosif-Angelos, Kitsios Stavros, Bousoulas Panagiotis, Tsoukalas Dimitrios, Sirakoulis Georgios Ch. "Unconventional Computing With Memristive Nanocircuits." IEEE Nanotechnology Magazine, vol. 16, no. 6, pp. 34-45, 2022. (IEEE)
- [4] Chatzinikolaou Theodoros Panagiotis, Fyrigos Iosif-Angelos, Ntinas Vasileios, Kitsios Stavros, Bousoulas Panagiotis, Tsompanas Michail-Antisthenis, Tsoukalas Dimitris, Adamatzky Andrew, Sirakoulis Georgios Ch. "Wave cellular automata for computing applications." In 2022 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS), pp. 3463-3467, 2022. (IEEE)
- [5] Bousoulas Panagiotis, Kitsios Stavros, Chatzinikolaou Theodoros Panagi-

otis, Fyrigos Iosif-Angelos, Ntinas Vasileios, Tsompanas Michail-Antisthenis, Sirakoulis Georgios Ch, Tsoukalas Dimitris. "Material design strategies for emulating neuromorphic functionalities with resistive switching memories." Japanese Journal of Applied Physics, vol. 61, no. SM, p. SM0806, 2022. (IOP Publishing)

- [6] Tsipas Evangelos, Chatzinikolaou Theodoros Panagiotis, Tsakalos Karolos-Alexandros, Rallis Konstantinos, Karamani Rafailia-Eleni, Fyrigos Iosif-Angelos, Kitsios Stavros, Bousoulas Panagiotis, Tsoukalas Dimitrios, Sirakoulis Georgios Ch. "Unconventional memristive nanodevices." IEEE Nanotechnology Magazine, vol. 16, no. 6, pp. 22-33, 2022. (IEEE)
- [7] Sakellaropoulos Dionisis Bousoulas Panagiotis, Papakonstantinopoulos Charalampos, Kitsios Stavros, Tsoukalas Dimitris. Impact of active electrode on the synaptic properties of SiO₂-based forming-free conductive bridge memory. IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 68, no. 4, pp. 1598– 1603, 2021.
- [8] Bousoulas Panagiotis, Papakonstantinopoulos Charalampos, Kitsios Stavros, Moustakas Konstantinos, Sirakoulis Georgios Ch, Tsoukalas Dimitris. "Emulating artificial synaptic plasticity characteristics from SiO₂-based conductive bridge memories with Pt nanoparticles." Micromachines, vol. 12, no. 3, p. 306, 2021. (MDPI)
- [9] Chatzinikolaou Theodoros Panagiotis, Fyrigos Iosif-Angelos, Ntinas Vasileios, Kitsios Stavros, Bousoulas Panagiotis, Tsompanas Michail-Antisthenis, Tsoukalas Dimitris, Adamatzky Andrew, Sirakoulis Georgios Ch. "Multifunctional spatially-expanded logic gate for unconventional computations with memristor-based oscillators." In 2021 17th International Workshop on

Cellular Nanoscale Networks and their Applications (CNNA), pp. 1-5, 2021. (IEEE)

- [10] Chatzinikolaou Theodoros Panagiotis, Fyrigos Iosif-Angelos, Ntinas Vasileios, Kitsios Stavros, Bousoulas Panagiotis, Tsompanas Michail-Antisthenis, Tsoukalas Dimitris, Adamatzky Andrew, Sirakoulis Georgios Ch. "Margolus chemical wave logic gate with memristive oscillatory networks." In 2021 28th IEEE International Conference on Electronics, Circuits, and Systems (ICECS), pp. 1-6, 2021. (IEEE)
- [11] Chatzinikolaou Theodoros Panagiotis, Fyrigos Iosif-Angelos, Ntinas Vasileios, Kitsios Stavros, Bousoulas Panagiotis, Tsompanas Michail-Antisthenis, Tsoukalas Dimitris, Sirakoulis Georgios Ch. "Memristive oscillatory networks for computing: The chemical wave propagation paradigm." In 2021 17th International Workshop on Cellular Nanoscale Networks and their Applications (CNNA), pp. 1-5, 2021. (IEEE)
- [12] Sakellaropoulos Dionisis, Bousoulas Panagiotis, Papakonstantinopoulos Charalampos, Kitsios Stavros, Tsoukalas Dimitris. "Spatial confinement effects of embedded nanocrystals on multibit and synaptic properties of forming free SiO₂-based conductive bridge random access memory." IEEE Electron Device Letters, vol. 41, no. 7, pp. 1013-1016, 2020. (IEEE)
- [13] Bousoulas Panagiotis, Sakellaropoulos Dionisis, Papakonstantinopoulos Charalampos, Kitsios Stavros, Arvanitis Chris, Bagakis Emmanouil, Tsoukalas Dimitris. "Investigating the origins of ultra-short relaxation times of silver filaments in forming-free SiO₂-based conductive bridge memristors." Nanotechnology, vol. 31, no. 45, p. 454002, 2020. (IOP Publishing)

Συμμετοχές σε συνέδρια

- S. Kitsios, P. Bousoulas, M. Kainourgiaki, M. Tsigourakos, D. Tsoukalas, 'Quantized Conductance Properties in SiO₂-based Conductive Bridge Random Access Memory with embedded MoS₂', XXXV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Sept. 2021.
- [2] Theodoros Panagiotis Chatzinikolaou, Iosif-Angelos Fyrigos, Vasileios G. Ntinas, Stavros Kitsios, Panagiotis Bousoulas, Michail-Antisthenis I. Tsompanas, Dimitris Tsoukalas, Andrew Adamatzky, Georgios Ch. Sirakoulis, 'Margolus Chemical Wave Logic Gate with Memristive Oscillatory Networks', 28th IEEE International Conference on Electronics, Circuits, and Systems, ICECS 2021, Dubai, United Arab Emirates, November 28 Dec. 1, 2021.