

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΠΜΣ "ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ"



ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

---

## Μηχανισμοί Κατάρρευσης Λεπτών Υμενίων Νιτριδίου του Πυριτίου

---

Επιβλέποντες

Μεταπτυχιακή εργασία

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ ΔΗΜΗΤΡΑΚΗΣ

ΙΩΑΝΝΗΣ ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΣ

ΔΗΜΗΤΡΗΣ ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ

ΙΩΑΝΝΗΣ ΡΑΠΤΗΣ

15 Φεβρουαρίου, 2024





Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του εργαστηρίου ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διευθυντή ερευνών κ. Παναγιώτη Δημητράκη υπό την επίβλεψη του οποίου εκπόνησα τη παρούσα εργασία. Τον ευχαριστώ πολύ για τη καθοδήγηση, την υπομονή και τη κατανόηση που έδειξε ολον αυτό το καιρό καθώς και για όλες τις πολύτιμες γνώσεις που μου προσέφερε. Ευχαριστώ πολύ επίσης τους συναδέλφους Αλέξανδρο, Νίκο και Γεωργία που με υποδέχτηκαν στο εργαστήριο και με βοήθησαν να εξοικειωθώ γρήγορα με τις μετρητικές διατάξεις και τη πειραματική διαδικασία. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Δημήτρη Τσουκαλά και κ. Ιωάννη Ράπτη για την αποδοχή τους να αξιολογήσουν την εργασία ως μέλη της επιτροπής καθώς και για τη διδασκαλία τους σε αυτές τις μεταπτυχιακές σπουδές. Τέλος θέλω να ευχαριστήσω την αγαπητή Μαριστέλλα για τη βοήθεια της με τη προετοιμασία της παρουσίασης καθώς και την οικογένεια μου για τη στήριξη και τη φροντίδα τους όλα αυτά τα χρόνια χωρίς την οποία δεν θα μπορούσα να προχωρήσω στις σπουδές μου.



## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εμβαθύνει στον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό της διηλεκτρικής κατάρρευσης σε πέντε παρόμοιες συσκευές μνημαντιστατών οι οποίες εμπεριέχουν το νιτρίδιο του πυριτίου ως διηλεκτρικό. Ο βασικός μας στόχος είναι να κατανοήσουμε καλύτερα τους μηχανισμούς αγωγιμότητας οι οποίοι λαμβάνουν χώρα κατά τη δημιουργία του αγώγιμου νήματος, κάτι το οποίο είναι κεντρικής σημασίας για τον τρόπο λειτουργίας των μνήμών Resistive RAM. Οι μνημαντιστάτες, με τις δυνατότητες τους για την δημιουργία νευρομορφικής αρχιτεκτονικής, σηματοδοτούν την μετατόπιση πέρα από τα όρια του νόμου του Moore και της συμβατικής αρχιτεκτονικής von Neumann.

Από τις συσκευές που κατασκευάστηκαν, μια χρησιμεύει ως δείγμα αναφοράς διατηρώντας της στοιχειομετρία της, δυο αποτελούν μη στοιχειομετρικές συνθέσεις και δυο εναπομείναντες περιλαμβάνουν αυξημένες συγκεντρώσεις οξυγόνου. Μέσω της σύγκρισης τριών διαφορετικών μοντέλων - του μοντέλου  $E$ , του μοντέλου  $1/E$  και του μοντέλου  $\sqrt{E}$  - για την ανάλυση της χρονοεξαρτώμενης κατάρρευσης διηλεκτρικού, θα προσπαθήσουμε να διακρίνουμε τον συγκεκριμένο μηχανισμό αγωγιμότητας που επικρατεί σε κάθε συσκευή





## Abstract

The present thesis delves into the electrical characterization of dielectric breakdown in five similar memristor devices utilizing silicon nitride as their dielectric material. The primary aim is to enhance our understanding of the conduction mechanism during the formation of the conductive filament, a pivotal aspect of the Resistive Random Access Memory (ReRAM) operation mode. Memristors, with their potential for neuromorphic architectures, mark a transition from traditional von Neumann architectures, signaling a shift beyond Moore's Law.

Among the fabricated devices, one serves as a reference, maintaining stoichiometry, while two exhibit non-stoichiometric compositions, and the remaining two incorporate additional oxygen concentration. Through the comparison of three distinct models — model  $E$ , model  $1/E$ , and model  $\sqrt{E}$  — for time-dependent breakdown analysis, we attempt to discern which conduction mechanism takes place in each device.





## Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Εισαγωγή</b>	<b>10</b>
1.1	Ο νόμος του Moore . . . . .	10
1.2	Τα φυσικά όρια του νομου Moore . . . . .	12
1.3	Η αρχιτεκτονική von Neumann και η νευρομορφική αρχιτεκτονική . . . . .	14
1.4	Κλασσικες τεχνολογιες μνημων . . . . .	18
<b>2</b>	<b>Τα τέσσερα θεμελιώδη στοιχεία</b>	<b>25</b>
2.1	Τα κλασσικά ηλεκτρονικά στοιχεία . . . . .	26
2.1.1	Κάθε στοιχείο (0,0) ονομάζεται αντιστάτης R . . . . .	32
2.1.2	Κάθε στοιχείο (-1,0) ονομάζεται πηνείο L . . . . .	32
2.1.3	Κάθε στοιχείο (0,-1) ονομάζεται πυκνωτής C . . . . .	34
2.2	Ο μνημαντιστάτης M (Memristor) . . . . .	35
2.3	Οι ιδιότητες των Memristive Systems . . . . .	37
2.3.1	Θεώρημα Passivity . . . . .	38
2.3.2	Ιδιότητα των γραφημάτων Lissajous διπλών τιμών . . . . .	38
2.3.3	Οριακά γραμμικά χαρακτηριστικά . . . . .	39
2.4	Η ηλεκτρομαγνητική θεώρηση των Memristors . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Μηχανισμοί Resistive Switching</b>	<b>46</b>
3.1	Μηχανισμοί Αγωγιμότητας διηλεκτρικών . . . . .	49
3.1.1	Μηχανισμός εκπομπής Schottky . . . . .	51
3.1.2	Αγωγιμότητα Fowler-Nordheim . . . . .	53
3.1.3	Αγωγιμότητα Poole-Frenkel . . . . .	54
3.1.4	Αγωγιμότητα Μεταπήδησης (Hopping) . . . . .	55
3.1.5	Ωμική Αγωγιμότητα . . . . .	56
3.1.6	Μηχανισμός Space-Charge Limited Conduction (SCLC) . . . . .	57
3.1.7	Ιοντική Αγωγιμότητα . . . . .	59





<b>4 Το Νιτρίδιο του πυριτίου</b>	<b>60</b>
4.1 Οι ιδιότητες των νιτριδίων του πυριτίου . . . . .	60
4.1.1 Αγωγιμότητα . . . . .	62
4.2 Λιθογραφία - Lithography . . . . .	65
4.3 Εγχάραξη - Etching . . . . .	65
4.4 Εναπόθεση - Deposition . . . . .	66
4.4.1 Εναπόθεση χαμηλής πίεσεως (LPCVD) και εναπόθεση υποβοηθούμενη με πλάσμα (PECVD) . . . . .	67
4.5 Κατάρρευση διηλεκτρικού - Dielectric Breakdown . . . . .	69
<b>5 Πειραματικό μέρος</b>	<b>80</b>
5.1 Κατασκευή δειγμάτων . . . . .	80
5.2 Αποτελέσματα Μετρήσεων . . . . .	87
5.2.1 Οι χαρακτηριστικές I-V . . . . .	90
5.2.2 Το δείγμα s2 . . . . .	91
5.2.3 Το δείγμα s2s1 . . . . .	94
5.2.4 Το δείγμα s2s2 . . . . .	97
5.2.5 Το δείγμα s2o1 . . . . .	100
5.2.6 Το δείγμα s2o2 . . . . .	103
<b>6 Συμπεράσματα</b>	<b>106</b>

## Κατάλογος σχημάτων

1.1 Σχηματική απεικόνιση του νόμου Moore [2] . . . . .	11
1.2 α) Σχηματική απεικόνιση της αρχιτεκτονικής von Neumann β) Η αρχιτεκτονική von Neumann στους μοντέρνους υπολογιστές [3] . . . . .	15







1.3	Δέκα διαφορετικοί λόγοι για τους οποίους η έρευνα στράφηκε στη νευρομορφική αρχιτεκτονική και τα ποσοστά των εργασιών γύρω από αυτά τα τελευταία χρόνια [4] . . . . .	17
1.4	Η εξέλιξη του αριθμού συσκευών μνήμης και λογικής ανά δεκαετία [15] . .	19
1.5	Η διάταξη των πλεγμάτων μνημών βασιμμένες σε α) παθητικά πλέγματα β) ενεργά πλέγματα [5] . . . . .	20
1.6	Οι βασικές περιοχές ενός DRAM τσιπ καθώς και το θεμελιώδες διάγραμμα λειτουργίας ενός 1T-1C κυκλώματος . . . . .	22
2.1	Τα τέσσερα θεμελιώδη two-terminal στοιχεία κυκλωμάτων: ο αντιστάτης, ο πυκνωτής, το πηνείο και ο μνημοαντίστατης. Οι αντιστάτες και οι μνημοαντιστάτες αποτελούν υποκατηγορίες μιας πιο γενικής κατηγορίας δυναμικών συσκευών, των memristive systems[8] . . . . .	26
2.2	Τα πρώτα 25 στοιχεία, ταξινομημένα με βάση το ζεύγος ακεραίων $(\alpha, \beta)$ όπου ο $\alpha$ εμφανίζεται στο "top" και ο $\beta$ στο "bottom" της συσκευής [11] .	31
2.3	α) Το σύμβολο για έναν αντιστάτη δυο ακροδεκτών β) Όταν η καταστατική σχέση αναπαρίσταται με ευθεία γραμμή στο πεδίο $v - i$ τότε εξάγουμε τον νόμο Ohm ως την πιο απλή ειδική περίπτωση [12] . . . . .	32
2.4	α) Το σύμβολο για ένα πηνείο δυο ακροδεκτών β) Όταν η καταστατική σχέση αναπαρίσταται με ευθεία γραμμή στο πεδίο $\phi - i$ τότε εξάγουμε τη σχέση $\phi = Li$ ως την πιο απλή ειδική περίπτωση όπου ένα γενικό, μη-γραμμικό πηνείο ταυτίζεται με το κλασσικό γραμμικό πηνείο [12] . . . . .	33
2.5	α) Το σύμβολο για έναν πυκνωτή δυο ακροδεκτών β) Όταν η καταστατική σχέση αναπαρίσταται με ευθεία γραμμή στο πεδίο $q - v$ τότε εξάγουμε τη σχέση $q = Cv$ ως την πιο απλή ειδική περίπτωση όπου ένας γενικός, μη-γραμμικός πυκνωτής ταυτίζεται με το κλασσικό γραμμικό πυκνωτή [12] . .	34





2.6	α) Το σύμβολο για ένα memristor δυο ακροδεκτών β) Όταν η καταστατική σχέση αναπαρίσταται με ευθεία γραμμή στο πεδίο $\phi - q$ τότε εξάγουμε τη σχέση $\phi = \mathcal{M}q$ ως την πιο απλή ειδική περίπτωση όπου ένα γενικό, μη-γραμμικό memristor ταυτίζεται με το γραμμικό memristor, το οποίο είναι και ταυτόσημο με τον γραμμικό αντιστάτη γ) Ένα υποθετικό charge-controlled memristor δ) Ένα υποθετικό flux-controlled memristor [12] . . . . .	35
2.7	α) Ένα παράδειγμα γραφήματος Lissajous β) Η συγκεκριμένη μορφή δεν είναι γράφημα Lissajous . . . . .	39
2.8	Η απόκριση των διαγραμμάτων Lissajous σε σχέση με τη συχνότητα . . . . .	40
3.1	Οι δυο διαφορετικές κατηγορίες αγώγιμων δρόμων [14] . . . . .	48
3.2	Τα τρία βασικά κύτταρα μνήμης ReRAM και οι βασικοί μηχανισμοί δημιουργίας αγώγιμων νημάτων [14] . . . . .	49
3.3	Οι δυο διαφορετικές κατηγορίες μηχανισμών αγωγιμότητας [17] . . . . .	51
3.4	Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών διαγραμμάτων της εκπομπής Schottky σε μια δομή Metall-Insulator-Semiconductor [17] . . . . .	52
3.5	Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών διαγραμμάτων του φαινομένου σήραγος Fowler-Nordheim σε μια δομή Metall-Insulator-Semiconductor [17] .	53
3.6	Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών διαγραμμάτων του φαινομένου direct tunneling σε μια δομή Metall-Insulator-Semiconductor [17] . . . . .	54
3.7	Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών διαγραμμάτων του μηχανισμού Poole-Frenkel σε μια δομή Metall-Insulator-Semiconductor [17] . . . . .	55
3.8	Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών διαγραμμάτων του μηχανισμού αγωγιμότητας μεταπήδησης σε μια δομή Metall-Insulator-Semiconductor [17] .	56
3.9	Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών διαγραμμάτων του μηχανισμού ωμικής αγωγιμότητας σε μια δομή Metall-Insulator-Semiconductor [17] . . . . .	57



3.10	Μια τυπική χαρακτηριστική πυκνότητας ρεύματος - τάσης (I-V) για τον μηχανισμό SCLC. Η τάση μετάβασης είναι η $V_{tr}$ και η τάση κατειλημμένων παγίδων είναι η $V_{TFL}$ [17] . . . . .	59
4.1	Το ενεργειακό διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων και της θέσης των ενεργειακών επιπέδων των ατελειών στο άμορφο $a - Si_3N_4$ [21] . . . . .	61
4.2	Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας του νιτριδίου του πυριτίου (α) Η ωμική αγωγιμότητα (β) Ο μηχανισμός Poole - Frenkel (γ) Ο μηχανισμός Fowler - Nordheim [25] . . . . .	62
4.3	Το μόριο της σιλάνης $SiH_4$ και το μόριο του διχλωροσιλάνιου $SiCl_2H_2$ [20]	67
4.4	Η πυκνότητα των ενεργειακών ζωνών για φιλμ νιτριδίου του πυριτίου (α) Με εναπόθεση CVD (β) Με εναπόθεση PD . . . . .	71
4.5	Οι τοπικές πυκνότητες των ενεργειακών ζωνών για (α) bulk $Si_3N_4$ (β) το H στο κέντρο $\equiv SiH$ (γ) το H στο κέντρο $= NH$ (δ) τα κέντρα $Si - Si$ (ε) τα κέντρα $= Si$ (φ) τα κέντρα $= N^0$ . . . . .	72
4.6	Το μοντέλο για τη μετάβαση των ελεύθερων δεσμών μεταξύ των τριων διαφορετικών καταστάσεων παγίδευσης . . . . .	73
4.7	Τα τρία διαφορετικά μοντέλα περιγραφής της αγωγιμότητας κατά τη κατάρρευση διηλεκτρικού [29] . . . . .	75
5.1	Η κυψελίδα μάσκας λιθογραφία που σχεδιάστηκε για τα δείγματα . . . . .	81
5.2	Η χημική εστία του καθαρού χώρου, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος . . . . .	82
5.3	Ο αντιδραστήρας LPCVD, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος . . . . .	83
5.4	Λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος . . . . .	84
5.5	Η δομή των δειγμάτων Memristor που κατασκευάστηκαν . . . . .	85
5.6	Keysight B2902A Precision / Source Measure Unit . . . . .	87
5.7	Φωτογραφία δείγματος μέσα απο μικροσκόπιο . . . . .	88
5.8	Οι χαρακτηριστικές έντασης - τάσης (I-V) των δειγμάτων νιτριδίου του πυριτίου . . . . .	90





5.9 Το ρεύμα που διέρχεται από τον πυκνωτή $s_2$ για διαφορετικές τάσεις σε συνάρτηση με το χρόνο . . . . .	91
5.10 Τα διαγράμματα κατάρρευσης διηλεκτρικού για τα τρία διαφορετικά μοντέλα, δείγμα $s_2$ . . . . .	92
5.11 Το ρεύμα που διέρχεται από τον πυκνωτή $s_2s_1$ για διαφορετικές τάσεις σε συνάρτηση με το χρόνο . . . . .	94
5.12 Τα διαγράμματα κατάρρευσης διηλεκτρικού για τα τρία διαφορετικά μοντέλα, δείγμα $s_2s_1$ . . . . .	95
5.13 Το ρεύμα που διέρχεται από τον πυκνωτή $s_2s_2$ για διαφορετικές τάσεις σε συνάρτηση με το χρόνο . . . . .	97
5.14 Τα διαγράμματα κατάρρευσης διηλεκτρικού για τα τρία διαφορετικά μοντέλα, δείγμα $s_2s_2$ . . . . .	98
5.15 Το ρεύμα που διέρχεται από τον πυκνωτή $s_2o_1$ για διαφορετικές τάσεις σε συνάρτηση με το χρόνο . . . . .	100
5.16 Τα διαγράμματα κατάρρευσης διηλεκτρικού για τα τρία διαφορετικά μοντέλα, δείγμα $s_2o_1$ . . . . .	101
5.17 Το ρεύμα που διέρχεται από τον πυκνωτή $s_2o_2$ για διαφορετικές τάσεις σε συνάρτηση με το χρόνο . . . . .	103
5.18 Τα διαγράμματα κατάρρευσης διηλεκτρικού για τα τρία διαφορετικά μοντέλα, δείγμα $s_2o_2$ . . . . .	104



# 1 Εισαγωγή

Η ικανότητα σμίκρυνσης των *συσκευών στερεάς κατάστασης (solid-state devices)* μας επιτρέπει την ξεχωριστή διευκόλυνση να βελτιώνουμε την απόδοση, το κόστος και την ενεργειακή κατανάλωση με έναν σχετικά εύκολο τρόπο προσδίδοντας έτσι στις διάφορες εταιρίες τεχνολογίας μικροηλεκτρονικής έναν οδηγό για τη περαιτέρω ανάπτυξη, πηγαίνοντας από τα τρανζίστορ κλίμακας  $30\mu m$  μέχρι και  $4nm$  τα πρόσφατα χρόνια. Τις τελευταίες δεκαετίες η σμίκρυνση κατά κύριο λόγο είχε να κάνει με τη μείωση των διαστάσεων των διαφόρων δομών και διατάξεων αλλά και ανα περιόδους είχαμε σημαντικές αλλαγές της αρχιτεκτονικής αυτών των δομών. Από τα διπολικά Si τρανζίστορς πήγαμε σε τρανζίστορ μετάλλου-οξειδίου-ημιαγωγού p τύπου (p-channel MOS), ύστερα σε MOS με n-type κανάλι και εν τέλη στα επίπεδα *τρανζίστορ CMOS (complementary MOS)*, τη τεχνολογία που είναι κυρίαρχη μέχρι και σήμερα. Η μεγάλη πρόκληση από δω και πέρα, καθώς πλησιάζουμε τα όρια σμίκρυνσης που μας επιτρέπουν οι φυσικοί νόμοι, είναι να εξερευνήσουμε εναλλακτικές μεθόδους για τη συνέχιση της ανάπτυξης του πεδίου της νανοτεχνολογίας και των συνεπακόλουθων τεχνολογιών.

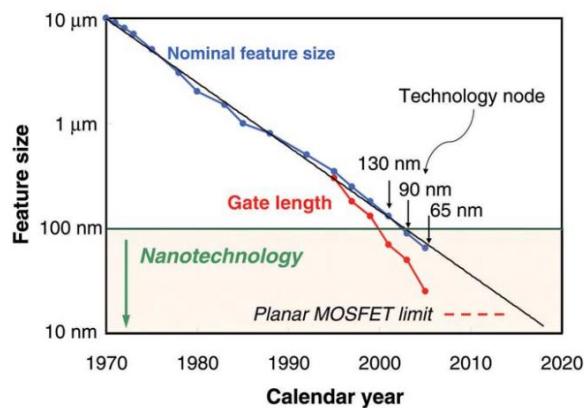
## 1.1 Ο νόμος του Moore

Ο νόμος του Moore στη πραγματικότητα δεν είναι ένας φυσικός νόμος όπως οι αντίστοιχοι της βαρύτητας ή του ηλεκτρομαγνητισμού αλλά μια εμπειρική παρατήρηση ότι η πυκνότητα και η απόδοση των ενσωματωμένων ηλεκτρονικών (**integrated circuits**) θα διπλασιάζεται κάθε χρόνο [1, 2]. Η λαμπρή αυτή παρατήρηση όπως διατύπωσε στις εργασίες του το 1965 και το 1975 ο Gordon Moore παρέμεινε εκπληκτικά ακριβής για τα τελευταία 70 χρόνια. Στις εργασίες αυτές ο Moore υποστήριξε εκείνη την εποχή ότι η καλύτερη επιλογή για το μέλλον των εταιριών ημιαγωγών είναι τα ενσωματωμένα ηλεκτρονικά κάτι το οποίο δεν συμεριζονταν πολλοί επιστήμονες της εποχής. Για τον Moore η χαμηλότερη πολυπλοκότητα των ενσωματωμένων ηλεκτρονικών μπορούσε να αντισταθμιστεί με την αυξημένη βιομηχανική παραγωγή προκειμένου να υπάρξει μείωση του κόστους ανα μονάδα και με

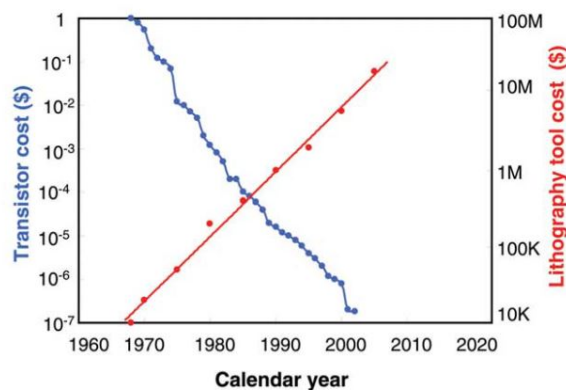




βάση αυτό προέβλεψε εκθετική βελτίωση του κόστους και της απόδοσης των συσκευών, σε συνάρτηση με την βελτίωση και των μεθόδων και μέσων κατασκευής των devices. Επιπλέον διατύπωσε μια ακόμα σημαντική ιδέα, ότι η εξέλιξη της πολυπλοκότητας των ενσωματωμένων κυκλωμάτων οφείλεται σε τρεις ξεχωριστούς παράγοντες, την αύξηση του μεγέθους κάθε μπλοκ πυριτίου (silicon die size), την σμίκρυνση των χαρακτηριστικών κάθε συσκευής και τον "έξυπνο σχεδιασμό συσκευών και κυκλωμάτων".



(α') Το μήκος της πύλης του τρανζίστορ ανα ημερολογιακή χρονιά [2]



(β') Το κόστος της λιθογραφίας και του τρανζίστορ ανα ημερολογιακή χρονιά

Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση του νόμου Moore [2]

Οι προβλέψεις αυτές σε μεγάλο βαθμό αποτέλεσαν οδηγό για τις διάφορες εταιρές στη βιομηχανία των ημιαγωγών και της νανοτεχνολογίας και καθόρισαν τις διάφορες επενδύσεις και τα επιχειρησιακά πλάνα καθώς όπως ανέφερε και ο ίδιος ο Moore, τα ενσωματωμένα ηλεκτρονικά και η σμίκρυνση τους είναι "ο φθηνός τρόπος να κάνεις ηλεκτρονικά".





και με μεγάλες αυξήσεις στο κόστος της λιθογραφίας για τη κατασκευή CMOS τρανζίστορς, απο μερικές δεκάδες χιλιάδες δολάρια σε δεκάδες εκατομμύρια που οδήγησαν το κόστος ενός μοντέρνου εργοστασίου σε δισεκατομμύρια, το κόστος του τρανζίστορ ανα μονάδα μειώθηκε κατά επτά τάξεις μεγέθους τις τελευταίες δεκαετίες [1]. Παρόλα αυτά, η σμίκρυνση των CMOS τρανζίστορς αντικειμενικά θα πάψει σταδιακά να αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή καθώς η λιθογραφία πλησιάζει τις τάξεις των ατομικών διαστάσεων.

Αρχικά πρέπει να αποσαφηνιστεί οτι μια συζήτηση σχετικά με τα όρια των CMOS δεν συνεπάγεται το τέλος των ενσωματωμένων κυκλωμάτων ή του νόμου του Moore αλλά ότι ο ρυθμός βελτίωσης των συσκευών θα αλλάξει, όπως έχει συμβεί και στο παρελθόν, και ότι η βελτίωση της τεχνολογίας θα βασιστεί σε άλλους τομείς πέρα απο τη σμίκρυνση, όπως για παράδειγμα τη μείωση του κόστους των τρανζίστορ λόγω της βελτίωσης της βιομηχανικής παραγωγής, της μείωσης των ατελειών κτλπ. Η ρεαλιστική πρόβλεψη είναι ότι η τεχνολογία των CMOS και γενικότερα του πυριτίου θα συνεχίσει να υπάρχει για αρκετό καιρό μέχρι να εμφανιστεί κάποιος άξιος αντικαταστάτης. Επιπλέον σημαντικό είναι να ταξινομήσουμε τα όρια σε πρακτικά και θεωρητικά και στις κατηγορίες των τρανζίστορ, λιθογραφίας και καλωδίωσης. Απο τις τρεις η πιο σημαντική φαίνεται πως είναι τα όρια των τρανζίστορ στην οποία στρέφεται και η μεγαλύτερη ερευνητική προσοχή. Μέχρι στιγμής η συμβατική τεχνολογία λιθογραφίας καθώς και η τεχνολογία *extreme Ultraviolet Lithography* (eUV) φαίνονται να είναι επαρκείς και να μην αποτελούν εμπόδιο ακόμα και για τρανζίστορ με πύλες κάτω των  $20nm$ . Επίσης τα όρια λόγω καλωδιώσεων, αν και σοβαρά, μπορούν να επιλυθούν με τροποποίηση των αρχιτεκτονικών.

## 1.2 Τα φυσικά όρια του νομου Moore

Τα όρια σμίκρυνσης για τα τρανζίστορ προκύπτουν αναπόφευκτα λόγω της σταδιακής αύξησης των *ρευμάτων διαρροής* για μικρά μήκη πύλης (gate length). Το πρόβλημα που δημιουργείται δηλαδή είναι οτι όσο μικραίνει το μήκος της πύλης η τάση στον απαγωγό (drain) μειώνει το ύψος του φράγματος δυναμικού στη πηγή (source) έχοντας έτσι ως συνέπεια ένα





μικρό φράγμα δυναμικού μεταξύ πηγής-καναλιού (source-channel), ακόμα και με απουσία τάσης στη πύλη ( $V_{gate}$  "off"), με αποτέλεσμα λοιπόν να έχουμε αυξημένα ρεύματα διαρροής στη κτάσταση "off" και αυξημένη κατανάλωση παθητικής ενέργειας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ως *degraded short channel effect* (SCE) και αποτελεί καλή ένδειξη για το αν τα CMOS που κατασκευάζονται μαζικά πλησιάζουν στα πρακτικά όρια σμίκρυνσης. Με άλλα λόγια, το πάχος του διηλεκτρικού της πύλης και η τάση λειτουργίας δεν μπορούσαν άλλο να μειωθούν σε συνάρτηση με τη σμίκρυνση των υπολοίπων χαρακτηριστικών του τρανζίστορ. Επιπλέον, η απαιτούμενη τάση λειτουργίας δε θα μπορούσε να μειωθεί κι άλλο καθώς αυτό θα οδηγούσε σε μη επιτρεπτά χαμηλές τιμές για την ένταση του ρεύματος στη κατάσταση "on" του τρανζίστορ άρα και σε πολύ χαμηλές ταχύτητες εναλλαγής (**switching**). Η φυσική που αποτρέπει στην επιπλέον μείωση της τάσης είναι επαρκώς κατανοητή και δεν αφήνει πολλά περιθώρια και με δεδομένο ότι τα σημερινά FETs λειτουργούν με τάση στη περιοχή του 1V, η σμίκρυνση της τάσης για λειτουργίες σε θερμοκρασία δωματίου πλησιάζει τα πρακτικά της όρια [1, 2].

Η συνέχιση της εκθετικής πορείας η οποία προβλέπεται απο τον νόμο του Moore προϋποθέτει κάποιες υποθέσεις όπως την συνεχιζόμενη καινοτομία σχετικά με την αρχιτεκτονική και τα υλικά των δομών η οποία θα στηρίζει τη συνέχιση της βελτίωσης της πυκνότητας ενσωμάτωσης και της ταχύτητας switching αλλά και της ρύθμισης του προβλήματος των τάσεων λειτουργίας. Υπό αυτές τις συνθήκες όμως η απαιτούμενη ενεργειακή πυκνότητα αυξάνεται ανα τα χρόνια εκτος αν η συχνότητα λειτουργίας (clock frequency) παραμείνει σταθερή και οι επεξεργαστικοί πυρήνες μικρύνουν περισσότερο απ οτι μας επιτρέπουν οι τεχνικές λιθογραφίας. Ήδη απο τις αρχές της δεκαετίας του 2000 οι συχνότητες των επεξεργαστών εφτάσαν σε σταθερά επίπεδα και παρέμειναν έτσι μέχρι και σήμερα ενώ η απαιτούμενη ενέργεια είναι αυξανόμενα περιορισμένη. Οι συσκευές και τα διάφορα κυκλώματα θα μπορούσαν να χρονιστούν σε υψηλότερες συχνότητες αλλά αυτό θα είχε ως προϋπόθεση απαγορευτικά υψηλές ενέργειες και διάχυση θερμότητας, συνθήκες οι οποίες θα επιδείνωναν και άλλους τομείς της τεχνολογίας όπως ο χρόνος ζωής των μπαταριών στα διάφορα προϊόντα μαζικής







κατανάλωσης και οι εγκαταστάσεις ηλεκτροδότησης και ψύξης μεγάλων μονάδων αποθήκευσης δεδομένων (datacenters). Οι γενικότερες πρόβλεψεις είναι ότι γενναίες μειώσεις του μεγέθους των devices και μικρές μειώσεις στη τάση λειτουργίας τους θα αποφέρουν εν τέλει απογοητευτικά μικρές μειώσεις της ενέργειας εναλλαγής των τρανζίστορ οδηγώντας έτσι τη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής και ημιαγωγών σε όλο και λιγότερη επαφή με τις προβλέψεις του νόμου του Moore.

### 1.3 Η αρχιτεκτονική von Neumann και η νευρομορφική αρχιτεκτονική

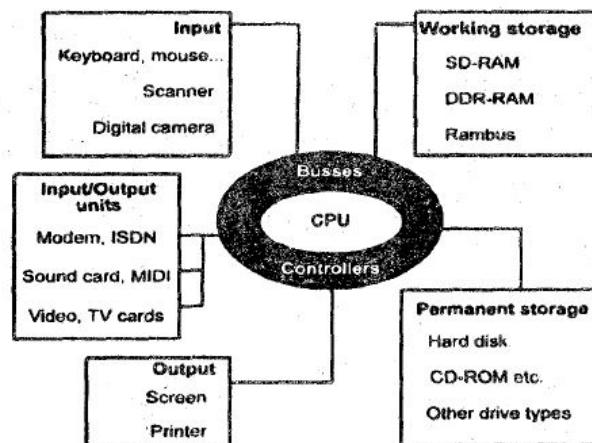
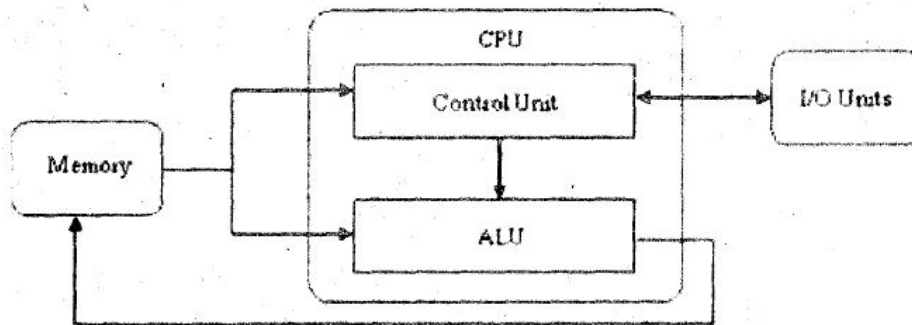
Η συνεχής εκθετική βελτίωση που προβλέπεται από τον νόμο Moore καθώς και η πρωτόγνωρη επίδραση που είχε στον μοντέρνο κόσμο οφείλονται και σε έναν επιπλέον παράγοντα, την αρχιτεκτονική von Neumann στη βάση της οποίας έχουν κατασκευαστεί πρακτικά όλοι οι υπολογιστές μέχρι στιγμής. Η συνηθισμένη αρχιτεκτονική von Neumann αρχικά δημιουργήθηκε προκειμένου να είναι εφικτή η ανάπτυξη ενός απλού προγραμματιστικού μοντέλου. Σημαντικό χαρακτηριστικό αυτού το μοντέλου είναι ότι είναι σειριακό (sequential), καθώς αυτή η γραμμικότητα είναι πιο κοντά στον τρόπο με τον οποίο δομείται η ανθρώπινη γλώσσα και κατ' επέκταση η ανθρώπινη λογική. Η von Neumann αρχιτεκτονική επομένως επέτρεψε την ξεχωριστή και παράλληλη εργασία και ανάπτυξη τόσο του λογισμικού όσο και των εξαρτημάτων των υπολογιστών (software, hardware) και στη μετέπειτα ρύθμιση τους έτσι ώστε να υπάρχει συμβατότητα. Προφανώς αυτός ο τρόπος ανάπτυξης έχει το αντίστοιχο υπολογιστικό αντίτιμο όπως φαίνεται και από την τάξεις μεγέθους καλύτερη υπολογιστική ισχύ και ενεργειακή κατανάλωση σε συγκεκριμένους αλγορίθμους που πραγματοποιούνται σε υλοποιήσεις όπως τα application specific integrated circuits (ASICs) και τα field programmable gate arrays (FPGAs). [2, 3]

Ο όρος αρχιτεκτονική von Neumann έχει συνήθως δυο ερμηνείες. Ο πιο αυστηρός ορισμός αναφέρεται σε μια συγκεκριμένη οργάνωση ενός υπολογιστή (αρχιτεκτονική) όπου οι οδηγίες (εντολές) και οι πληροφορίες (δεδομένα) αποθηκεύονται σε μια κοινή μνήμη, σε αντίθεση με άλλες αρχιτεκτονικές όπως η αρχιτεκτονική Harvard η οποία χρησιμοποιεί δυο





διαφορετικές μνήμες. Επίσης ο όρος αυτός χρησιμοποιείται για να περιγράψει γενικότερα τους υπολογιστές όπου εκτελούν μια ακολουθία εντολών η οποία χειρίζεται μια ροή δεδομένων, μια περιγραφή η οποία ισχύει μέχρι και σήμερα για τους μοντέρνους υπολογιστές.



Σχήμα 1.2: a) Σχηματική απεικόνιση της αρχιτεκτονικής von Neumann b) Η αρχιτεκτονική von Neumann στους μοντέρνους υπολογιστές [3]

Στη καρδιά της αρχιτεκτονικής von Neumann βρίσκεται η *Κεντρική Υπολογιστική Μονάδα*, γνωστή και ως **CPU** (Central Processing Unit) αποτελούμενη από την *Μονάδα Ελέγχου* (Control Unit) και την *Αριθμητική και Λογική Μονάδα* (Arithmetic and Logic Unit). Η CPU αλληλεπιδρά με μια *μνήμη* (**Memory**) και κάποια υποσυστήματα εισαγωγής και εξαγωγής δεδομένων (input/output) προκειμένου να εκτελέσει μια σειρά οδηγιών, γνωστότερες πλέον και ως προγραμματιστικές εντολές, οι οποίες επεργάζονται τα δεδομένα που είναι απο-





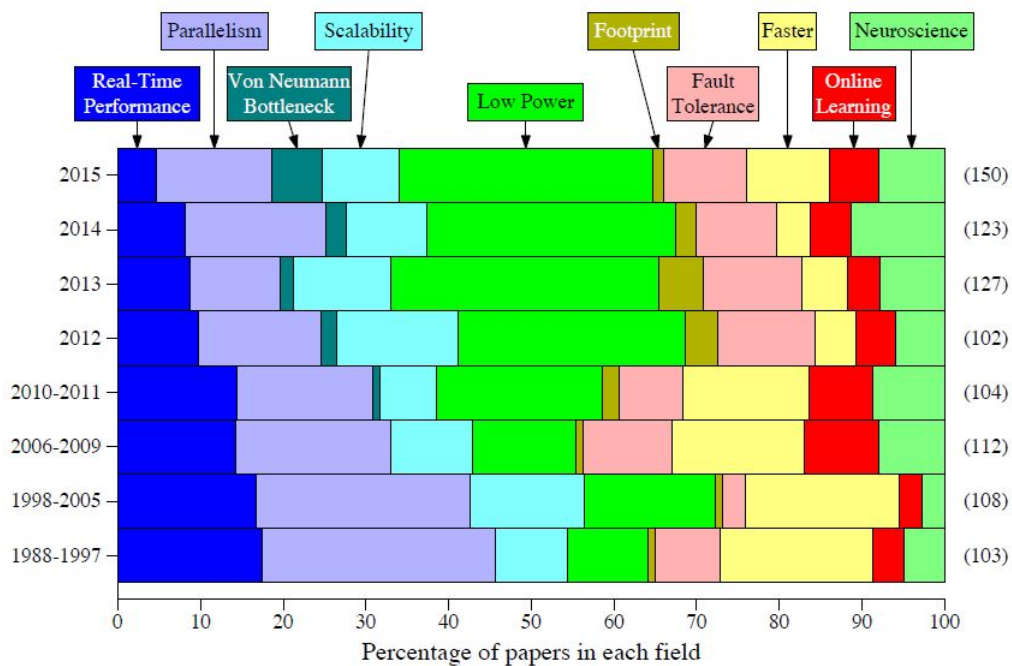
θηκευμένα στη μνήμη. Το σημείο κλειδί σχετικά με την αρχιτεκτονική von Neumann είναι ότι τα δεδομένα και οι οδηγίες είναι αποθηκευμένα στη μνήμη με ακριβώς τον ίδιο τρόπο. Έτσι το περιεχόμενο της μνήμης καθορίζεται εξ ολοκλήρου απο τον τρόπο με τον οποίο ερμηνεύεται. Αυτό για παράδειγμα είναι απαραίτητο για έναν compiler ο οποίος μεταφράζει μια αλληλουχία εντολών, η οποία είναι γραμμένη απο τον χρήστη σε κατανοητή για αυτόν γλώσσα προγραμματισμού, σε μια ροή πληροφοριών η οποία είναι κατανοητή στον υπολογιστή. Το αποτέλεσμα του compiler (πρόγραμμα) είναι σαν συνηθισμένα δεδομένα τα οποία όμως μπορούν να εκτελεστούν απο την CPU ως εντολές.

Παρόλο που μια απ τις βασικές αρχές που προτάθηκε απο τον von Neumann ήταν ο διαχωρισμός της μνήμης και της επεξεργαστικής μονάδας σε φυσικά διακριτές δομές, αυτός ο διαχωρισμός οδήγησε σε έναν απο τους πιο θεμελιώδης περιορισμούς της αποδοτικότητας και συγκεκριμένα, την καθυστέρηση του υπολογιστή να έχει πρόσβαση στη μνήμη. Λόγω των διαφορών στον σχεδιασμό και την υλοποίηση των μνημών και CPUs καθώς και στη πρόοδο που σημείωσε η τεχνολογία των CPUs, παρουσιάστηκε μια δυσαναλογία μεταξύ της ταχύτητας των επεξεργαστών, η οποία αυξήθηκε σημαντικά, και της ταχύτητας πρόσβασης της μνήμης. Με δεδομένο ότι η απόδοση ενός υπολογιστή καθορίζεται απο το πιο αργό του εξάρτημα, η παραπάνω δυσαναλογία αποτελεί ένα θεμελιώδες "μποτιλιάρισμα" (**bottleneck**) απόδοσης γνωστό και ως von Neumann bottleneck.

Η πρόσφατη εμφάνιση των *αλγορίθμων βαθιάς μάθησης* (deep learning algorithms) για σημαντικές εμπορικές εφαρμογές αναμένεται να επιφέρουν ριζικές αλλαγές στην αρχιτεκτονική των υπολογιστών που κατασκευάζουμε. Ως αλγορίθμους βαθιάς μάθησης θεωρούμε έναν τύπο *νευρωνικού δικτύου* (**neural network**), εμπνευσμένου απο την αρχιτεκτονική και λειτουργία του εγκεφάλου, ο οποίος έχει ξεπεράσει σε απόδοση τους συμβατικούς αλγορίθμους για αναγνώριση προτύπων εικόνας, ομιλίας κ.α. Παρόλα αυτά, η εκπαίδευση αυτών των νευρωνικών δικτύων είναι χρονοβόρα και ενεργοβόρα οδηγώντας επομένως τους ερευνητές στο να εξερευνήσουν τεχνολογίες όπως τα FPGAs προκειμένου να βελτιώσουν αυτές τις εφαρμογές καθώς και τις ενεργειακές τους απαιτήσεις.



Η εμπορική επιτυχία όλων αυτών των αλγορίθμων παρακινεί την ερευνητική κοινότητα για την παιρετέρω εξερεύνηση των *νευρομορφικών (Neuromorphic)* ή άλλων βιολογικά-εμπνευσμένων αρχιτεκτονικών για computation. Η νευρομορφική αρχιτεκτονική απ ότι φαίνεται είναι η πλέον κατάλληλη πλατφόρμα για να εφαρμοστούν οι αλγόριθμοι *μηχανικής μάθησης (Machine Learning)* στο μέλλον [4]. Αυτές οι αρχιτεκτονικές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς έχουν υψηλή συνδεσιμότητα, χαμηλό ενεργειακό κόστος και έχουν παράλληλη λειτουργία μνήμης και επεξεργασίας, σε αντίθεση με την von Neumann που είναι σειριακή. Φτάνοντας στα όρια του νόμου Moore και με τις αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις σήμερα, τα νευρομορφικά συστήματα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον.



Σχήμα 1.3: Δέκα διαφορετικοί λόγοι για τους οποίους η έρευνα στράφηκε στη νευρομορφική αρχιτεκτονική και τα ποσοστά των εργασιών γύρω από αυτά τα τελευταία χρόνια [4]

Βασικό στοιχείο γύρω από την νευρομορφική αρχιτεκτονική και την χρήση της ως πλατφόρμα για εφαρμογές μηχανικής μάθησης, τεχνητής νοημοσύνης κ.α. είναι το νευρωνικό μοντέλο που εφαρμόζεται. Το νευρωνικό μοντέλο ορίζει ποιά devices απαρτίζουν το δίκτυο, πως αυτά τα δομικά συστατικά λειτουργούν και πως αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Για παράδειγμα, κοινά στοιχεία για νευρωνικά δίκτυα αποτελούν οι *νευρώνες (Neurons)* και οι *συνά-*



ψεις (**Synapses**), όπως είναι αναμενόμενο καθώς προσπαθούμε να φτιάξουμε ένα μηχανικό ανάλογο του βιολογικού ανθρώπινου εγκεφάλου. Εκμεταλλευόμενοι τα χαρακτηριστικά των devices μπορούμε να φτιάξουμε νευρωνικά μοντέλα τα οποία αρμόζουν καλύτερα σε κάποιο συγκεκριμένο σκοπό, όπως για παράδειγμα η χρήση των *μνημοαντιστάσεων* (**Memristors**) προκειμένου να κατασκευάσουμε έναν **spike-dependent** μηχανισμό που μιμείται την πλαστικότητα και άρα ένα spike-dependent μοντέλο. Σε γενικές γραμμές, ο αριθμός των συναπτικών βαρών που πρέπει να αποθηκευθούν στα σημερινά νευρωνικά δίκτυα κυμαίνεται απο τα δεκάδες εκατομμύρια μέχρι το δισεκατομμύριο. Η ικανότητα μας να φτιάξουμε μεγαλύτερα δίκτυα θα είχε ως συνέπεια την καλύτερη αλγοριθμική απόδοση για μεγαλύτερα προβλήματα

Μια απλή, μη-πτητική (nonvolatile) μνήμη δυο-στάθμεων ενσωματωμένη σε τσιπ με κόμβους νευρωνικών δικτύων θα βελτίωνε την πυκνότητα ενσωμάτωσης τουλάχιστον κατά 20 τάξεις μεγέθους σε σχέση με την υπάρχουσα τεχνολογία SRAM. Κάτι τέτοιο θα μείωνε δραστικά την περιοχή και ενέργεια που χρειάζεται για να λειτουργήσει ένα δίκτυο δεδομένης πολυπλοκότητας άρα και κατά συνέπεια, θα μας επέτρεπε τη δραστική αύξηση της πολυπλοκότητας και των δυνατοτήτων των νευρωνικών δικτύων που κατασκευάζουμε.

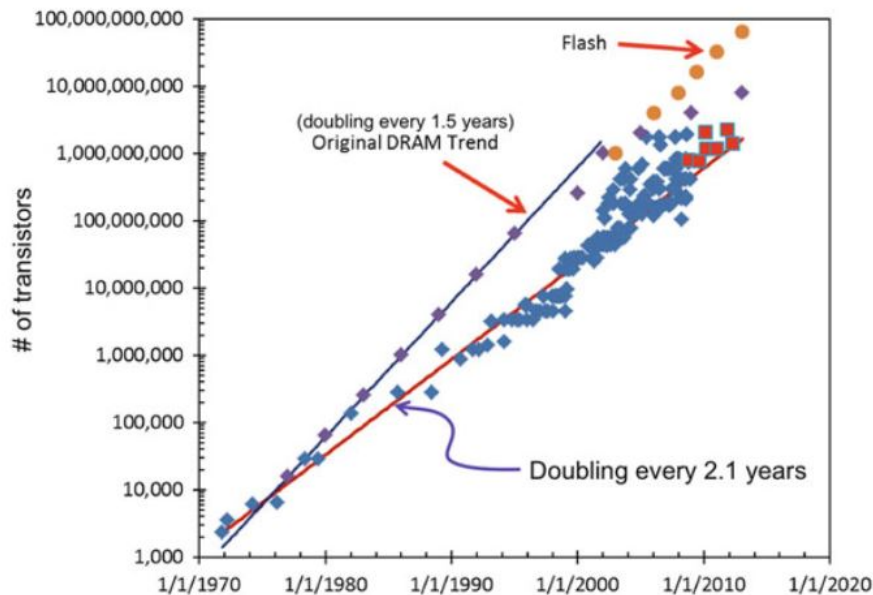
## 1.4 Κλασσικες τεχνολογιες μνημων

Απο την αρχή της ανθρώπινης ιστορίας ο πολιτισμός κατάφερε να αναπτυχθεί με τη βοήθεια της δημιουργίας συμβόλων και λέξεων τα οποία για χιλιετίες αποτυπώνονται σε διάφορα υλικά όπως πέτρες, μέταλλα και χαρτί. Η πρωταρχική αυτή επινόηση της γραφής δημιούργησε ταυτόχρονα και τη πρώτη έννοια μνήμης η οποία ήταν αναλογική και κυριάρχησε στη τεχνολογία πληροφορίας μέχρι και τις αρχές του 20ου αιώνα. Ύστερα απο τη δημιουργία και την εξάπλωση του ψηφιακού υπολογιστή σε όλο το κόσμο η τεχνολογία της πληροφορίας έχει σημειώσει αλματώδη πρόοδο. Όπως φαίνεται και απο τα πρόσφατα στοιχεία που δίνουν μεγάλες εταιρίες που διαχειρίζονται πληροφορία όπως η Google και η Facebook, τα δεδομένα που η ανθρωπότητα έχει δημιουργήσει και εγγράψει έχουν αυξηθεί εκθετικά τις τελευταίες δεκαετίες και υπολογίζεται οτι το 2020 θα ξεπεράσουν τα 44000 exabytes ( $\approx 10^{18}$ bytes) [5],





υποδεικνύοντας ότι η τεχνολογία αποθήκευσης δεδομένων έχει πολύ μέλλον μπροστά της. Οι υπολογιστές παλιότερα είχαν περισσότερο τον ρόλο του "υπολογισμού" ενώ τώρα χρησιμοποιούνται περισσότερο για αναζήτηση και καταγραφή από τους ανθρώπους, μεταφέροντας έτσι το βάρος από την κεντρική υπολογιστική μονάδα CPU στη μονάδα επεξεργασίας γραφικών GPU. Η λειτουργικότητα κάθε λογικού τσιπ εξαρτάται ιδιαίτερα από την απόδοση της μνήμης του εκάστοτε συστήματος και για αυτό τον λόγο κάθε ανεπτυγμένο υπολογιστικό σύστημα υψηλών επιδόσεων προϋποθέτει υψηλές τιμές μνήμης. Τον ρόλο αυτό στους μοντέρνους υπολογιστές ικανοποιεί η μνήμη *Dynamic Random Access Memory (DRAM)* καθώς η τάση σχετικά με τους υπολογιστές πάει από υπολογιστικο-κεντρική σε δεδομένο-κεντρική.



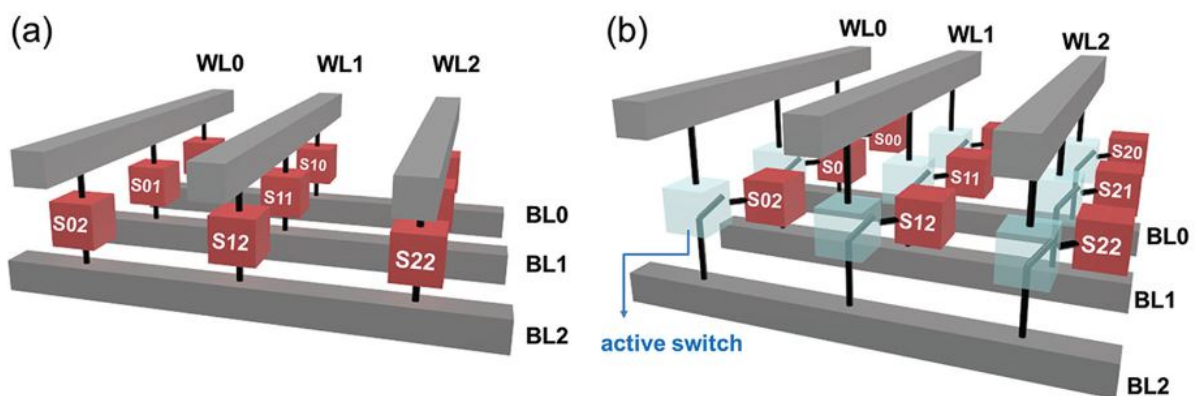
Σχήμα 1.4: Η εξέλιξη του αριθμού συσκευών μνήμης και λογικής ανά δεκαετία [15]

Η μνήμη ενός υπολογιστή μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε δυο υποπεριπτώσεις, την *ενεργή, λειτουργική μνήμη (working memory)* και την *αποθηκευτική μνήμη (storage memory)*. Μια *working memory* για να είναι αποδοτική πρέπει να έχει απεριόριστους κύκλους εγγραφής/ανάγνωσης (*write/read cycles*) για να στηρίζει τις CPU και GPU, όπως και να είναι επαρκώς γρήγορη έτσι ώστε να περιοριστεί η δυσαναλογία στην απόδοση με το λογικό τσίπ. Ο χρόνος εγγραφής και ανάγνωσης θα πρέπει να είναι της τάξης των μερικών nanosecond. Η επικρατέστερη τεχνολογία με τις μεγαλύτερες ταχύτητες, συγκρίσιμες με αυτές των λογικών τρανζίστορ,





είναι η μνήμη **Static Random Access Memory (SRAM)** η οποία συνήθως είναι ενσωματωμένη στις CPU και GPU. Το μεγάλο μέγεθος ώστοσο του κυττάρου μνήμης (memory cell) της SRAM (περίπου  $150F^2$  όπου  $F \approx 20 - 25nm$ [5]) καθιστά χαμηλή την επιτρεπόμενη πυκνότητα της μνήμης αποτρέποντας έτσι την αξιοποίηση της για εφαρμογές που απαιτούν μεγάλη αποθηκευτική χωρητικότητα. Απεναντίας, η τεχνολογία **Dynamic Random Access Memory (DRAM)** έχει ένα αρκετά μικρότερο κύτταρο μνήμης (περίπου  $6F^2$ ) και μπορεί να προσφέρει αρκετά μεγαλύτερες πυκνότητες μνήμης και χωρητικότητα (8-16 Gb). Παρόλα αυτά, οι μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις λόγω της *πητικής* (**volatile**) και δυναμικής (dynamic) φύσης της DRAM αποτελούν πρόβλημα για την βελτίωση της απόδοσης των υπολογιστών στο μέλλον.



Σχήμα 1.5: Η διάταξη των πλεγματικών μνημών βασιμμένες σε α) παθητικά πλέγματα β) ενεργά πλέγματα [5]

Η ποιά αποδοτική μέθοδος για να τοποθετηθούν τα κύτταρα μνήμης σε μια επίπεδη περιοχή είναι να διαταχθούν σε μορφή πλέγματος (matrix) όπου κάθε κύτταρο μπορεί να επιλεγεί εύκολα με τη χρήση ενός απλού συστήματος δύο συντεταγμένων (n,m). Αυτή η αρχιτεκτονική ονομάζεται πλεγματική μνήμη (matrix memory) και αποτελεί την πρώτη διάταξη των ψηφιακών δίσκων solid state (SSDs). Σε αυτή τη διάταξη τα κύτταρα μνήμης τοποθετούνται στα σημεία τομής μιας **world-line (WL)** και μιας **bit-line (BL)** έτσι ώστε τα κύτταρα να ενεργοποιούνται μόνο όταν και οι δυο γραμμές είναι ενεργές. Συνήθως το ηλεκτρικό σήμα ξεκινάει απο την WL και ανιχνεύεται απο την BL μέσω αισθητήρα που είναι συνδεδεμένος στο





τέλος της BL. Επομένως ο κόμβος μεταξύ WL και BL λειτουργεί ως μνήμη. Το θεμελιώδες πρόβλημα μιας τέτοιας αρχιτεκτονικής οφείλεται στη παράλληλη διάταξη της καθώς παρουσιάζονται προβλήματα παρεμβολής σε γειτονικά κύτταρα μνήμης. Προκειμένου να λυθούν τέτοια προβλήματα χρησιμοποιούμε δυο μεθόδους που ορίζουν δυο διαφορετικά πλέγματα, το παθητικό πλέγμα (passive) και το ενεργό πλέγμα (active). Η μνήμη μαγνητικού πυρήνα αποτελεί ένα καλό παράδειγμα παθητικού πλέγματος όπου η κατεύθυνση της μαγνήτισης του μαγνητικού πυρήνα απο το μαγνητικό πεδίο που προκύπτει απο τη ρευματοφόρα γραμμή WL ή την BL. Οι γραμμές αυτές περνάνε κάθετα μέσα απο τον μαγνητικό πυρήνα ο οποίος έχει τη μορφή donut. Για την εγγραφή πληροφορίας όλοι οι πυρήνες αρχικοποιούνται (σβήνονται) προς μια κατεύθυνση αφού περάσει αρκετά μεγάλο ρεύμα μέσα απο τις WL και BL, μαγνητίζοντας όλους τους πυρήνες προς την ίδια κατεύθυνση. Για την επαναφορά ενός πυρήνα ( $n', m'$ ) περνάμε ρεύμα μόνο στη γραμμή  $n'$  WL ή στην  $m'$  BL σε κατεύθυνση τέτοια ώστε η μαγνήτιση να μην αλλάζει. Με αυτόν το τρόπο μπορούμε θεωρητικά να προγραμματίσουμε ένα μόνο κύτταρο μνήμης χωρίς να επηρεάζουμε τα υπόλοιπα. Ωστόσο με αυτό το τρόπο το μέγεθος του κυττάρου γίνεται πάρα πολύ μικρό και ο αριθμός των κυττάρων που είναι συνδεδεμένα στις WL και BL αυξάνεται πάρα πολύ κάνοντας έτσι αυτή τη passive memory να έχει πολύ μικρό παράθυρο προγραμματισμού και αυξάνοντας τα προβλήματα παρεμβολής. Επιπλέον είναι αδύνατο να διαβάσεις ένα "off" κύτταρο και να παραμείνουν τα γειτονικά κύτταρα στη κατάσταση "on".

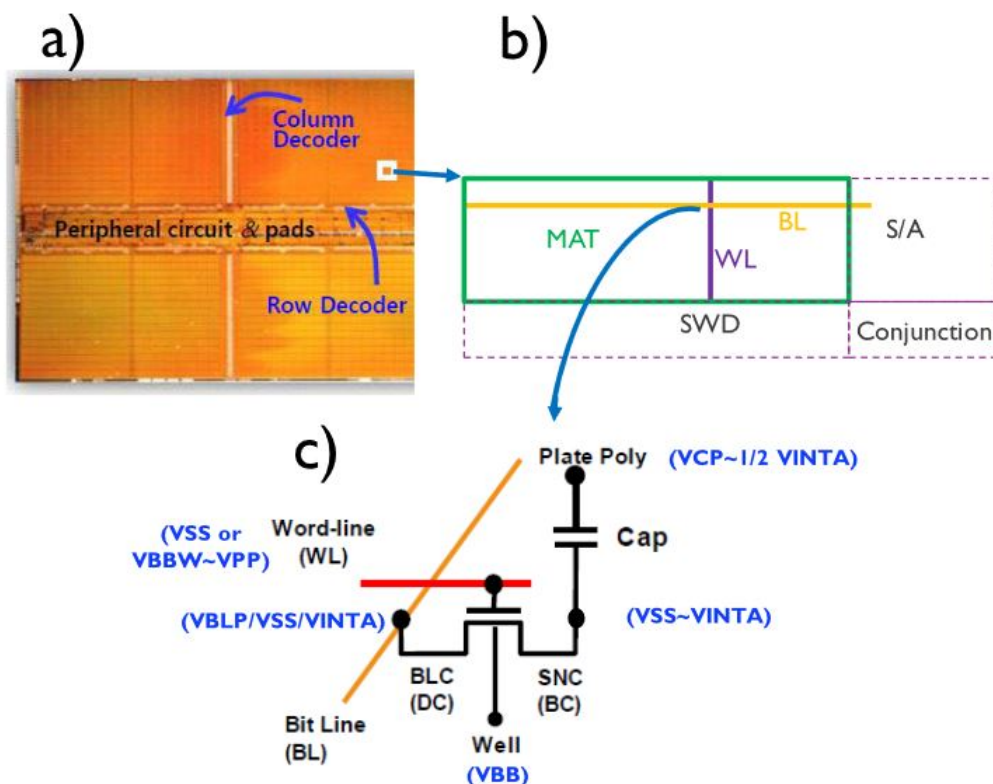
Με την ανάπτυξη και ωρίμανση της τεχνολογίας μετάλλου-διηλεκτρικού-ημιαγωγού βασιμμένου σε πυρίτιου για κατασκευή τρανζίστορ (metal insulator semiconductor field effect transistor (MISFET)), τα χαρακτηριστικά που μας προσφέρει ταιριάζουν στη δημιουργία ιδιαίτερα γρήγορων μηχανισμών εναλλαγής (switching) φέρνοντας έτσι την αρχιτεκτονική active matrix στο προσκήνιο για εφαρμογές μνήμης. Σε αυτή τη περίπτωση ακόμα και μικρές τάσεις όπως 1V μπορούν να φέρουν μια αλλαγή στο ρεύμα του απαγωγού (drain) της τάξης των  $10^8$  μεγαλύτερη. Χρησιμοποιώντας επομένως τα MISFETs μπορούμε να διορθώσουμε το πρόβλημα των παρεμβολών στις παθητικές διατάξεις. Οι επιλεγμένες μνήμες που είναι







συνδεδεμένες σειριακά με το MISFET γίνονται προσβάσιμες και ενεργοποιούνται μόνο με την ενεργοποίηση της κάθετα συνδεδεμένης WL, η οποία είναι συνδεδεμένη με τη πύλη του MISFET. Λόγω της μη-γραμμικής φύσης του MISFET τα κύτταρα μνήμης που δεν είναι επιλεγμένα μπορούν να μείνουν σχεδόν ανεπηρέαστα. Παρόλο που αυτά τα χαρακτηριστικά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για τη δημιουργία μνημών υψηλής πυκνότητας και ταχύτητας, η δομή των MISFETs απαιτεί τουλάχιστον ένα μέγεθος  $8F^2$  για τα κύτταρα μνήμης. Λαμβάνοντας υπόψιν τη τεχνολογική πρόοδο τις τελευταίες δεκαετίες, το μέγεθος αυτό φαίνεται αρκετά υψηλό για μια active matrix τη στιγμή που μια passive αρχιτεκτονική που έχει θεωρητικά ελάχιστο μέγεθος τα  $4F^2$ . Επιπλέον, εφόσον η επιφάνεια του πυριτίου καλύπτεται από τα MISFETs που λειτουργούν ως switches, δεν υπάρχει αρκετός χώρος για τα στοιχεία μνήμης κάνοντας έτσι τη δημιουργία τρισδιάστατων αρχιτεκτονικών απαραίτητη.



Σχήμα 1.6: Οι βασικές περιοχές ενός DRAM τσιπ καθώς και το θεμελιώδες διάγραμμα λειτουργίας ενός 1T-1C κυκλώματος

Η μνήμη DRAM είναι θεωρητικά μια πολύ απλή δομή αποτελούμενη από ένα τρανζίστορ





επιλογής (selector) και έναν πυκνωτή (1T-1C) ο οποίος λειτουργεί ως το στοιχείο αποθηκευτικής μνήμης. Το τρανζίστορ, το οποίο ονομάζεται και *συσκευή πρόσβασης (access device)*, έχει τη πύλη του συνδεδεμένη με την γραμμή WL και τον απαγωγό του συνδεδεμένο με τη γραμμή BL μέσω μιας επαφής BL (BLC). Ο απαγωγός είναι επίσης συνδεδεμένος με τον πυκνωτή μέσω μιας επαφής αποθηκευτικού κόμβου (storage node contact-SNC). Το τρανζίστορ σε αυτή τη διάταξη λειτουργεί ως διακόπτης και ο πυκνωτής λειτουργεί ως στοιχείο μνήμης αποθηκεύοντας ένα bit ως θετικό ή αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο [6]. Η κατάσταση της μνήμης μπορεί να διαβαστεί ανιχνεύοντας την ηλεκτρική κατάσταση του πυκνωτή μέσω της BL η οποία έχει μια σταθερή τάση λειτουργίας (operating bias) όταν το τρανζίστορ είναι "off". Όταν το τρανζίστορ μπαίνει σε λειτουργία "on", το ηλεκτρικό φορτίο που είναι αποθηκευμένο στον πυκνωτή ρέει στη γραμμή BL δημιουργώντας έτσι μια αλλαγή στο δυναμικό η οποία μπορεί να ανιχνευθεί από κατάλληλους αισθητήρες συνδεδεμένους στη γραμμή BL. Η αρχιτεκτονική αυτή είναι αρκετά απλή και μικρή, συνεισφέροντας έτσι στην επικράτηση της σε σχέση με τις διάφορες εναλλακτικές, έχει όμως και κάποιες αδυναμίες. Συγκεκριμένα, το φορτίο δεν παραμένει για πάντα εντός των μικροσκοπικών πυκνωτών καθώς υπάρχουν ρεύματα διαρροής (leakage currents) στα τρανζίστορ. Για να λυθεί αυτό το πρόβλημα οι μνήμες DRAM κάνουν συχνή ανανέωση, διαβάζοντας και επανεγγράφοντας το περιεχόμενο των πυκνωτών, εξού και η δυναμική (dynamic) φύση της μνήμης.

Όπως φαίνεται και από το γράφημα (1.6), το DRAM τσιπ μπορεί να χωριστεί σε τρία βασικά μέρη τα οποία ονομάζονται πλέγμα πυρήνων (cell array), τον πυρήνα (core part) και το περιφερειακό μέρος (peripheral part). Στα μοντέρνα τσιπ DRAM το πιο σημαντικό κομμάτι είναι το cell array καθώς εκεί βρίσκεται ο μεγαλύτερος αριθμός κυττάρων μνήμης, οι οποίες και καλύπτουν το 50 – 55% της επιφάνειας του τσιπ. Το δεύτερο μέρος είναι το core part όπου απαρτίζεται από γραμμές και στήλες αποκωδικοποίησης, τις περιοχές WL drivers (SWD), έναν BL sense ενισχυτή (BLSA) και τη περιοχή σύνδεσης (CJT) σχηματισμένης στη περιοχή διασταύρωσης των BLSA και SWD. Η περιοχή αυτή είναι υπεύθυνη για τις λειτουργίες εγγραφής, ανάγνωσης, αποκωδικοποίησης και επανάκτησης δεδομένων και συ-



νήθως καταλαμβάνει το 30 – 35% της επιφάνειας ενός τσιπ. Το τελευταίο μέρος είναι το peripheral part όπου σχηματίζεται από τη περιοχή λογικού ελέγχου (control logic) και τα DC κυκλώματα και καταλαμβάνει το υπόλοιπο 20% της επιφάνειας του τσιπ. Όλες οι κάθετες στήλες των κυττάρων είναι συνδεδεμένες με ένα BLSA και όλες οι οριζόντιες γραμμές είναι συνδεδεμένες με ένα SWD. Συνήθως σε ένα μοντέρνο τσιπ, το cell array αποτελείται από 1024 στήλες και 512-1024 γραμμές [6].

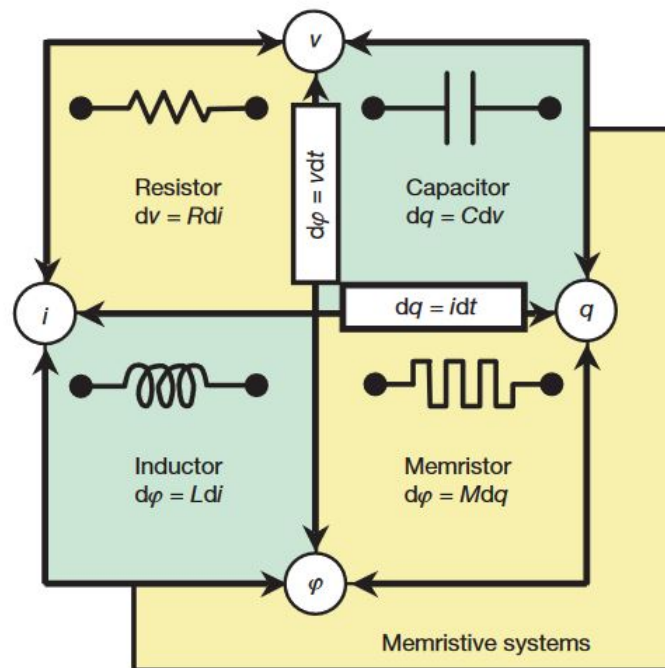
Οι μνήμες DRAM χρησιμοποιούνται ως οι κύριες μνήμες σε όλους τους μοντέρνους υπολογιστές σήμερα, βοηθώντας τη CPU στη λειτουργία της και διαμεσολαβώντας μεταξύ της CPU και άλλων αποθηκευτικών μνημών όπως ο σκληρός δίσκος (SSD). Οι μικροεπεξεργαστές απαιτούν μεγάλα ποσά μνήμης για την ομαλή λειτουργία τους και η κύρια προσωρινή μνήμη η οποία επιστρατεύεται για αυτή τη λειτουργία είναι μια ενσωματωμένη **SRAM**, η οποία κατασκευάζεται μαζί με τα λογικά κυκλώματα της CPU. Ωστόσο, λόγω του μεγάλου μεγέθους του κυττάρου μνήμης της SRAM και την απαγορευτικά μικρή πυκνότητα αυτής της μνήμης, οδηγούμαστε αναγκαστικά στην αποθήκευση μεγάλου όγκου δεδομένων στη μνήμη DRAM κατά τη λειτουργία του υπολογιστή. Το εκάστοτε πρόγραμμα το οποίο "τρέχει" στον υπολογιστή, το πρόγραμμα εκείνο δηλαδή που δίνει λογικές οδηγίες στον επεξεργαστή τη δεδομένη στιγμή, μεταφέρεται προσωρινά στη μνήμη DRAM από τον SSD που είναι μόνιμα αποθηκευμένο και επομένως οι σύγχρονες απαιτήσεις και ο όγκος πληροφοριών των προγραμμάτων προϋποθέτει μνήμες DRAM μεγέθους όχι μικρότερες των 8 – 16 Gb άρα και αρχιτεκτονικές μνημών που φέρουν μεγάλες πυκνότητες κυττάρων μνήμης.

## 2 Τα τέσσερα θεμελιώδη στοιχεία

Γνωρίζουμε απο τα σχολικά μας χρόνια ότι υπάρχουν τρια θεμελιώδη ηλεκτρονικά στοιχεία δυο-ακροδεκτών (two terminal) τα οποία χρησιμοποιούμε για να κατασκευάσουμε ηλεκτρονικά κυκλώματα. Τα στοιχεία αυτά, που είναι σε όλους μας γνωστά, είναι ο *αντιστάτης (Resistor)*, ο *πυκνωτής (Conductor)* και το *πηνείο (Inductor)*. Τα στοιχεία αυτά είναι *παθητικά* καθώς μπορούν να αποθηκεύουν ή να διαχέουν ενέργεια σε αντίθεση με τα ενεργά στοιχεία που μπορούν να παράξουν ενέργεια. Η συμπεριφορά αυτών των στοιχείων περιγράφεται επαρκώς απο απλές γραμμικές σχέσεις μεταξύ των τριών απο τις τέσσερις βασικές μεταβλητές που περιγράφουν ένα ηλεκτρικό κύκλωμα, το ρεύμα (current -  $i$ ), το φορτίο (charge -  $q$ ), τη τάση (voltage -  $v$ ) και τη μαγνητική ροή (magnetic flux -  $\phi$ ).[7]

Το 1971 ο ηλεκτρολόγος μηχανικός Leon Chua παρατήρησε ότι, λόγω της λογικής πληρότητας και συμμετρίας της θεωρίας κυκλωμάτων, θα πρέπει να υπάρχει και ένα τέταρτο θεμελιώδες ηλεκτρονικό στοιχείο το οποίο δεν έχει παρατηρηθεί ή κατασκευαστεί ακόμα. Όνομασε το υποθετικό στοιχείο ως *Μνημοαντιστάτης (Memristor)*, το οποίο συνδέει το φορτίο με τη μαγνητική ροή και έχει ως βασική μεταβλητή την *μνημοαντίσταση (Memristance - M)*. Το 1976 ο L.Chua έδειξε επίσης ότι τα memristors αποτελούν μια ειδική υποπερίπτωση μιας πιο γενικής κατηγορίας, των μη-γραμμικών (nonlinear), δυναμικών devices τα οποία αποκάλεσε *memristive systems*. Σχεδόν σαράντα χρόνια αργότερα οι Strukon et al [8] παρουσιάζουν ένα απλό μοντέλο απ όπου προκύπτει η μνημοαντίσταση καθώς και ένα φυσικό πειραματικό παράδειγμα που κατασκεύασαν.

Στη περίπτωση των γραμμικών στοιχείων, όπου η μνημοαντίσταση  $M$  είναι σταθερή, η memristance είναι πανομοιότυπη με την κλασσική αντίσταση  $R$  και δεν παρουσιάζει κάποιο ενδιαφέρον. Ωστόσο αν η  $M$  είναι μια συνάρτηση με μεταβλητή το φορτίο  $q$ , δηλαδή είναι μη-γραμμική, τότε οι χαρακτηριστικές  $i-v$  αποκτάνε ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, για χαρακτηριστικές  $i-v$  σε device με μη-γραμμική σχέση μεταξύ φορτίου  $q$  και μαγνητικής ροής  $\phi$ , για ημιτονοειδές input, γενικά αποκτούν τη μορφή μιας *γραφικής παράστασης Lissajous* η οποία εξαρτάται απο τη συχνότητα. Τέτοια συμπεριφορά δεν μπορεί να



Σχήμα 2.1: Τα τέσσερα θεμελιώδη two-terminal στοιχεία κυκλωμάτων: ο αντιστάτης, ο πυκνωτής, το πηνείο και ο μνημοαντίστατης. Οι αντιστάτες και οι μνημοαντιστάτες αποτελούν υποκατηγορίες μιας πιο γενικής κατηγορίας δυναμικών συσκευών, των memristive systems[8]

αναπαραχθεί με κάποιον άλλο συνδυασμό των τριων παθητικών στοιχείων κάνοντας έτσι τις ιδιότητες του memristor ξεχωριστές.

## 2.1 Τα κλασσικά ηλεκτρονικά στοιχεία

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, γνωρίζουμε απο τον κλασσικό ηλεκτρομαγνητισμό ότι υπάρχουν τρια θεμελιώδη ηλεκτρικά στοιχεία δυο-ακροδεκτών για τη κατασκευή κυκλωμάτων, ο αντιστάτης με αντίσταση  $R$ , ο πυκνωτής με χωρητικότητα  $C$  και το πηνείο με αυτεπαγωγή  $L$ . Τα παραπάνω τρια στοιχεία ορίστηκαν αρχικά για να μοντελοποιηθεί η λειτουργία τριων διαφορετικών ηλεκτρικών συσκευών.

Για παράδειγμα, όταν εφαρμόζουμε τάση σε μια συσκευή δυο-ακροδεκτών η οποία φτιάχνεται τυλίγοντας ένα πολύ λεπτό και μονωμένο μεταλλικό νήμα γύρω απο έναν μη μεταλλικό πυρήνα, θερμότητα παράγεται και διαχέεται στο περιβάλλον εξαιτίας των τυχαίων συγκρούσεων των ελεύθερων ηλεκτρονίων που διαδίδονται μέσα στο σύρμα. Καθώς αυτές οι

τυχαίες συγκρούσεις στην ουσία εμποδίζουν την ελεύθερη ροή των ηλεκτρονίων, η συσκευή αυτή ονομάζεται *αντιστάτης* και ορίζεται με βάση τον γνωστό νόμο του Ohm

$$v = iR \quad (1)$$

όπου  $R$  η αντίσταση του αντιστάτη.

Αν αλλάξουμε τον παραπάνω μη μεταλλικό πυρήνα με έναν σιδηρομαγνητικό πυρήνα και αυξήσουμε επαρκώς τη διάμετρο του νήματος έτσι ώστε η θερμότητα που εκλύεται να είναι αμελητέα, θα δούμε ότι η ενέργεια που μπαίνει στη συσκευή δεν χάνεται αλλά διατηρείται και αποθηκεύεται στο μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται και μπορεί ανα πάσα στιγμή να ανακτηθεί. Εφόσον η ενέργεια αποθηκεύεται μέσω μαγνητικής επαγωγής, η εν λόγω συσκευή ονομάζεται *inductor* (*πηνείο*) και ορίζεται από την εξής καταστατική εξίσωση

$$v = L \frac{di}{dt} \quad (2)$$

όπου  $L$  η αυτεπαγωγή του πηνείου.

Η τρίτη συσκευή φτιάχτηκε αρχικά από δύο παράλληλες μεταλλικές πλάκες οι οποίες είχαν ανάμεσα τους ένα διηλεκτρικό υλικό, όπως για παράδειγμα αέρα. Παρόλο που δεν μπορεί να περάσει συνεχές ρεύμα από τη μια πλάκα στην άλλη, ενέργεια μπορεί να αποθηκευθεί στο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται αν συνδέσουμε στα άκρα της συσκευής μια πηγή ηλεκτρικής ενέργειας (μπαταρία). Όπως και με το πηνείο, η ενέργεια μπορεί να ανακτηθεί ανα πάσα στιγμή. Η συσκευή αυτή ονομάστηκε *πυκνωτής* και περιγράφεται από την εξής καταστατική εξίσωση

$$i = C \frac{dv}{dt} \quad (3)$$

όπου  $C$  η χωρητικότητα του πυκνωτή.

Η παραπάνω περιγραφή ήταν για πολύ καιρό επαρκής για τη κατασκευή κυκλωμάτων και απέδωσε καρπούς όσον αφορά τη πρόοδο της τεχνολογίας με το μειονέκτημα ωστόσο ότι με



τη πάροδο του χρόνου αποτέλεσε παράγοντα στασιμότητας για την εφευρετικότητα των επιστημόνων οι οποίοι παρέμεναν εγκλωβισμένοι σε μοντέλα τα οποία βασίζοντας σε νήματα, σπείρες και παράλληλες πλάκες αλλά πλέον φτάσαν σε διαστάσεις νανοκλίμακας και εντελώς διαφορετικές δομές. Προκειμένου να ξεφύγουμε απο τέτοια προβλήματα μπορούμε να προχωρήσουμε σε μια αξιωματική προσέγγιση για να ορίσουμε μια νέα κατηγορία στοιχείων κυκλωμάτων, με τρόπο τέτοιο ώστε να μην λαμβάνουμε υπ'οψιν τους εσωτερικούς μηχανισμούς λειτουργίας των συσκευών αλλά εξωτερικά μετρήσιμες μεταβλητές και καταστατικές εξισώσεις. Με άλλα λόγια, μπορούμε να θεωρήσουμε τα devices μας ως "μαυρα κουτιά" (**B**). [11, 12]

Ένας απλός τρόπος για να προσδιορίσουμε αν μια άγνωστη δομή δυο-ακροδεκτών αποτελεί θεμελιώδες ηλεκτρονικό στοιχείο είναι με τη χρήση ενός νοητικού πειράματος όπου πραγματοποιούμε μετρήσεις με τη χρήση σήματος (ρεύμα ή τάση) και ανάλογα το αποτέλεσμα της μέτρησης να κρίνουμε αν ανταποκρίνεται στις θεωρητικές απαιτήσεις. Ο λόγος που γίνεται αυτό είναι διότι δεν μπορούμε να "κοιτάξουμε" εντος της συσκευής για να προσδιορίσουμε τη δομή της παρα μόνο να δώσουμε κάποιο input σήμα και να μελετήσουμε το output, εξάγοντας έτσι μαθηματικές σχέσεις που μπορούν να περιγράψουν πραγματικά στοιχεία δυο-ακροδεκτών. Συνδέουμε σε σειρά ένα αμπερόμετρο με το top ηλεκτρόδιο της συσκευής **B** προκειμένου να εγράψουμε ένα χρονοεξαρτημένο σήμα το οποίο ονομάζουμε ρεύμα  $i(t)$ . Συνδέουμε επίσης ένα βολτόμετρο με το bottom ηλεκτρόδιο της συσκευής **B** προκειμένου να εγράψουμε ένα χρονοεξαρτημένο σήμα το οποίο ονομάζουμε τάση  $v(t)$ . Τα σήματα  $i(t)$ ,  $v(t)$  ονομάζονται αποδεκτά σήματα της συσκευής **B** και είναι επαρκή για τον πλήρη χαρακτηρισμό της υπο την έννοια ότι για κάθε σήμα τάσης ή ρεύματος μπορούμε να προσδιορίσουμε τη κυματομορφή του output και να το αναγάγουμε σε κάποιο γνωστό κύκλωμα.

Αρχικά ας εισάγουμε τις εξής κυματομορφές για τα αποδεκτά σήματα

$$v^{(\alpha)}(t) = \begin{cases} \frac{d^\alpha v(t)}{dt^\alpha} & , if \quad \alpha = 1, 2, \dots, \infty \\ v(t) & , if \quad \alpha = 0 \\ \int_{-\infty}^t v(\tau) d\tau & , if \quad \alpha = -1 \\ \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{\tau_\alpha} \dots \int_{-\infty}^{\tau_2} v(\tau_1) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_\alpha & , if \quad \alpha = -2, -3, \dots, -\infty \end{cases} \quad (4)$$

και

$$i^{(\beta)}(t) = \begin{cases} \frac{d^\beta v(t)}{dt^\beta} & , if \quad \beta = 1, 2, \dots, \infty \\ v(t) & , if \quad \beta = 0 \\ \int_{-\infty}^t v(\tau) d\tau & , if \quad \beta = -1 \\ \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{\tau_\beta} \dots \int_{-\infty}^{\tau_2} v(\tau_1) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_\beta & , if \quad \beta = -2, -3, \dots, -\infty \end{cases} \quad (5)$$

όπου  $\alpha$  και  $\beta$  είναι ακέραιοι. Μια συσκευή δυο-ακροδεκτών η οποία χαρακτηρίζεται από μια καταστατική σχέση στον  $v^{(\alpha)} - i^{(\beta)}$  διανυσματικό χώρο ονομάζεται στοιχείο  $(\alpha, \beta)$ , όπου  $v^{(\alpha)}$  και  $i^{(\beta)}$  αποτελούν συμπληρωματικές μεταβλητές όπως προκύπτουν από τις σχέσεις (4),(5). Χρησιμοποιώντας αυτούς τους συμβολισμούς μπορούμε να ορίσουμε έναν άπειρο αριθμό στοιχείων, καθένα ταυτισμένο με τον κώδικα του  $(v^{(\alpha)} - i^{(\beta)})$  και εκφρασμένο απλά ως  $(\alpha, \beta)$  στοιχείο.[11]

Σε μια υποθετική χαρακτηριστική  $(v^{(\alpha)} - i^{(\beta)})$  ένα οποιοδήποτε σημείο Q ονομάζεται σημείο λειτουργίας. Μπορούμε επίσης να ορίσουμε και τη κλίση σε αυτό το σημείο και να την ονομάσουμε  $m_Q$ , θεωρώντας ότι η καμπύλη που ορίζεται ως  $v^{(\alpha)} = f(i^{(\beta)})$  είναι παραγωγίσιμη στο σημείο Q. Χρησιμοποιώντας το ανάπτυγμα Taylor σε μικρή περιοχή γύρω από το Q έχουμε

$$v^{(\alpha)} = f(i^{(\beta)}) = i_Q^{(\beta)} + m_Q(i^{(\beta)} - i_Q^{(\beta)}) + \dots \quad (6)$$

Με δεδομένο ότι η γραφική αυτή είναι ιδιαίτερα μη γραμμική, γίνεται αντιληπτό πως οι



two-terminal συσκευές παρουσιάζουν χρήσιμες ιδιότητες για μια πολύ μικρή περιοχή γύρω από το σημείο Q. Με άλλα λόγια, είναι αρκετό να εξετάσουμε τη χαρακτηριστική *μικροσήματος* (**small-signal**) στο Q, η οποία ορίζεται ως

$$\delta v^{(\alpha)}(t) = m_Q \delta i^{(\beta)}(t) \quad (7)$$

όπου

$$m_Q = f'(i^{(\beta)})|_{i^{(\beta)}=i_Q^{(\beta)}} \quad (8)$$

αν εφαρμόσουμε έναν απλό μετασχηματισμό Laplace στις χρονικές παραγώγους και χρονικά ολοκληρώματα, θεωρώντας μηδενικές αρχικές συνθήκες, των σημάτων  $v^{(\alpha)}(t)$  και  $i^{(\beta)}(t)$  παίρνουμε

$$Z_Q(s) = s^{(\beta-\alpha)} m_Q \quad (9)$$

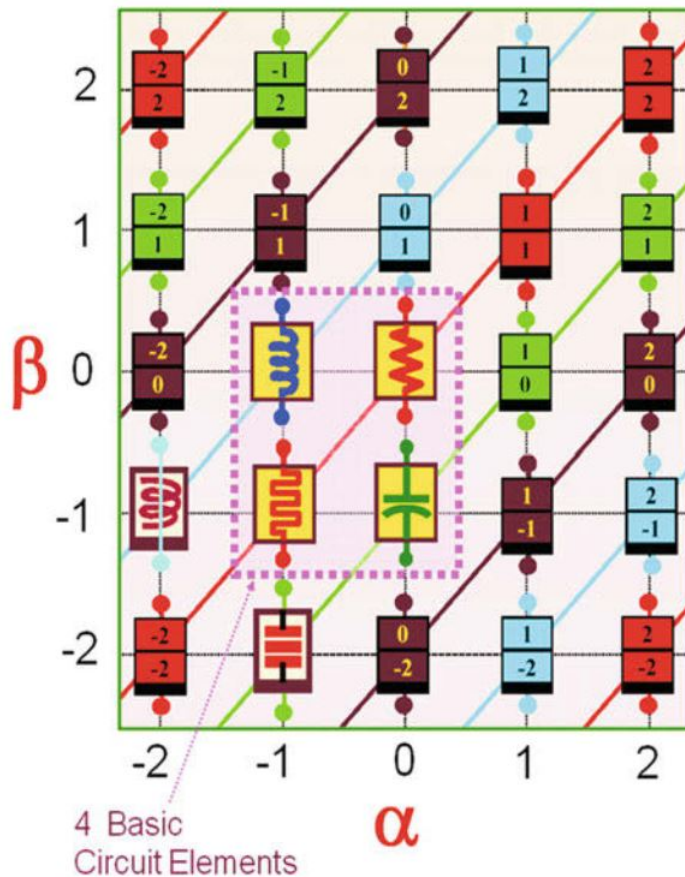
τη μεταβλητή που ονομάζουμε *εμπέδηση μικρού-σήματος* (**small-signal impedance**) του στοιχείου  $(\alpha, \beta)$  στο σημείο λειτουργίας Q. Με δεδομένο ότι συνήθως είναι βολικό να χρησιμοποιούμε ημιτονοειδή σήματα ως δοκιμαστικά σήματα, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι  $s = \sigma + j\omega$  όπου  $\sigma = 0$  σε τέτοιες περιπτώσεις και έτσι η εμπέδηση γίνεται

$$Z_Q(j\omega) = (j\omega)^{(\beta-\alpha)} m_Q \quad (10)$$

στη περιοχή συχνοτήτων  $s = j\omega$ . Στη περίπτωση όπου η δύναμη  $(\beta - \alpha)$  της σχέσης (10) είναι περιττός αριθμός, θετικός ή αρνητικός, τότε η εμπέδηση  $Z_Q(j\omega)$  είναι φανταστικός αριθμός για κάθε συχνότητα  $\omega$  και ονομάζεται συντηρητική εμπέδηση μικρού σήματος. Αντιθέτως, αν η δύναμη  $(\beta - \alpha)$  είναι άρτιος αριθμός τότε η εμπέδηση  $Z_Q(j\omega)$  είναι πραγματικός αριθμός για κάθε συχνότητα  $\omega$  και ονομάζεται μη-συντηρητική εμπέδηση μικρού σήματος.

Είναι επίσης δυνατό ένα στοιχείο  $(\alpha, \beta)$  να είναι ανεξάρτητο της συχνότητας σε περί-

πτωση που οι παράμετροι μικρού σήματος σε όλα τα σημεία λειτουργίας δεν εξαρτώνται απο τη συχνότητα  $\omega$  του ημιτονοειδούς σήματος που εφαρμόζουμε στο στοιχείο αυτό. Συγκεκριμένα, υπάρχουν τέσσερα τέτοια στοιχεία ( $\alpha, \beta$ ) τα οποία είναι ανεξάρτητα των συχνοτήτων, τρια εκ των οποίων ταυτίζονται με τα κλασικά ηλεκτρονικά στοιχεία που γνωρίζουμε, τον αντιστάτη, τον πυκνωτή και το πηνείο με το τέταρτο να είναι το memristor.



Σχήμα 2.2: Τα πρώτα 25 στοιχεία, ταξινομημένα με βάση το ζεύγος ακεραίων ( $\alpha, \beta$ ) όπου ο  $\alpha$  εμφανίζεται στο "top" και ο  $\beta$  στο "bottom" της συσκευής [11]

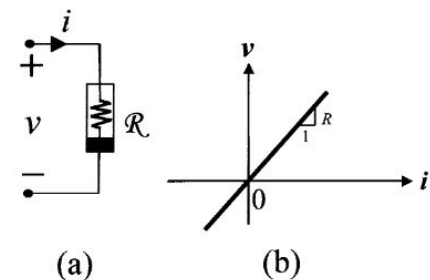
Μπορεί να αποδειχθεί ότι κάθε στοιχείο ( $\alpha, \beta$ ) με  $|\alpha| + |\beta| > 2$  είναι ενεργό, μπορεί δηλαδή να φτιαχθεί χρησιμοποιώντας μόνο ενεργά συστατικά όπως τρανζίστορς και ενισχυτές, στοιχεία δηλαδή που χρειάζονται κάποια εξωτερική παροχή ισχύος.



### 2.1.1 Κάθε στοιχείο (0,0) ονομάζεται αντιστάτης R

Κάθε στοιχείο  $(\alpha, \beta)$  δυο ακροδεκτών με παραμέτρους  $\alpha = 0, \beta = 0$  και καταστατική σχέση  $R(v, i) = 0$  (όπου  $v = v^{(0)}$  και  $i = i^{(0)}$ ) στο πεδίο  $v - i$  ονομάζεται αντιστάτης R. Οι αντιστάτες έχουν γραμμική συμπεριφορά εφόσον η καταστατική τους σχέση είναι μια ευθεία γραμμή που διέρχεται απ την αρχή των αξόνων στο πεδίο  $v - i$  με μια σταθερή κλίση η οποία ισούται με την αντίσταση R, όπως φαίνεται και στο (2.3)

Σε αυτή τη περίπτωση εξάγουμε τον γνωστό νόμο του Ohm  $v = iR$  όπου η αντίσταση μικρού σήματος ονομάζεται απλά αντίσταση R καθώς δεν εξαρτάται από το σημείο λειτουργίας Q. Σε συνέχεια αυτής της λογικής μπορούμε να πάρουμε ένα υποθετικό παράδειγμα όπου ένας αντιστάτης χαρακτηρίζεται από ένα σταθερό ρεύμα  $i = I_0$  ως καταστατική σχέση. Το στοιχείο αυτό είναι μια πηγή  $i^{(0)}$  και το ονομάζουμε πηγή dc ρεύματος. Αντίστοιχα, θα μπορούσαμε να έχουμε μια υποθετική καταστατική σχέση όπου  $v \geq 0$  όταν  $i = 0, i \geq 0$  όταν  $v = 0$  και να μοντελοποιούσαμε μια ιδανική δίοδο.

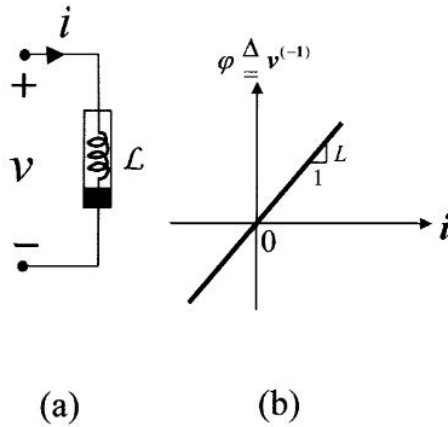


Σχήμα 2.3: α) Το σύμβολο για έναν αντιστάτη δυο ακροδεκτών β) Όταν η καταστατική σχέση αναπαρίσταται με ευθεία γραμμή στο πεδίο  $v - i$  τότε εξάγουμε τον νόμο Ohm ως την πιο απλή ειδική περίπτωση [12]

### 2.1.2 Κάθε στοιχείο (-1,0) ονομάζεται πηνείο L

Κάθε στοιχείο δυο ακροδεκτών με παραμέτρους  $\alpha = -1, \beta = 0$  και καταστατική σχέση  $L(\phi, i) = 0$  (όπου  $\phi = \phi^{(-1)}$  και  $i = i^{(0)}$ ) στο πεδίο  $\phi - i$  ονομάζεται πηνείο. Τα πηνεία έχουν γραμμική συμπεριφορά εφόσον η καταστατική τους σχέση είναι μια ευθεία γραμμή που διέρχεται απ την αρχή των αξόνων στο πεδίο  $\phi - i$  με μια σταθερή κλίση η οποία ισούται με την αυτεπαγωγή L, όπως φαίνεται στο σχήμα (2.4).





Σχήμα 2.4: α) Το σύμβολο για ένα πηνείο δυο ακροδεκτών β) Όταν η καταστατική σχέση αναπαρίσταται με ευθεία γραμμή στο πεδίο  $\phi - i$  τότε εξάγουμε τη σχέση  $\phi = Li$  ως την πιο απλή ειδική περίπτωση όπου ένα γενικό, μη-γραμμικό πηνείο ταυτίζεται με το κλασσικό γραμμικό πηνείο [12]

Σε αυτή τη περίπτωση εξάγουμε τη σχέση  $\phi = Li$  όπου η κλίση  $L$  ονομάζεται αυτεπαγωγή μικρού σήματος ή απλώς αυτεπαγωγή μιας και δεν εξαρτάται από το σημείο λειτουργίας  $Q$ . Παραγωγίζοντας και τις δυο πλευρές της παραπάνω σχέσης εξάγουμε τη γνωστή καταστατική σχέση  $v = L(di/dt)$  του κλασσικού γραμμικού πηνείου

όπως δόθηκε και προηγουμένως (2). Η καταστατική εξίσωση εμφανίζει επίσης τη ροή  $\phi = v^{(-1)}$  ως

$$\phi = \int_{-\infty}^t v(t_1) dt_1 \quad (11)$$

όπου  $\phi = \hat{\phi}(i)$  και άρα  $L$  ονομάζουμε ένα charge-controlled πηνείο. Σε αυτή τη περίπτωση η καταστατική σχέση μετατρέπεται σε

$$v(t) = L(i) \frac{di}{dt} \quad (12)$$

όπου

$$L(i) = \frac{d\hat{\phi}(i)}{di} \quad (13)$$

ονομάζουμε την αυτεπαγωγή  $L(i)$  μικρού σήματος. Σε συνέχεια της παραπάνω λογικής θα μπορούσαμε για παράδειγμα να μοντελοποιήσουμε μια flux-controlled ημιτονοειδή σχέση όπου  $i = I_0 \sin(k\phi)$ ,  $k = (2e/\hbar)$ . Κάπως έτσι θα μπορούσε να μοντελοποιηθεί ένα υπεραγώγιμο στοιχείο λόγω του ζεύγους Cooper σε μια επαφή Josephson

### 2.1.3 Κάθε στοιχείο (0,-1) ονομάζεται πυκνωτής C

Κάθε στοιχείο δυο ακροδεκτών με παραμέτρους  $\alpha = 0, \beta = -1$  και καταστατική σχέση  $C(q, v) = 0$  (όπου  $q = q^{(0)}$  και  $v = v^{(-1)}$ ) στο πεδίο  $q - v$  ονομάζεται πυκνωτής. Οι πυκνωτές έχουν γραμμική συμπεριφορά εφόσον η καταστατική τους σχέση είναι μια ευθεία γραμμή που διέρχεται απ την αρχή των αξόνων στο πεδίο  $\phi - i$  με μια σταθερή κλίση η οποία ισούται με την αυτεπαγωγή L, όπως φαίνεται στο σχήμα (2.5).

Σε αυτή τη περίπτωση εξάγουμε τη σχέση  $q = Cv$  όπου η κλίση  $C = (dq/dv)$  ονομάζεται χωρητικότητα μικρού σήματος ή απλώς χωρητικότητα μιας και δεν εξαρτάται απο το σημείο λειτουργίας Q. Παραγωγίζοντας και τις δυο πλευρές της παραπάνω σχέσης εξάγουμε τη γνωστή καταστατική σχέση  $i = C(dv/dt)$  του κλασσικού γραμμικού πυκνωτή.

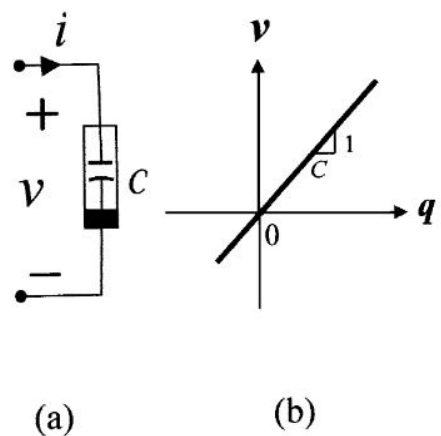
Σε περίπτωση που το φορτίο  $q$  είναι συνάρτηση της τάσης  $v$  ως

$$q = \hat{q}(v) \quad (14)$$

η καταστατική σχέση υποδुकνύει έναν voltage-controlled πυκνωτή. Η καταστατική σχέση για αυτόν τον πυκνωτή εκφράζεται ως

$$i(t) = C(v) \frac{dv}{dt} \quad (15)$$

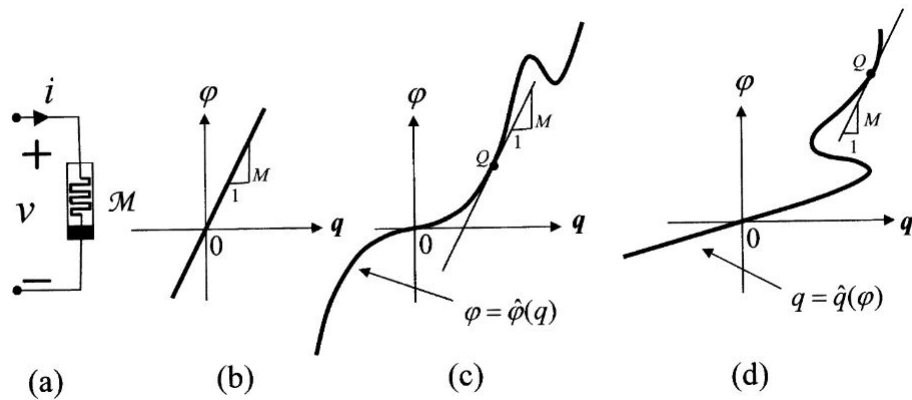
όπου  $C(v) = d\hat{q}(v)/dv$ . Σε αυτή τη περίπτωση η κλίση C ονομάζεται χωρητικότητα C μικρού σήματος.



Σχήμα 2.5: α) Το σύμβολο για έναν πυκνωτή δυο ακροδεκτών β) Όταν η καταστατική σχέση αναπαρίσταται με ευθεία γραμμή στο πεδίο  $q - v$  τότε εξάγουμε τη σχέση  $q = Cv$  ως την πιο απλή ειδική περίπτωση όπου ένας γενικός, μη-γραμμικός πυκνωτής ταυτίζεται με το κλασσικό γραμμικό πυκνωτή [12]

## 2.2 Ο μνημαντιστάτης M (Memristor)

Σε συνέχεια με την ανάλυση των προηγούμενων παραγράφων ορίζουμε ότι κάθε στοιχείο δυο ακροδεκτών με παραμέτρους  $\alpha = -1$ ,  $\beta = -1$  και καταστατική σχέση  $\mathcal{M}(\phi, q) = 0$  (όπου  $\phi = v^{(-1)}$  και  $q = i^{(-1)}$ ) στο πεδίο  $\phi - q$  ονομάζεται **μνημαντιστάτης (Memristor)** [9, 10, 11]. Το memristor συμπεριφέρεται γραμμικά εφόσον η καταστατική του εξίσωση είναι ευθεία γραμμή η οποία διέρχεται από την αρχή των αξόνων στο πεδίο  $\phi - q$ , όπως φαίνεται από το γράφημα (2.6).



Σχήμα 2.6: α) Το σύμβολο για ένα memristor δυο ακροδεκτών β) Όταν η καταστατική σχέση αναπαρίσταται με ευθεία γραμμή στο πεδίο  $\phi - q$  τότε εξάγουμε τη σχέση  $\phi = \mathcal{M}q$  ως την πιο απλή ειδική περίπτωση όπου ένα γενικό, μη-γραμμικό memristor ταυτίζεται με το γραμμικό memristor, το οποίο είναι και ταυτόσημο με τον γραμμικό αντιστάτη γ) Ένα υποθετικό charge-controlled memristor δ) Ένα υποθετικό flux-controlled memristor [12]

Σε αυτή τη περίπτωση, η κλίση της ευθείας ονομάζεται *memristance* μικρού σήματος  $\mathcal{M}$  ή απλά memristance καθώς δεν εξαρτάται από το σημείο λειτουργίας Q. Εξάγουμε τη καταστατική σχέση  $\phi = \mathcal{M}q$ , την οποία αν παραγωγίσουμε παίρνουμε τη σχέση  $v = \mathcal{M}i$  η οποία είναι ο κλασικός νόμος του Ohm. Εφόσον δεν είναι δυνατό να ξεχωρίσουμε έναν γραμμικό αντιστάτη δυο ακροδεκτών από έναν γραμμικό μνημαντιστάτη δυο ακροδεκτών, η ύπαρξη του τελευταίου ως ένα ηλεκτρονικό στοιχείο δεν ήταν δυνατή με τη κλασική γραμμική θεωρία κυκλωμάτων.

Η καταστατική σχέση που εμφανίζεται στο γράφημα 2.6(c) παρουσιάζει τη μαγνητική ροή  $\phi = v^{(-1)}$  ως συνάρτηση του φορτίου  $q = i^{(-1)}$  δηλαδή

$$\phi = \hat{\phi}(q) \quad (16)$$

και επομένως η  $\mathcal{M}$  ονομάζεται charge-controlled Memristance. Υπο αυτές τις συνθήκες η καταστατική εξίσωση παίρνει τη μορφή

$$v = \mathcal{M}(q)i \quad (17)$$

όπου

$$\mathcal{M}(q) = \frac{d\hat{\phi}(q)}{dq} \quad (18)$$

η memristance μικρού σήματος

Η εξέταση της σχέσης (17) αναδुकνύει ότι ένα charge-controlled memristor δυο ακροδεκτών λειτουργεί σαν ένας απλός γραμμικός αντιστάτης σύμφωνα με τον νόμο του Ohm με τη διαφορά όμως ότι η Memristance μικρού σήματος  $\mathcal{M}(q)$  δεν είναι σταθερή, όπως η κλασσική αντίσταση  $R$ , αλλά μεταβάλλεται ανάλογα το φορτίο  $q(t) = \int_{-\infty}^t i(t_1)dt_1$  το οποίο προσδιορίζει το ρεύμα που έχει διέλθει σε συνάρτηση με το χρόνο. Με άλλα λόγια, η αντίσταση  $\mathcal{M}$  παρουσιάζει μνήμη και επομένως ονομάζεται ορθώς μνημαντίσταση.

Σε περίπτωση που η καταστατική σχέση υποδुकνύει το φορτίο  $q = i^{(-1)}$  ως συνάρτηση της μαγνητικής ροής  $\phi = v^{(-1)}$  άρα

$$q = \hat{q}(\phi) \quad (19)$$

και επομένως ονομάζουμε το  $\mathcal{M}$  ως flux-controlled memristor. Υπό αυτές τις συνθήκες η καταστατική σχέση παίρνει τη μορφή

$$i = G(\phi)v \quad (20)$$

όπου

$$G(\phi) = \frac{d\hat{q}(\phi)}{d\phi} \quad (21)$$

ονομάζεται **memductance** μικρού σήματος, η οποία και έχει μονάδα μέτρησης στο SI ίδια με αυτή της κλασσικής χωρητικότητας.[9, 10, 11]

### 2.3 Οι ιδιότητες των Memristive Systems

Η παραπάνω ανάλυση ανέδειξε την θεωρητική ύπαρξη των μνημαντιστατών (memristors) ως λογική συνέπεια των συμμετριών που συνδέουν τα θεμελιώδη ηλεκτρονικά στοιχεία και τις αντίστοιχες φυσικές ποσότητες [10]. Τα βασικά χαρακτηριστικά που εμφανίζει ένα memristor είναι η αντίσταση στη διέλευση του ρεύματος σε συνδυασμό με τη μνήμη. Με βάση αυτά τα χαρακτηριστικά είναι δυνατό να μοντελοποιηθούν όχι μόνο τα διάφορα memristors αλλά και άλλες συσκευές με παρόμοιες ιδιότητες, δείχνοντας έτσι ότι το memristor είναι μόνο μια ειδική υποπερίπτωση μιας ευρύτερης οικογένειας συσκευών οι οποίες ονομάστηκαν **Memristive Systems** και ορίζονται ως

$$\dot{x} = f(x, u, t) \quad (22)$$

$$y = g(x, u, t)u \quad (23)$$

όπου ως  $u$  και  $y$  συμβολίζουμε τα input και output του συστήματος αντίστοιχα και ως  $x$  τη κατάσταση του συστήματος. Η συνάρτηση  $f : R^n \times R \times R \rightarrow R^n$  είναι μια συνεχής διανυσματική συνάρτηση  $n$ -διαστάσεων και η συνάρτηση  $g : R^n \times R \times R \rightarrow R$  είναι μια συνεχής βαθμωτή συνάρτηση. Θεωρούμε πως η καταστατική σχέση (23) έχει μοναδικές λύσεις για κάθε αρχική κατάσταση  $x$ . Επίσης η εξίσωση του output είναι τέτοια ώστε το output  $y$  ισούται με το γινόμενο του input  $u$  και της συνάρτησης  $g$ . Οι παραπάνω ιδιότητες είναι αυτές που ξεχωρίζουν ένα memristive system από ένα οποιοδήποτε δυναμικό σύστημα καθώς το output  $y$  είναι μηδενικό όταν το input  $u$  είναι και αυτό μηδενικό, ανεξάρτητα της αρχικής κατάστασης  $x$  και αναδुकνεύοντας έτσι το στοιχείο της μνήμης. Η ιδιότητα αυτή





εμφανίζεται και γραφικά με τη μορφή των Lissajous figures στα οποία οι χαρακτηριστικές διέρχονται πάντοτε απο την αρχή των αξόνων [10].

### 2.3.1 Θεώρημα Passivity

Ένα memristor το οποίο χαρακτηρίζεται απο μια παραγωγίσιμη  $\phi - q$ , charge-controlled καμπύλη θεωρείται *παθητικό* μόνο αν η memristance  $\mathcal{M}(q)$  είναι μη αρνητική. Αυτό αποδύκνεται ως εξής.

Η στιγμιαία ενέργεια που χάνεται απο ένα memristor δίνεται ως

$$p(t) = v(t)i(t) = \mathcal{M}(q(t))[i(t)]^2 \quad (24)$$

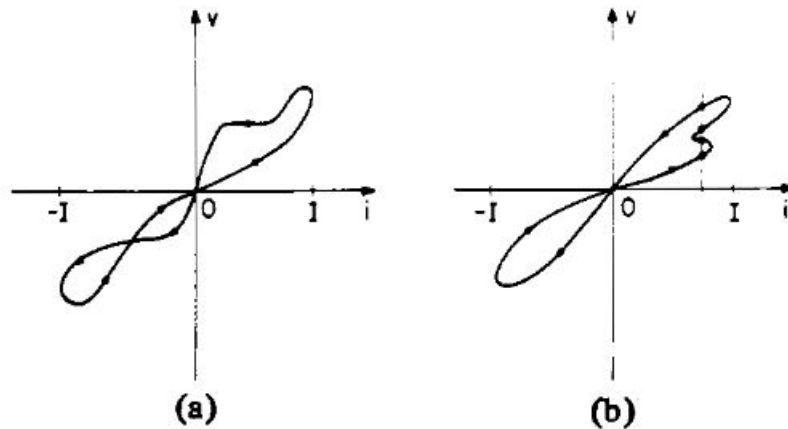
επομένως αν η memristance είναι μη αρνητική ( $\mathcal{M}(q) \geq 0$ ) τότε και η ενέργεια είναι μη αρνητική ( $p(t) \geq 0$ ) και το memristor είναι παθητικό. Μπορούμε να αποδείξουμε το αντίθετο επίσης αν θεωρήσουμε ότι υπάρχει σημείο  $q_0$  όπου η memristance είναι αρνητική  $\mathcal{M}(q_0) \leq 0$ . Η παραγωγισιμότητα της καμπύλης  $\phi - q$  υπονοεί ότι υπάρχει ένα  $\epsilon > 0$  τέτοιο ώστε  $\mathcal{M}(q_0 + \Delta q) < 0$  για  $|\Delta q| < \epsilon$ . Έστω ότι περνάμε ρεύμα  $i(t)$  απο το memristor το οποίο είναι μηδέν για  $t \leq \hat{t}$  και  $q(t) = q_0 + \Delta q(t)$  για  $t \geq t_0 \geq \hat{t}$ , όπου  $|\Delta q(t)| < \epsilon$ . Επομένως, για αρκετά μεγάλο χρόνο  $t$  έχουμε  $\int_{-\infty}^t p(\tau) d\tau < 0$  και άρα το memristor είναι ενεργό.

Η παραπάνω υπόθεση παραμένει ίδια ακόμα και αν αντικαταστήσουμε το κριτήριο της παραγωγισιμότητας με αυτό της συνέχειας της καμπύλης. [9, 10]

### 2.3.2 Ιδιότητα των γραφημάτων Lissajous διπλών τιμών

Ένα current-controlled memristive system στο οποίο επιδρά ένα περιοδικό σήμα  $i(t) = I_0 \cos(\omega t)$  πάντοτε παράγει ένα  $v - i$  γράφημα Lissajous ως χαρακτηριστική ρεύματος - τάσης, όπου η τάση  $v$  είναι μια συνάρτηση δυο τιμών του ρεύματος. Με βάση τη καταστατική σχέση  $v = \mathcal{M}(x, i, t)i$  για ένα memristive system, η εξίσωση αυτή έχει μοναδικές, περιοδικές λύσεις  $x(t)$  για κάθε  $t \geq t_0$  για κάποια αρχική κατάσταση  $x_0$ . Επομένως για κάθε τιμή του ρεύματος  $i \in [-I, I]$  έχουμε μάλιστα δυο διαφορετικές τιμές της τάσης  $v$ .





Σχήμα 2.7: α) Ένα παράδειγμα γραφήματος Lissajous β) Η συγκεκριμένη μορφή δεν είναι γράφημα Lissajous

Στη περίπτωση που ένα current-controlled, χρονικά ανεξάρτητο memristive system είναι τέτοιο ώστε  $\mathcal{M}(x, i) = \mathcal{M}(x, -i)$  τότε η αντίστοιχη καμπύλη Lissajous για ένα ημιτονοειδές σήμα  $i(t) = I_0 \cos(\omega t)$  είναι ανοιχτή (δηλαδή δεν είναι ένας κλειστός βρόγχος) όποτε η κατάσταση  $x(t)$  είναι περιοδική με την ίδια συχνότητα που έχει το σήμα  $i(t)$  και επομένως έχει συμμετρία *half-wave*.

### 2.3.3 Οριακά γραμμικά χαρακτηριστικά

Εαν ένα χρονοεξαρτώμενο (time-invariant), charge controlled memristive system όπως περιγράφεται από τις καταστατικές σχέσεις (22)(23) βρίσκεται σε μια σταθερή κατάσταση, εξαρτώμενη από το input σήμα, τότε αποδυνκνύεται ότι υπο περιοδική λειτουργία το memristive σύστημα εκφυλίζεται σε χρονοεξαρτημένο, γραμμικό αντιστάτη καθώς η συχνότητα τείνει προς το άπειρο [10].

Αρκεί να δείξουμε για το διάνυσμα  $x(t) \rightarrow x_0$  όπου  $x_0$  κάποιο σταθερό διάνυσμα καθώς η συχνότητα αυξάνει  $\omega \rightarrow \infty$ . Μπορούμε να γράψουμε τη συνάρτηση (23) για κάθε οριοθετημένο σήμα  $i(t)$  ως

$$f(x, i) = \alpha_0 + \sum_{k=-N, k \neq 0}^N \exp(jk\omega t) a_k \quad (25)$$



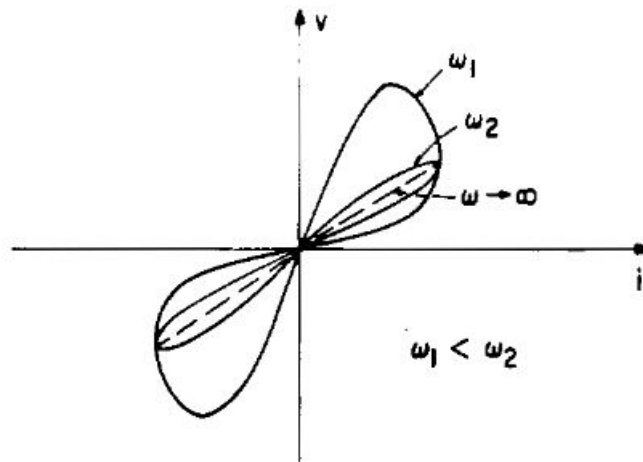
όπου  $N$  κάποιος ακέραιος και  $\alpha_k, \alpha_0$  διανύσματα τα οποία είναι οριοθετημένα. Απο την (22) και την (25) έχουμε

$$x(t) = xt(t_0) + \int_{t_0}^t f(x(\tau), i(\tau))d\tau = \tag{26}$$

$$= x_0 + \int_{t_0}^t \left( \alpha_0 + \sum_{k=-N, k \neq 0}^N \exp(jk\omega t) \alpha_k \right) d\tau = \tag{27}$$

$$= x_0 + \alpha_0(t - t_0) + \sum_{k=-N, k \neq 0}^N \frac{\exp(jk\omega t) - \exp(jk\omega t_0)}{jk\omega} \alpha_k \tag{28}$$

εφόσον  $x(t)$  είναι περιοδική συνάρτηση, η σχέση (28) συνεπάγεται ότι  $\alpha_0 = 0$  και εφόσον  $\omega \rightarrow \infty$  τότε  $x(t) \rightarrow x_0$ . Αντιλαμβανόμαστε επομένως ότι εφόσον το memristive system είναι σε λειτουργία με περιοδικό σήμα θα χρειαστούν διαφορετικές αρχικές καταστάσεις  $x_0$  για διαφορετικές συχνότητες, ωστόσο σε κάθε περίπτωση η κατάσταση  $x(t)$  συγκλίνει κάποιο σταθερό διάνυσμα καθώς η συχνότητα τείνει στο άπειρο. [10]



Σχήμα 2.8: Η απόκριση των διαγραμμάτων Lissajous σε σχέση με τη συχνότητα



## 2.4 Η ηλεκτρομαγνητική θεώρηση των Memristors

Είναι γνωστό ότι ο κλάδος της ηλεκτρονικής και τα θεμελιώδη στοιχεία που την απαρτίζουν, ο αντιστάτης, το πηνίο, και ο πυκνωτής, προκύπτουν ως ειδικές περιπτώσεις της γενικότερης ηλεκτρομαγνητικής θεωρίας και συγκεκριμένα μέσω των ημιστατικών (quasi-static) εξισώσεων Maxwell.[10, 13]

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (29)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (30)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (31)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (32)$$

η ιδέα της ημιστατικής προσέγγισης βασίζεται στη διαδικασία διαδοχικών προσεγγίσεων για χρονικά εξαρτημένα (time-varying) πεδία. Η διαδικασία αυτή μας επιτρέπει να μελετήσουμε ηλεκτρικά συστήματα όπου οι αλλαγές των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων είναι μικρές σε σχέση με το χρόνο, όπως συμβαίνει στα ηλεκτρονικά κυκλώματα. Θεωρούμε μια οικογένεια ηλεκτρομαγνητικών πεδίων όπου ο χρονικός ρυθμός αλλαγής είναι μεταβαλλόμενος και περιγράφεται από μια παράμετρο  $\alpha$ . Η παράμετρος αυτή είναι ο χρονικός ρυθμός αλλαγής της πυκνότητας  $\rho$ .

$$\tau = \alpha t \quad (33)$$

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial t} = \alpha \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \tau} \quad (34)$$

όπου  $\tau$  ο "χρόνος οικογενείας". Μπορούμε επίσης να γράψουμε και τις υπόλοιπες εξισώσεις Maxwell με τον ίδιο τρόπο



$$\nabla \times \mathbf{E} = -\alpha \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \tau} \quad (35)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \alpha \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial \tau} \quad (36)$$

όπου  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{D}$  δεν είναι μόνο συναρτήσεις της θέσης (x,y,z) αλλά και των παραμέτρων  $\alpha$  και  $\tau$ . Θα μπορούσαμε να αναπτύξουμε τις παραπάνω διανυσματικές συναρτήσεις σε δυναμοσειρές στο σημείο  $\alpha$  και επομένως να κατασκευάσουμε τις εξισώσεις Maxwell n-οστής τάξης, εξισώνοντας με τους αντίστοιχες συντελεστές  $\alpha^n$ . Για παράδειγμα

$$\mathbf{E}(x, y, z, \tau) = \mathbf{E}_0(x, y, z, \tau) + \alpha \mathbf{E}_1(x, y, z, \tau) + \alpha^2 \mathbf{E}_2(x, y, z, \tau) + \dots \quad (37)$$

όπου οι όροι μηδενικής και πρώτης τάξης είναι

$$\mathbf{E}_0(x, y, z, \tau) = [\mathbf{E}(x, y, z, \alpha, \tau)]_{\alpha=0} = -\nabla \Phi_0 \quad (38)$$

$$\mathbf{E}_1(x, y, z, \tau) = \left[ \frac{\partial \mathbf{E}(x, y, z, \alpha, \tau)}{\partial \alpha} \right]_{\alpha=0} = -\frac{\partial \mathbf{A}_0}{\partial \tau} \quad (39)$$

αντίστοιχες σχέσεις μπορούν να γραφούν και για τα  $\mathbf{J}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{D}$ , υποθέτοντας ότι είναι παραγωγίσιμες συναρτήσεις. Με βάση αυτή την υπόθεση μπορούμε να γράψουμε

$$\nabla \times \mathbf{E} = \nabla \times \mathbf{E}_0 + \alpha(\nabla \times \mathbf{E}_1) + \alpha^2(\nabla \times \mathbf{E}_2) + \dots \quad (40)$$

μαζεύοντας όλους τους όρους στα αριστερά μπορούμε να παραγοντοποιήσουμε με βάση τον παράγοντα  $\alpha$

$$\nabla \times \mathbf{E} = \nabla \times \mathbf{E}_0 + \alpha \left( \nabla \times \mathbf{E}_1 + \frac{\partial \mathbf{B}_0}{\partial \tau} \right) + \alpha^2 \left( \nabla \times \mathbf{E}_2 + \frac{\partial \mathbf{B}_1}{\partial \tau} \right) + \dots = 0 \quad (41)$$



το οποίο πρέπει να ισχύει για όλα τα  $\alpha$ . Έτσι εξάγουμε τις ημιστατικές εξισώσεις Maxwell n-οστης δύναμης. Για παράδειγμα, οι εξισώσεις Maxwell μηδενικής τάξης είναι

$$\nabla \times \mathbf{E}_0 = 0 \quad (42)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_0 = \mathbf{J}_0 \quad (43)$$

και οι εξισώσεις Maxwell πρώτης τάξης είναι

$$\nabla \times \mathbf{E}_1 = -\frac{\partial \mathbf{B}_0}{\partial \tau} \quad (44)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_1 = \mathbf{J}_1 + \frac{\partial \mathbf{D}_0}{\partial \tau} \quad (45)$$

οι ημιστατικές εξισώσεις εξάγονται κρατώντας μόνο τους πρώτους δυο όρους του κάθε αναπτύγματος και αγνοώντας όλους τους υπόλοιπους, δηλαδή για  $\alpha = 1$ . Έτσι μπορούμε να κάνουμε τις παρακάτω σημαντικές προσεγγίσεις

$$\mathbf{E} \approx \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 \quad (46)$$

$$\mathbf{B} \approx \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 \quad (47)$$

$$\mathbf{D} \approx \mathbf{D}_0 + \mathbf{D}_1 \quad (48)$$

$$\mathbf{J} \approx \mathbf{J}_0 + \mathbf{J}_1 \quad (49)$$

$$\mathbf{H} \approx \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 \quad (50)$$

Η θεωρία κυκλωμάτων, τα θεμελιώδη στοιχεία (αντιστάτης, πηνείο, πυκνωτής) της καθώς και πολλά άλλα ηλεκτρομαγνητικά συστήματα μπορούν να εξηγηθούν επαρκώς από τις ημιστατικές εξισώσεις Maxwell μηδενικής και πρώτης τάξης και συνδυασμούς αυτών. Η συνεισφορά του L.Chua είναι ότι έκανε νύξη σχετικά με την σύνδεση μεταξύ των πεδίων  $D_1$



και  $B_1$ , με τη προϋπόθεση ότι το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο πρώτης τάξης δεν είναι αμελητέα. Σε αυτή τη περίπτωση έχουμε τη πιθανή ύπαρξη ενός καινούργιου device με δυο ενδιαφέρουσες ιδιότητες

- τα ηλεκτρικά και το μαγνητικά πεδίο μηδενικής τάξης είναι αμελητέα σε σχέση με τα αντίστοιχα πρώτης τάξης και επομένως μπορούν να αγνοηθούν
- η συσκευή είναι φτιαγμένη απο μη-γραμμικό (nonlinear) υλικό για το οποίο οι όροι πρώτης τάξης γίνονται σημαντικοί

θεωρούμε ότι οι σχέσεις μεταξύ των πεδίων πρώτης τάξης είναι

$$\mathbf{J}_1 = \mathcal{J}(\mathbf{E}_1) \quad (51)$$

$$\mathbf{B}_1 = \mathcal{B}(\mathbf{H}_1) \quad (52)$$

$$\mathbf{D}_1 = \mathcal{D}(\mathbf{E}_1) \quad (53)$$

όπου  $\mathcal{J}, \mathcal{B}, \mathcal{D}$  είναι ένα-προς-ένα συνεχείς συναρτήσεις. Συνδιάζοντας την (45) με την (51), για  $\mathbf{D}_0 \approx 0$  έχουμε

$$\nabla \times \mathbf{H}_1 = \mathcal{J}(\mathbf{E}_1) \quad (54)$$

η σχέση (51) δεν περιέχει κάποια χρονική παράγωγο και επομένως, υπο οποιαδήποτε συνοριακή συνθήκη κατάλληλη για τη συσκευή, το ηλεκτρικό πεδίο πρώτης τάξης  $\mathbf{E}_1$  συνδέεται με το μαγνητικό πεδίο πρώτης τάξης  $\mathbf{H}_1$  με μια συναρτησιακή σχέση

$$\mathbf{E}_1 = \mathcal{F}(\mathbf{H}_1) \quad (55)$$

και τώρα η σχέση (53), με τη βοήθεια της (55), μπορεί να εκφραστεί ως

$$\mathbf{D}_1 = \mathcal{B} \circ \mathcal{F}(\mathbf{H}_1) \quad (56)$$





όπου ο τελεστής  $\circ$  είναι η σύνθεση δυο ή παραπάνω συναρτήσεων. Καθώς η συνάρτηση  $\mathcal{B}$  είναι ένα-προς-ένα, η σχέση (52) μπορεί να γραφεί και ως

$$\mathbf{H}_1 = \mathcal{B}^{-1}(\mathbf{B}_1) \quad (57)$$

συνδυάζοντας τις σχέσεις (56) και (57) οδηγούμαστε στη σχέση

$$\mathbf{D}_1 = \mathcal{D} \circ \mathcal{F} \circ [\mathcal{B}^{-1}(\mathbf{B}_1)] = \mathcal{G}(\mathbf{B}_1) \quad (58)$$

Η εξίσωση (58) προσδιορίζει την ακαριαία (χωρίς μνήμη) σχέση μεταξύ των  $\mathbf{D}_1$  και  $\mathbf{B}_1$  και μπορεί να ερμηνευθεί ως μια ημιστατική αναπαράσταση των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων που χαρακτηρίζουν το memristor [10, 13].



### 3 Μηχανισμοί Resistive Switching

Μέχρι στιγμής η βασική ανάλυση που έχει γίνει σχετικά με τα memristive systems και τα φαινόμενα που αναδύονται από το διευρυμένο πλαίσιο των μη γραμμικών ηλεκτρονικών στοιχείων βασίζεται στην θεωρητική περιγραφή και πρόβλεψη. Με βάση τις συμμετρίες που προκύπτουν από τους νόμους του ηλεκτρομαγνητισμού είναι δυνατό να εξάγουμε τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες στοιχείων όπως ο μνημαντιστάτης χωρίς ωστόσο να έχουμε δώσει μια σαφή εικόνα για μια φυσική υλοποίηση στο εργαστήριο. Για την τεχνολογική ανάπτυξη και αξιοποίηση των προηγούμενων θα πρέπει να εντρυφήσουμε στους φυσικούς μηχανισμούς που εμφανίζονται στη νανοκλίμακα και πιο συγκεκριμένα στους μηχανισμούς **Resistive Switching**. [14]

Με τον όρο Resistive Switching αναφερόμαστε σε όλα τα αντιστρεπτά φαινόμενα των συσκευών δυο-ακροδεκτών όπου η ηλεκτρική αντίσταση μεταβάλλεται ανάλογα το ηλεκτρικό σήμα που δέχονται, με την αλλαγή αυτή να είναι επίσης *μη πτητική* (**nonvolatile**). Η αντιστρεψιμότητα επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας το κατάλληλο ηλεκτρικό σήμα το οποίο αλλάζει τη τιμή της αντίστασης μεταξύ δύο ή περισσότερων επιπέδων. Η μη-πτητικότητα (nonvolatility) οφείλεται στην ιδιότητα της αντίστασης να παραμένει σταθερή στα διάφορα επίπεδα ακόμα και όταν το ηλεκτρικό σήμα σταματάει να εφαρμόζεται. Η εικόνα αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το ηλεκτρικό σήμα επηρεάζει την εσωτερική κατάσταση του υλικού με αποτέλεσμα έτσι να αλλάζει η αντίσταση. Για αυτό το λόγο οι τιμές της αντίστασης "αποθηκεύονται" από τα στοιχεία και αυτά ονομάζονται και **memristive systems ή devices**.

Οι θεμελιώδεις φυσικοί τρόποι με τον οποίο αλλάζει η αντίσταση, οι εσωτερικές καταστάσεις του υλικού δηλαδή, έχουν μεγάλη ποικιλία. Οι διάφοροι resistive mechanisms σχετίζονται με τα παρακάτω φαινόμενα

- Νανομηχανικά φαινόμενα (nanomechanical phenomena)
- Φαινόμενα μαγνητοαντίστασης (magnetoresistance phenomena)
- Ηλεκτρικά φαινόμενα, όπως ρεύματα διαρροής όπου παρουσιάζονται φαινόμενα ηλε-

κτρονιακής παγίδευσης

- Φαινόμενα αλλαγής φάσης μεταξύ άμορφων και κρυσταλλικών φάσεων (phase change phenomena)
- Νανοϊονικά φαινόμενα οξειδαναγωγής (nanoinic redox phenomena)

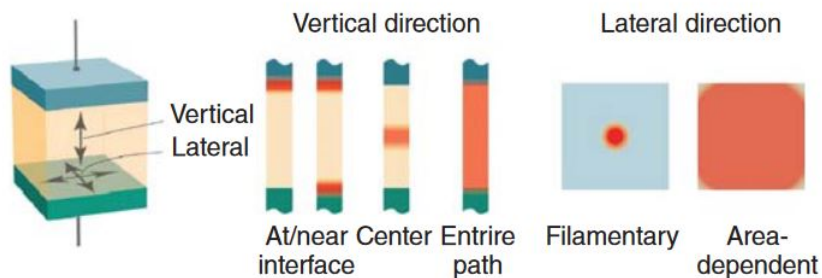
Ο όρος memristive μπορεί να χρησιμοποιηθεί ισοδύναμα με τον όρο Resistive Random Access Memory (ReRAM) όχι απαραίτητα για εφαρμογές σχετικά με τη μνήμη αλλά γενικότερα για να περιγράψει τα γενικά χαρακτηριστικά αυτών των στοιχείων και για εφαρμογές σχετικά με λογικές λειτουργίες πολλαπλών επιπέδων. Ανάλογα με το συγκεκριμένο τύπο ReRAM μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικοί τρόποι εφαρμογής τάσης, με τη ποιό δημοφιλή να είναι η παλμική λειτουργία (**pulse mode**). Η λειτουργία σάρωσης (**sweep mode**) είναι επίσης αρκετά χρήσιμη για την απόκτηση χαρακτηριστικών και για την διευκρίνιση των τάσεων κατωφλιού ( $v$  threshold) της παλμικής λειτουργίας.

Για τις καταστάσεις αντίστασης ενός κυττάρου ReRAM αναφερόμαστε ως *καταστάση υψηλής αντίστασης (HRS)* ή OFF state και ως *καταστάση χαμηλής αντίστασης (LRS)* ή ON state. Οι καταστάσεις αυτές αντιστοιχίζονται με τη λογική κατάσταση "0" για την HRS και τη κατάσταση "1" για την LRS, όπως τις γνωρίζουμε και απο την επιστήμη υπολογιστών. Επίσης, μια διαδικασία εγγραφής (write operation) η οποία αλλάζει την ReRAM απο την HRS στην LRS (δηλαδή απο 0 σε 1) ονομάζεται και διαδικασία **SET**, ενώ η αντίστροφη διαδικασία ονομάζεται **RESET** (απο 1 σε 0).

Τα περισσότερα συστήματα ReRAM λειτουργούν με *διπολικό* (bipolar) τρόπο αλλαγής αντίστασης, δηλαδή ξεκινώντας απο την HRS εφαρμόζεται τάση μεγαλύτερη απο αυτή του κατωφλιού  $V_{SET} > V_{th}$  προκειμένου να μεταβεί το σύστημα στη κατάσταση LRS (διαδικασία SET). Για να γίνει ανάγνωση της κατάστασης του συστήματος εφαρμόζεται μια αρκετά μικρότερη τάση η οποία αφήνει ανεπηρέαστη τη κατάσταση αντίστασης (διαδικασία READ). Σήμα τάσης αντίθετης πόλωσης  $V_{RES}$  εφαρμόζεται προκειμένου να επαναφερθεί το σύστημα απο τη κατάσταση LRS στην HRS (διαδικασία RESET). Επιπλέον, υπάρχουν συ-

στήματα τα οποία λειτουργούν και με σήματα τάσης μιας πολικότητας (*unipolar switching*) για τις διαδικασίες SET, RESET, READ κτλπ.

Μια απο τις βασικές δομές στην οποία υλοποιείται η έννοια του memristive system και όπου λαμβάνουν χώρα οι μηχανισμοί resistive switching είναι ευρέως διαδεδομένη δομή στρώσεων "σάντουιτς" μετάλλου-διηλεκτρικού-μετάλλου (metal insulator metal - MIM). Το συμβάν της εναλλαγής στη προκειμένη περίπτωση παίρνει τη μορφή δημιουργίας ενός *αγωγίου νήματος (filamentary switching)*, τη δημιουργία δηλαδή ενός δρόμου απο το ένα μέταλλο στο άλλο μέσα απο το διηλεκτρικό ο οποίος μακροσκοπικά μεταφράζεται σε μείωση της αντίστασης και άρα στη κατάσταση LRS. Μια δεύτερη περίπτωση είναι η δημιουργία μιας αγωγίμης περιοχής η οποία λαμβάνει χώρα στην διατομή της επαφής με το ρεύμα διέλευσης να είναι ανάλογο της έκτασης της επιφάνειας. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται **area proportional switching** και συνήθως συμβαίνει κοντά σε ένα απο τα δυο ηλεκτρόδια.

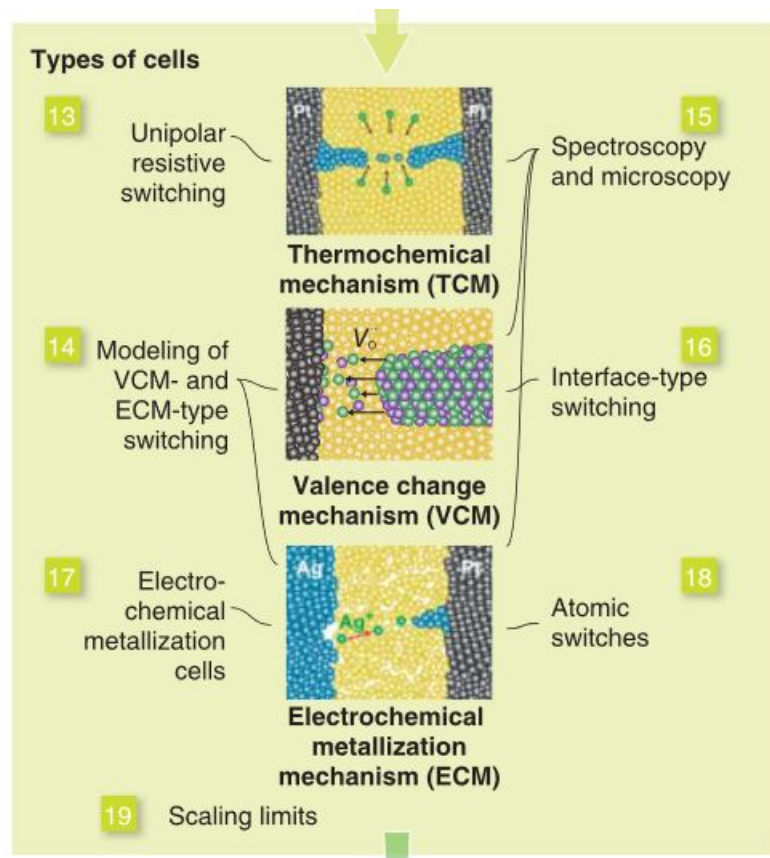


Σχήμα 3.1: Οι δυο διαφορετικές κατηγορίες αγωγίων δρόμων [14]

Επιπλέον μπορούμε να χωρίσουμε και τα διάφορα ReRAM κύτταρα μνήμης με βάση τον νανοϊονικό μηχανισμό εναλλαγής τον οποίο επιδεικνύουν, δηλαδή τον τρόπο που δημιουργείται το αγωγίμο νήμα

- Electrochemical Memory (ECM). Σχετίζεται με τη μεταφορά των κατιόντων των μεταλλικών ηλεκτροδίων μέσα απο το διηλεκτρικό
- Valence Change Memory (VCM). Σχετίζεται με το ελεγχόμενο σπάσιμο του διηλεκτρικού, τη δημιουργία ιοντικών ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα και τη δημιουργία αγωγίμου νήματος με βάση πλεγματικά κενά οξυγονου που παγιδεύουν ηλεκτρόνια

- Thermochemical Memory (TCM). Σχετίζεται με στοιχειομετρικές αλλαγές στο οξείδιο λόγω αύξησης της θερμοκρασίας απο τη διέλευση ρεύματος



Σχήμα 3.2: Τα τρία βασικά κύτταρα μνήμης ReRAM και οι βασικοί μηχανισμοί δημιουργίας αγωγίων νημάτων [14]

### 3.1 Μηχανισμοί Αγωγιμότητας διηλεκτρικών

Οι εφαρμογές των λεπτών διηλεκτρικών φιλμ αποτελούν ιδιαίτερα σημαντικό ζήτημα για την βιομηχανία των ημιαγωγών και την επιστημονική κοινότητα, κυρίως για τη χρησιμότητα τους στη τεχνολογία των τρανζίστορ MOSFET που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα ολοκληρωμένα κυκλώματα (IC). Η λειτουργία των MOSFETs βασίζεται στη τροποποίηση των ηλεκτρικών φορέων στο κανάλι με τη χρήση τάσης πύλης κατά μήκος του λεπτού διηλεκτρικού. Όπως είναι γνωστό, τα διηλεκτρικά είναι υλικά όπου τα ηλεκτρόνια είναι πολύ ισχυρά δέσμια και αποκρίνονται στην εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου με την αλλαγή της πόλωσης του διηλεκτρικού. Τα διηλεκτρικά θεωρούνται σχεδόν μονωτές όπου η



ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ιδιαίτερα χαμηλή και το ενεργειακό χάσμα πολύ μεγάλο. Σε γενικές γραμμές, όλοι οι μονωτές λογίζονται ως διηλεκτρικά αλλά όχι όλα τα διηλεκτρικά θεωρούνται μονωτές. Για μικρά εξωτερικά πεδία τα ρεύματα που δημιουργούνται είναι μεταβίαις ανιχνεύσιμα ωστόσο για πολύ μεγάλα πεδία τα ρεύματα αρχίζουν και γίνονται εμφανή, κάτι το οποίο οφείλεται σε ορισμένους μηχανισμούς αγωγιμότητας των διηλεκτρικών. Οι μηχανισμοί αυτοί κρίσιμοι για τις εφαρμογές των διηλεκτρικών στις δομές MOSFET.[17, 18]

Προκειμένου να μετρηθούν τα ρεύματα που δημιουργούνται μέσα στο διηλεκτρικό φιλμ θα πρέπει να κατασκευαστούν κάποιες δοκιμαστικές δομές. Σε γενικές γραμμές υπάρχουν δυο κατηγορίες τέτοιων δομών, οι δομές παράλληλων στρώσεων μετάλλου-μονωτή-μετάλλου που ονομάζονται και πυκνωτές MIM ή διόδους MIM και οι δομές μετάλλου-μονωτή-ημιαγωγού που ονομάζονται και πυκνωτές MIS. Οι κυριότερες παράμετροι σε μια δομή MIM είναι το ύψος του φράγματος της διεπαφής μετάλλου-μονωτή και η ενεργός μάζα των φορέων αγωγιμότητας. Βασικό πρόβλημα που παρουσιάζεται σε αυτές τις δομές είναι η ασυμμετρία που προκύπτει όταν χρησιμοποιούνται διαφορετικά μέταλλα για bottom και top electrodes καθώς αυτό έχει ως αποτέλεσμα διαφορετικές συναρτήσεις έργου και κατ'επέκταση σε διαφορετικά φράγματα στις διεπαφές μετάλλου-μονωτή. Οι δομές MIS παρουσιάζουν επίσης το ίδιο πρόβλημα καθώς εδώ η ασυμμετρία είναι εγγενής, ωστόσο η δομή αυτή παρουσιάζει και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον καθώς είναι πιο χρήσιμη για τη μελέτη των ημιαγωγικών συσκευών. Η κατάσταση του ημιαγωγού εδώ επηρεάζει και τους μηχανισμούς αγωγιμότητας. Σε περίπτωση που ο ημιαγωγός έχει ένα στρώμα απογύμνωσης (depletion), δημιουργείται ένα φράγμα δυναμικού που εμποδίζει τη μετακίνηση φορέων κατά μήκος του διηλεκτρικού και συνεπώς η πτώση τάσης λόγω κίνησης φορτίων είναι αμελητέα και ο μηχανισμός οφείλεται καθαρά στο διηλεκτρικό. Σε περίπτωση που ο ημιαγωγός είναι σε συσσώρευση ή αναστροφή, εξαιτίας της μετακίνησης φορέων παρατηρείται πτώση τάσης κατά μήκος του διηλεκτρικού και έτσι το ημιαγωγικό στρώμα συνεισφέρει στο μηχανισμό αγωγιμότητας. [17, 18]

Επομένως από τους διάφορους μηχανισμούς αγωγιμότητας που μελετάμε, κάποιοι εξαρ-



τώνται στις ηλεκτρικές ιδιότητες στην διεπαφή ηλεκτροδίου-διηλεκτρικού, όπως το ύψος του ενεργειακού φράγματος, και τις ονομάζουμε electrode-limited (ή injection-limited) conduction mechanisms. Οι υπόλοιποι μηχανισμοί οι οποίοι δεν έχουν εξάρτηση από τις διεπιφάνειες και ορίζονται εξ ολοκλήρου από τις ιδιότητες του διηλεκτρικού, όπως η συγκέντρωση, η πυκνότητα και το επίπεδο των παγίδων και ονομάζονται bulk-limited (ή transport-limited) conduction mechanisms.

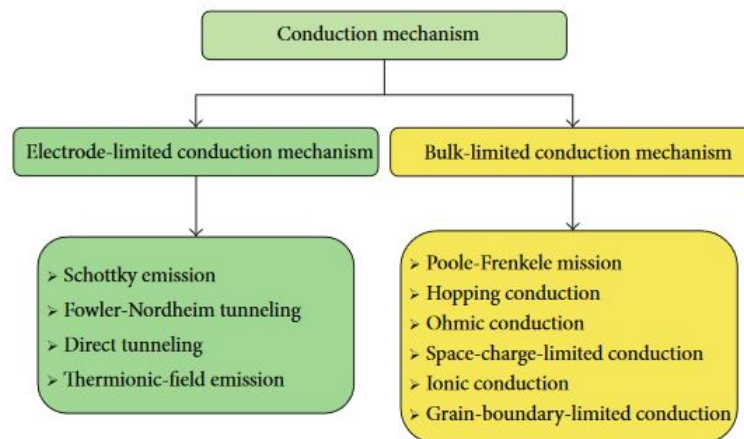


FIGURE 1: Classification of conduction mechanisms in dielectric films.

Σχήμα 3.3: Οι δυο διαφορετικές κατηγορίες μηχανισμών αγωγιμότητας [17]

Οι διάφοροι μηχανισμοί αγωγιμότητας των δυο κατηγοριών φαίνονται στο παραπάνω διάγραμμα (3.3). Σημαντική είναι επίσης η ικανότητα να ξεχωρίζουμε τους μηχανισμούς αυτούς καθώς στη δημιουργία ενός ρεύματος στο διηλεκτρικό μπορεί να συνυπάρχουν και να συμβάλλουν παραπάνω από ένας μηχανισμοί.

### 3.1.1 Μηχανισμός εκπομπής Schottky

Η εκπομπή Schottky ή αλλιώς θερμιοτική εκπομπή συμβαίνει όταν τα ηλεκτρόνια αποκτούν επαρκή ενέργεια μέσω θερμικής ενεργοποίησης για να μεταπηδήσουν το ενεργειακό φράγμα του μετάλλου στη διεπαφή και να περάσουν στο διηλεκτρικό. Η εκπομπή Schottky είναι από τους πιο συχνά παρατηρούμενους μηχανισμούς σε διηλεκτρικά φιλμ, ιδιαίτερα μάλιστα σε υψηλές θερμοκρασίες [17, 18]. Η σχέση που περιγράφει την εκπομπή Schottky





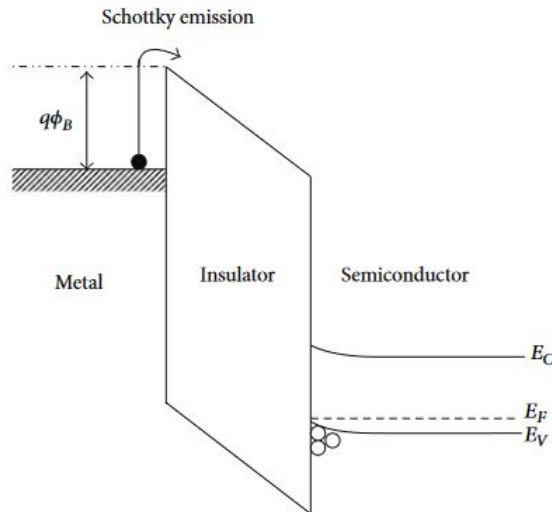
είναι

$$J = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} T^2 \exp \left[ \frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_r\epsilon_0})}{kT} \right] \quad (59)$$

όπου  $J$  η πυκνότητα ρεύματος,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $q\phi_B$  το ύψος του φράγματος Schottky. Σε περίπτωση που η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων είναι μικρότερη από το πάχος του διηλεκτρικού τότε η παραπάνω σχέση πρέπει να τροποποιηθεί. Όταν διεγερμένα ηλεκτρόνια περνούν μέσα από το διηλεκτρικό επηρεάζονται από τις παγίδες που δημιουργούνται από κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνων και από θερμικές ανισορροπίες μεταξύ διηλεκτρικού και πυριτίου. Επομένως ένας μηχανισμός που εξαρτάται από την ύπαρξη παγίδων επηρεάζει τη διέλευση φορέων. Η σχέση επομένως τροποποιείται ως

$$J = \alpha T^{3/2} E \mu \left( \frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \exp \left[ \frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_r\epsilon_0})}{kT} \right] \quad (60)$$

Μια γραφική απεικόνιση του μηχανισμού Schottky με αρνητική τιμή τάσης πόλωσης για μια διάταξη MIS φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα

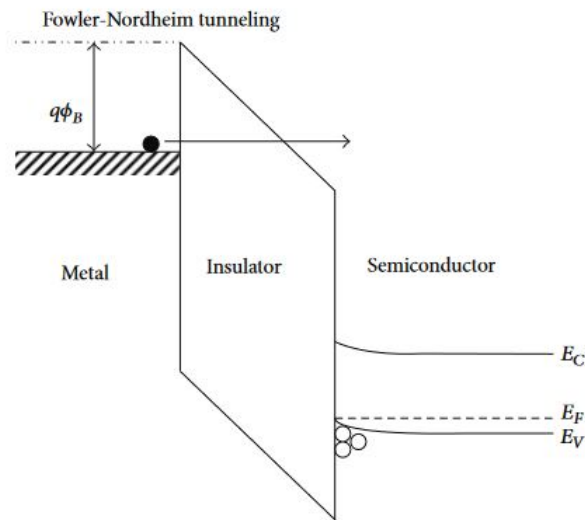


Σχήμα 3.4: Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών διαγραμμάτων της εκπομπής Schottky σε μια δομή Metall-Insulator-Semiconductor [17]



### 3.1.2 Αγωγιμότητα Fowler-Nordheim

Σύμφωνα με τη κλασσική φυσική, εάν η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου είναι μικρότερη από ένα φράγμα δυναμικού τότε δεν μπορεί να το υπερπηδήσει και ανακλάται. Ωστόσο με την ανάπτυξη της κβαντομηχανικής προβλέπεται ότι η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου έχει μη μηδενική πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να διαπεράσει το φράγμα δυναμικού ακόμα και αν δεν έχει επαρκή ενέργεια με τη προϋπόθεση ότι το φράγμα δυναμικού είναι πολύ λεπτό ( $<10\text{nm}$ ) [17, 18]. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φαινόμενο σήραγγος (tunneling effect) και φαίνεται σχηματικά στο παρακάτω διάγραμμα



Σχήμα 3.5: Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών διαγραμμάτων του φαινομένου σήραγγος Fowler-Nordheim σε μια δομή Metall-Insulator-Semiconductor [17]

Το φαινόμενο σήραγγος Fowler-Nordheim παρατηρείται όταν η εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση πόλωσης είναι αρκετά υψηλή έτσι ώστε η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου να διαπεράσει το τριγωνικό φράγμα δυναμικού μέχρι τη ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού. Η σχέση που περιγράφει το φαινόμενο F-N είναι

$$J_{FN} = \frac{q^3 E^2}{8\pi h q \phi_B} \exp \left[ \frac{-8\pi \sqrt{2q m_T^*}}{3hE} \phi_B^{3/2} \right] \quad (61)$$

Το φαινόμενο Fowler-Nordheim παρατηρείται σε ελαφρώς μεγαλύτερα πάχη για διηλεκτρικά ( $<10\text{nm}$ ) σε σχέση με το παρόμοιο φαινόμενο direct tunneling ( $<3\text{nm}$ ) όπου σε αυτή



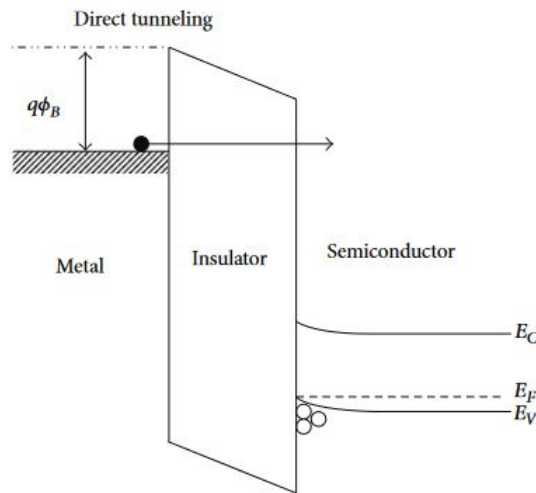




τη περίπτωση η πυκνότητα ρεύματος τροποποιείται στη παρακάτω σχέση

$$J_{DT} \approx \exp \left[ \frac{-8\pi\sqrt{2q}}{3h} \sqrt{m^*\phi_B} \kappa t_{ox,eq} \right] \quad (62)$$

όπου  $\kappa$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά και  $t_{ox,eq}$  το αντίστοιχο πάχος του οξειδίου. Σε αυτή τη περίπτωση το ηλεκτρόνιο δε βλέπει τριγωνικό δυναμικό αλλά συναντά το πλήρες πάχος του οξειδίου όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα



Σχήμα 3.6: Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών διαγραμμάτων του φαινομένου direct tunneling σε μια δομή Metall-Insulator-Semiconductor [17]

### 3.1.3 Αγωγιμότητα Poole-Frenkel

Σε αντίθεση τους προηγούμενους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν, ο μηχανισμός Poole-Frenkel ανήκει στη κατηγορία των μηχανισμών που εξαρτώνται εξ ολοκλήρου από τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του διηλεκτρικού στρώματος (bulk-limited) με τον πιο σημαντικό παράγοντα να είναι η ενέργεια των παγίδων εντός του διηλεκτρικού φιλμ. Πιο συγκεκριμένα, ο μηχανισμός αγωγιμότητας Poole-Frenkel μοιάζει αρκετά με τον μηχανισμό Schottky καθώς περιλαμβάνει και πάλι τα ηλεκτρόνια που έχουν διεγερθεί θερμικά. Σε αυτή τη περίπτωση, το εξωτερικό πεδίο που επιβάλλεται σε ένα παγιδευμένο ηλεκτρόνιο μειώνει το δυναμικό Coulomb που το περιορίζει και επομένως αυξάνει τη πιθανότητα του να αποδράσει από τη παγίδα και να περάσει στη ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού στρώματος [17, 18].

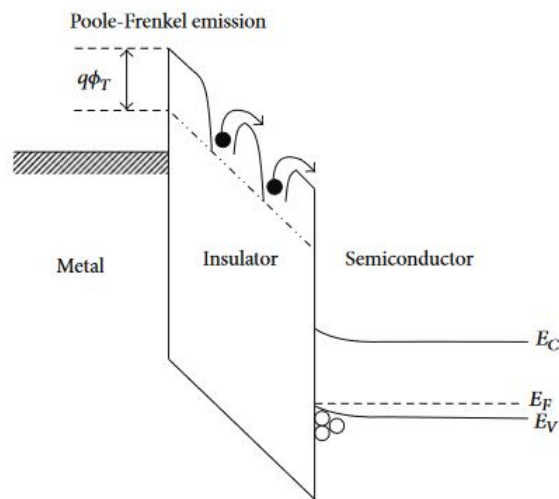




Η σχέση που περιγράφει την εκπομπή P-F είναι παρόμοια με την αντίστοιχη της εκπομπής Schottky με τη διαφορά ότι το φράγμα δυναμικού  $\phi_B$  αντικαθίστανται με το βάθος του πηγαδιού δυναμικού της παγίδας  $\phi_T$ .

$$J_{PF} = q\mu N_c E \exp \left[ \frac{-q(\phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon_i\epsilon_0})}{kT} \right] \quad (63)$$

Λόγω της εξάρτησης του απο τους παραπάνω παράγοντες, ο μηχανισμός αγωγιμότητας P-F εμφανίζεται σε συνθήκες υψηλού εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και σε υψηλές θερμοκρασίες. Κατά τη μετάβαση των θερμικά διεγερμένων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού παρατηρείται η ελεύθερη μετακίνηση τους εκεί για κάποιο χρονικό διάστημα μέχρι να βρεθούν σε κάποια άλλη ενεργειακή παγίδα όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα.



Σχήμα 3.7: Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών διαγραμμμάτων του μηχανισμού Poole-Frenkel σε μια δομή Metall-Insulator-Semiconductor [17]

### 3.1.4 Αγωγιμότητα Μεταπήδησης (Hopping)

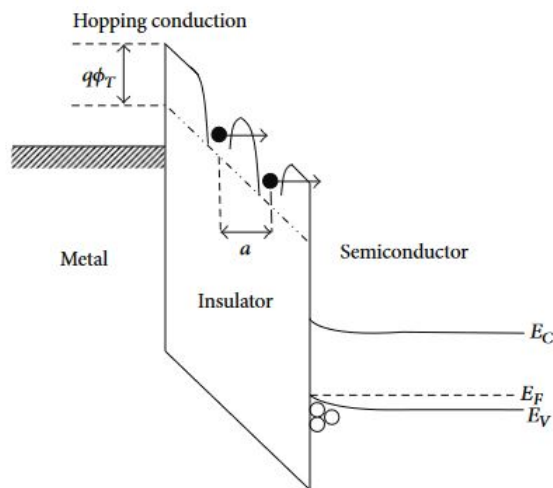
Η αγωγιμότητα μεταπήδησης οφείλεται στο φαινόμενο σήραγγος των παγιδευμένων ηλεκτρονίων τα οποία μεταφέρονται απο τη μια παγίδα στην άλλη εντός του διηλεκτρικού φιλμ [17, 18]. Η μαθηματική έκφραση του φαινομένου είναι η παρακάτω





$$J = q\alpha n\nu \exp\left[\frac{q\alpha E}{kT} - \frac{E_\alpha}{kT}\right] \quad (64)$$

όπου  $\alpha$  η μέση απόσταση μεταπήδησης,  $n$  η πυκνότητα ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού και  $\nu$  η συχνότητα θερμικής δόνησης των ηλεκτρονίων στις παγίδες. Η διαφορά με την αγωγιμότητα Poole-Frenkel είναι ότι στην αγωγιμότητα μεταπήδησης οι φορείς χρησιμοποιούν το φαινόμενο σήραγγος προκειμένου να κινηθούν και όχι τον θερμονικό μηχανισμό καθώς η μέγιστη ενέργεια των φορέων είναι μικρότερη από το φράγμα δυναμικού που συναντούν.



Σχήμα 3.8: Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών διαγραμμάτων του μηχανισμού αγωγιμότητας μεταπήδησης σε μια δομή Metall-Insulator-Semiconductor [17]

### 3.1.5 Ωμική Αγωγιμότητα

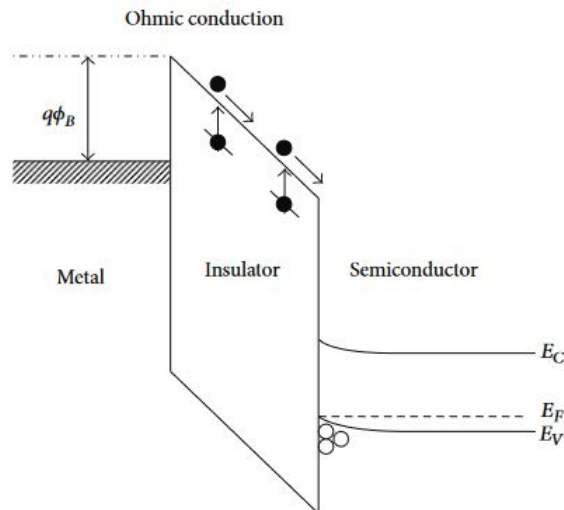
Άλλος ένας μηχανισμός είναι αυτός της ωμικής αγωγιμότητας κατά την οποία παρατηρείται κίνηση ηλεκτρονίων που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας και κίνηση οπών που βρίσκονται στη ζώνη σθένους. Σε αυτόν τον μηχανισμό μια γραμμική σχέση υφίσταται μεταξύ της πυκνότητας ρεύματος και του ηλεκτρικού πεδίου. Παρόλο που το ενεργειακό χάσμα των διηλεκτρικών είναι αρκετά μεγάλο εξ ορισμού, μπορεί να εμφανιστεί ένας μικρός αριθμός φορέων λόγω θερμικής διέγερσης. Αριθμός ο οποίος συνήθως είναι πολύ μικρός αλλά μη μηδενικός. Η σχέση η οποία περιγράφει την αγωγιμότητα είναι η παρακάτω





$$J = \sigma E = nq\mu E, \quad n = N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] \quad (65)$$

όπου  $\sigma$  η ηλεκτρική αγωγιμότητα,  $\nu$  ο αριθμός ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και  $\mu$  η κινητικότητα των φορέων. Εφόσον το ενεργειακό χάσμα του διηλεκτρικού είναι πολύ μεγάλο, μπορούμε ορθά να υποθέσουμε ότι η ενέργεια Fermi  $E_F$  είναι περιπού στη μέση του ενεργειακού χάσματος άρα και  $E_C - E_F \sim E_g/2$ . Σε αυτή τη περίπτωση η πυκνότητα ρεύματος είναι πολύ μικρή και μπορεί να παρατηρηθεί εφόσον δεν συνεισφέρουν και άλλοι ισχυρότεροι μηχανισμοί. Η ωμική αγωγιμότητα έχει επίσης παρατηρηθεί στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης (LRS) σε δομές μνήμης resistive switching.



Σχήμα 3.9: Γραφική απεικόνιση των ενεργειακών διαγραμμάτων του μηχανισμού ωμικής αγωγιμότητας σε μια δομή Metall-Insulator-Semiconductor [17]

### 3.1.6 Μηχανισμός Space-Charge Limited Conduction (SCLC)

Ο μηχανισμός για την αγωγιμότητα περιοχής φορτίων χώρου (SCLC) είναι παρόμοιος με την αγωγιμότητα μεταφοράς (transport) των ηλεκτρονίων σε διόδους κενού. Η θερμοϊονική κάθοδος μιας διόδου κενού μπορεί να εκπέμπει ηλεκτρόνια με μια κατανομή Maxwell αρχικών ταχυτήτων. Η κατανομή φορτίου που προκύπτει μπορεί να γραφτεί σύμφωνα με τις εξισώσεις Poisson ως



$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{\partial \rho(x)}{\partial \varepsilon_0} \quad (66)$$

Σε γενικές γραμμές, η αγωγιμότητα SCLC αποτελείται από τρία τμήματα, την ωμική περιοχή όπου η σχέση είναι γραμμική ( $I \propto V$ ), τη περιοχή που ακολουθεί τον νόμο Child και έχει παραβολική εξάρτηση ( $I \propto V^2$ ) και τη περιοχή απότομης αύξησης για υψηλά πεδία όπου η εξάρτηση είναι υπερβολική ( $\propto V^m$ )

Στη steady-state με τη συνθήκη  $v(x) = [sqV(x)/m]^{1/2}$ , η εξίσωση συνέχειας γίνεται

$$j_x = qn(x)v(x) \quad (67)$$

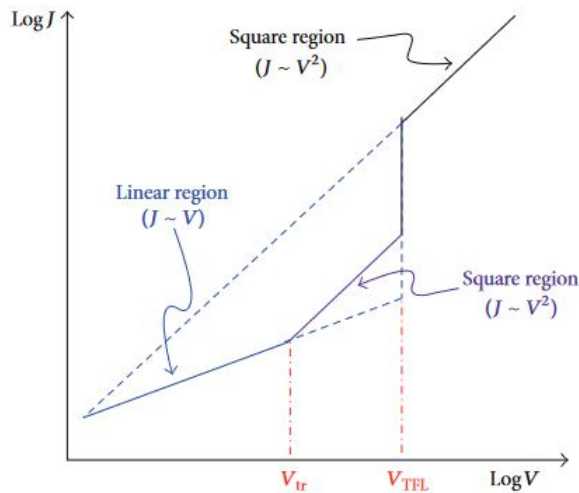
Στην περιοχή όπου το εξωτερικό πεδίο είναι ασθενές, ο μηχανισμός αγωγιμότητας κατά κύριο λόγο οφείλεται στη θερμική διέγερση ηλεκτρονίων στο διηλεκτρικό φιλμ. Όταν το πεδίο ξεπεράσει το τετράγωνο της αρχικής τάσης, στη συγκέντρωση των φορέων αρχίζουν να επικρατούν τα ηλεκτρόνια που εισάγονται από τα ηλεκτρόδια, με τη περιοχή αυτή να ονομάζεται και περιοχή άδειων-παγίδων (trap-unfilled SCLC). Πέρα από αυτή τη περιοχή, για μεγαλύτερα πεδία, έχουμε τη περιοχή όπου οι παγίδες είναι πλήρεις (Traps-Filled Limited SCLC) [17, 18]. Οι σχέσεις που περιγράφουν τις περιοχές αυτές είναι οι παρακάτω

$$J_{Ohm} = qn_0\mu\frac{V}{d} \quad (68)$$

$$J_{TFL} = \frac{9}{8}\mu\varepsilon\theta\frac{V^2}{d^3} \quad (69)$$

$$J_{Child} = \frac{9}{8}\mu\varepsilon\frac{V^2}{d^3} \quad (70)$$

όπου  $n_0$  η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων σε θερμική ισορροπία,  $V$  η τάση που εφαρμόζεται,  $d$  το πάχος του διηλεκτρικού,  $\varepsilon$  η διηλεκτρική σταθερά,  $\theta$  ο λόγος της πυκνότητας των ελεύθερων φορέων προς την ολική πυκνότητα και  $\mu$  η ευκινησία των φορέων.



Σχήμα 3.10: Μια τυπική χαρακτηριστική πυκνότητας ρεύματος - τάσης (I-V) για τον μηχανισμό SCLC. Η τάση μετάβασης είναι η  $V_{tr}$  και η τάση κατειλημμένων παγίδων είναι η  $V_{TFL}$ [17]

### 3.1.7 Ιοντική Αγωγιμότητα

Η ιοντική αγωγιμότητα, όπως λέει και το όνομα, οφείλεται στην μετακίνηση ιόντων υπο την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η κίνηση αυτή προκύπτει από τις κενές πλεγματικές θέσεις, τις ατέλειες που υπάρχουν στο διηλεκτρικό φιλμ. Με την επίδραση του εξωτερικού πεδίου, τα ιόντα αποκτούν επαρκή ενέργεια για να μεταπηδήσουν από τη μια πλεγματική ατέλεια στην άλλη δημιουργώντας έτσι ρεύμα λόγω μετακίνησης φορτισμένων φορέων. Η σχέση που περιγράφει αυτό το φαινόμενο είναι η παρακάτω

$$J = J_0 \exp \left[ - \left( \frac{q\Phi_B}{kT} - \frac{Eqd}{2kT} \right) \right] \quad (71)$$

Καθώς η μάζα των ιόντων είναι μεγάλη, ο μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας συνήθως δεν είναι σημαντικός για τις εφαρμογές των διηλεκτρικών φιλμ στη λειτουργία των CMOS.



## 4 Το Νιτρίδιο του πυριτίου

### 4.1 Οι ιδιότητες των νιτριδίων του πυριτίου

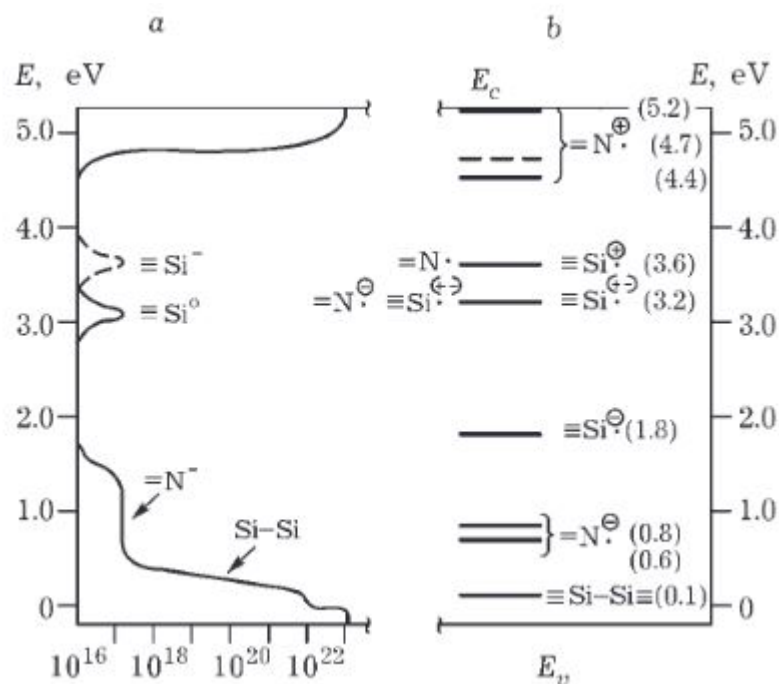
Οι διεργασίες κατασκευής (fabrication) των δειγμάτων RRAM που θα μελετηθούν πραγματοποιήθηκαν στο καθαρό χώρο του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Στο παρακάτω κεφάλαιο θα γίνει μια σύνοψη των ιδιοτήτων των δομών νιτριδίου του πυριτίου (*Silicon Nitride*) καθώς και των απαραίτητων τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή και το χαρακτηρισμό τους.

Παραδοσιακά για τις δομές MIM και MIS τα πιο δημοφιλή διηλεκτρικά στρώματα όσον αφορά τις μνήμες RRAM αποτελούσαν τα οξειδία, με κυριότερο το οξείδιο του πυριτίου  $SiO_2$ . Ιδιότητες όπως ο υψηλός λόγος αντίστασης της HRS ως προς την LRS, η υψηλή αντοχή όσον αφορά τους κύκλους εγγραφής και η γρήγορη αλλαγή των καταστάσεων αντίστασης (switching) αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα για τα οξειδία. Επίσης αρκετά δημοφιλή είναι και τα λεπτά φιλμ οξειδίου του τιτανίου  $TiO_2$ , όπου το 2008 για πρώτη φορά παρατηρήθηκαν πειραματικά νανοδομές που λειτουργούσαν ως memristors. Κατά την εφαρμογή τάσης παρατηρήθηκε η δημιουργία δυο περιοχών, μια στοιχειομετρική περιοχή  $TiO_2$  και μια μη-στοιχειομετρική  $TiO_{2-x}$  όπου είχαν συσσωρευτεί τα πλεγματικά κενά του οξυγόνου [19]. Ενδιαφέρον ωστόσο παρουσιάζουν και τα διάφορα νιτρίδια ως πιθανοί αντικαταστάτες των παραπάνω υλικών.

Το νιτρίδιο του πυριτίου αποτελεί ένα σημαντικό υλικό για τη κατασκευή ηλεκτρικών κυκλωμάτων ήδη από τη δεκαετία του 50. Μέσω της πολύ δημοφιλούς διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) η σύνθεση των νιτριδίων του πυριτίου από τα πρόδρομα αέρια αζώτου, σιλάνης ( $SiH_4$ ) και αμμωνίας ( $NH_3$ ) αποτέλεσε τη βάση των μη πτητικών δομών μνήμης [24]. Μελετώντας την ηλεκτρονιακή δομή τους, το πιο σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι το νιτρίδιο του πυριτίου παρουσιάζει ένα μέγιστο στη ζώνη σθένους εξαιτίας των ηλεκτρονίων του αζώτου χωρίς ζεύγος κάτι το οποίο είναι ασυνήθιστο για τα στοιχεία V του περιοδικού πίνακα. Το γεγονός αυτό υποδυναμίζει έναν πιο ομοιοπολικό χαρακτήρα στους δεσμούς που δημιουργούνται και έτσι ποιοτικά διαφορετικές ιδιότητες αγωγιμότητας,

πιο συγκεκριμένα παρουσιάζεται καλύτερη αντίσταση στη διάχυση ατελειών σε σχέση με το διοξείδιο του πυριτίου [24].

Το νιτρίδιο του πυριτίου εμφανίζεται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές ίδιας στοιχειομετρίας, τις αρχικές μορφές  $\alpha$  και  $\beta$ , τη μορφή  $\gamma$  που ανακαλύφθηκε λίγο αργότερα καθώς και το άμορφο νιτρίδιο του πυριτίου ( $a - SiN_x$ ) όπου ο λόγος μεταξύ πυριτίου και αζώτου παρατηρείται ως ( $0 < x < 1.33$ ) [20]. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του άμορφου  $a - Si_3N_4$  καθορίζονται κυρίως από τις "βαθιές" παγίδες, αυτές που οφείλονται δηλαδή για τη παγίδευση ηλεκτρονίων και οπών, καθώς και από τις "επιφανειακές" παγίδες που συνεισφέρουν κυρίως στη μεταφορά του φορτίου που έχει παγιδευτεί στις βαθιές παγίδες [21].



Σχήμα 4.1: Το ενεργειακό διάγραμμα της πυκνότητας καταστάσεων και της θέσης των ενεργειακών επιπέδων των ατελειών στο άμορφο  $a - Si_3N_4$  [21]

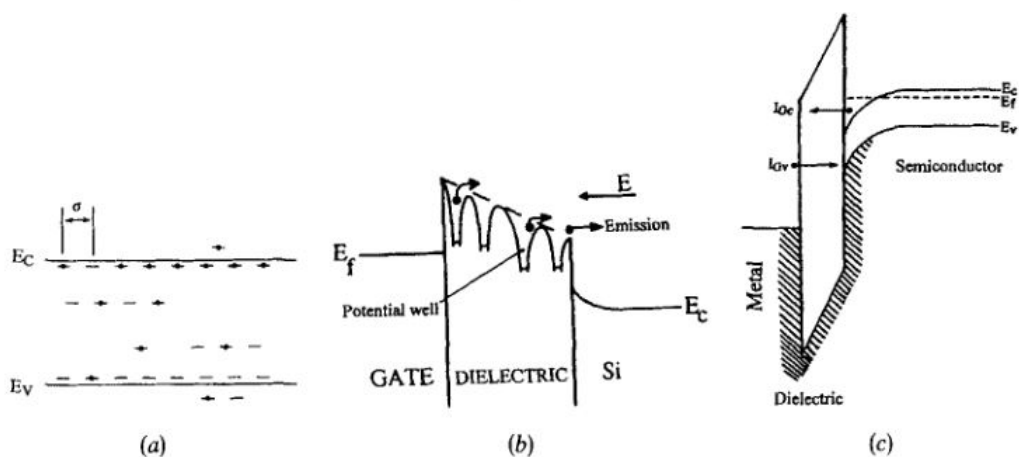
Ενδιαφέρον συγκεντρώνει επίσης η παρεμφερής επιλογή του οξυνιτριδίου του πυριτίου (silicon oxyntride -  $SiO_xN_y$ ) καθώς παρατηρήθηκε ότι σε δομές MNOS η μεταφορά φορτίου εμποδίζεται περισσότερο [22]. Ο βασικός τρόπος με τον οποίο εναποτίθενται ένα φιλμ οξυνιτριδίου είναι με τη διεργασία LP CVD και τη κατάλληλη ρύθμιση του λόγου των πρό-



δρομων αερίων. Ο λόγος οξυγόνου και αζώτου που συνήθως συναντάμε στη βιβλιογραφία είναι  $O/N = 0.35$  με τα κύρια πρόδρομα αέρια τα  $NH_3$ ,  $N_2O$  και  $SiH_2Cl_2$  σε θερμοκρασίες  $820^\circ C$  όπως και με το νιτρίδιο του πυριτίου  $Si_3N_4$  [22].

#### 4.1.1 Αγωγιμότητα

Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας που αναφέρθηκαν εκτενώς στα προηγούμενα κεφάλαια εμφανίζονται και στα λεπτά φιλμ νιτριδίου του πυριτίου  $SiN_x$  καθώς και στα οξυνιτρίδια του πυριτίου  $SiO_xN_y$ . Πιο συγκεκριμένα, οι μηχανισμοί που εμφανίζονται είναι η ωμική αγωγιμότητα, η αγωγιμότητα Poole - Frenkel και η αγωγιμότητα Fowler - Nordheim [25]. Η ωμική αγωγιμότητα κυριαρχεί για μικρά ηλεκτρικά πεδία, όπου οι φορείς απελευθερώνονται λόγω θερμικής εκπομπής από τις παγίδες και δημιουργούν ρεύμα. Ο μηχανισμός Poole - Frenkel εμφανίζεται για μεγαλύτερα πεδία συνήθως με τους φορείς να αποκτούν ενέργεια λόγω του εξωτερικού πεδίου και να απεγκλωβίζονται από τις παγίδες. Ο μηχανισμός Fowler - Nordheim εμφανίζεται ως συνώνυμος με τη καλή ποιότητα του διηλεκτρικού φιλμ, δηλαδή πολύ κοντά στη στοιχειομετρία με τη πυκνότητα των παγίδων να είναι χαμηλή και το ρεύμα που δημιουργείται να εξαρτάται στο φαινόμενο σήραγγος μέσα από το τριγωνικό δυναμικό που συναντάνε οι φορείς εντός του διηλεκτρικού.



Σχήμα 4.2: Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας του νιτριδίου του πυριτίου (a) Η ωμική αγωγιμότητα (b) Ο μηχανισμός Poole - Frenkel (c) Ο μηχανισμός Fowler - Nordheim [25]

Όπως παρατηρείται και από πειραματικά δεδομένα, τα δείγματα οξυνιτρίδιου έχουν ει-



δική αντίσταση της τάξης των  $\rho = 3.15 \times 10^{16} \Omega cm$ , τα δείγματα εμπλουτισμένα με πυρίτιο έχουν  $\rho = 1.38 \times 10^{14} \Omega cm$  και τα στοιχειομετρικά δείγματα έχουν  $\rho = 1.42 \times 10^{15} \Omega cm$ . Το συμπέρασμα που προκύπτει επομένως είναι ότι υπάρχουν διαφορετικά επίπεδα ειδικής αντίστασης, άρα και αγωγιμότητας, καθώς απο τα Si-rich δείγματα μέχρι τα στοιχειομετρικά φιλμ η ειδική αντίσταση αυξάνεται πάνω απο δυο τάξεις μεγέθους [25].

Τα χαρακτηριστικά της αγωγιμότητας που παρατηρούνται στις τρεις διαφορετικές μορφές φιλμ μπορούν να εξηγηθούν με βάση τους δεσμούς μεταξύ των συστατικών που απαρτίζουν τα νιτρίδια και τα οξυνιτρίδια, δηλαδή των Si, N και O. Το πυρίτιο έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα και επομένως λόγω του υβριδισμού  $sp^3$  δημιουργεί μια τετραεδρική δομή. Στο στοιχειομετρικό νιτρίδιο του πυριτίου  $Si_3N_4$ , τέσσερα άτομα αζώτου N έρχονται και δημιουργούν δεσμό σε αυτές τις κενές θέσεις δημιουργώντας έτσι μια πολυ στιβαρή δομή. Σε αυτή τη περίπτωση επίσης το άζωτο έχει υβριδισμό  $sp^2$  και δημιουργεί τρεις δεσμούς με γειτονικά άτομα πυριτίου Si σε επίπεδη γεωμετρία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ένα ηλεκτρόνιο που μένει μόνο να δημιουργεί ένα τροχιακό το οποίο είναι κάθετο στην επίπεδη δομή. Δημιουργείται συνεπώς έτσι μια τριγωνική δομή η οποία είναι επίσης πολύ στιβαρή. Υπο κανονικές συνθήκες κάθε άτομο Si θέλει να δημιουργήσει δεσμό με τέσσερα άτομα N, ωστόσο σε άμορφες δομές αυτό δεν συμβαίνει απαραίτητα και έτσι πολλοί δεσμοί μένουν κενοί. Αντίστοιχα, υπο κανονικές συνθήκες κάθε άτομο N θέλει να δημιουργήσει δεσμό με τρία άτομα Si, κάτι το οποίο δεν επιτυγχάνεται σε άμορφες δομές.

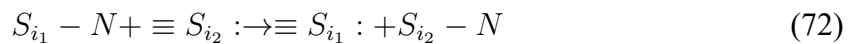
Η περίπτωση όπου υπάρχει και οξυγόνο O στη σύνθεση του νιτριδίου του πυριτίου είναι λίγο διαφορετική. Το οξυγόνο χρειάζεται μόνο δυο δεσμούς για να ολοκληρώσει την εξωτερική του στοιβάδα και επομένως να είναι στη πιο ευσταθή κατάσταση του. Επομένως οι δεσμοί μεταξύ Si - O είναι εν γένη πιο εύκολοι καθώς η γεωμετρία που δημιουργείται είναι πιο ευέλικτη.

Στη περίπτωση όπου το δείγμα έχει εμπλουτιστεί με επιπλέον πυρίτιο παρατηρείται η δημιουργία δεσμών Si - Si καθώς έτσι μεγιστοποιείται η ευστάθεια. Η αύξηση στη περιεκτικότητα του πυριτίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση ασυμπλήρωτων δεσμών Si, των παρα-



μορφωμένων δεσμών καθώς και τη μείωση των ασυμπλήρωτων δεσμών N. Εφόσον μόνο οι ατέλειες που προέρχονται από ασυμπλήρωτους δεσμούς Si συμβάλλουν στην αγωγιμότητα τότε η αύξηση του Si στο νιτρίδιο του πυριτίου έχει ως συνέπεια την αύξηση των παγίδων και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. [25]

Είναι επομένως σαφές ότι οι ελεύθεροι δεσμοί των ατόμων πυριτίου είναι οι βασικές παγίδες οι οποίες συνεισφέρουν στις ηλεκτρικές ιδιότητες του άμορφου  $SiN_x$ . Αυτό που προκύπτει είναι ότι αυτός ο ελεύθερος δεσμός Si που αναφέρθηκε προηγουμένως έχει μια ουδέτερη "βαθιά" ενεργειακή ζώνη εντός του ενεργειακού χάσματος του άμορφου πυριτίου του νιτριδίου. Η ενεργειακή αυτή κατάσταση είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο το οποίο μπορεί να μεταβεί σε άλλες καταστάσεις ή μπορεί να λειτουργήσει ως παγίδα για άλλο ηλεκτρόνιο. Όταν οι ενεργειακές καταστάσεις πολλών τέτοιων δεσμών συγκεντρώνονται ως αλυσίδα ή δίκτυο τότε δημιουργείται μια ενεργειακή ζώνη εντός του χάσματος, η οποία συνεισφέρει σημαντικά στην αγωγιμότητα. Ωστόσο ο ακριβής μηχανισμός δημιουργίας μιας τέτοιας ζώνης, η οποία αναφέρεται και συχνά ως αγωγίμος δίαυλος (filament), δεν είναι πλήρως γνωστός. Σημαντικό ρόλο στη δημιουργία του αγωγίμου διαύλου σίγουρα έχει η διάχυση ιόντων αζώτου καθώς με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου τα δεσμευμένα άζωτα ολισθαίνουν στους εγγύτερους ελεύθερους δεσμούς πυριτίου [26]. Η διαδικασία αυτή εκφράζεται ως



όπου  $S_{i_1} - N(S_{i_2} - N)$  και  $\equiv S_{i_2} : (\equiv S_{i_1} :)$  είναι τα δεσμευμένα άζωτα και οι ελεύθεροι δεσμοί πυριτίου αντίστοιχα. [26]

Επομένως ως αποτέλεσμα της εφαρμογής τάσης στον έναν ακροδέκτη, τα ιόντα του αζώτου κινούνται προς αυτόν ενώ οι ελεύθεροι δεσμοί πυριτίου κινούνται προς τον άλλο ακροδέκτη, καθορίζοντας έτσι και το σχήμα του αγωγίμου διαύλου.



## 4.2 Λιθογραφία - Lithography

Βασική διαδικασία για την ανάπτυξη νανοδομών αποτελεί η τεχνική της λιθογραφίας. Ως λιθογραφία ονομάζουμε τη διαδικασία όπου με τη χρήση φωτός μπορούμε να σχηματίσουμε επιθυμητά μοτίβα απάνω στην επιφάνεια των wafers πυριτίου. Αρχικά τοποθετούμε απάνω στο δείγμα μια πολυμερική ένωση (ρητίνη) η οποία έχει την ιδιότητα να αντιδρά όταν πέσει φως απάνω της. Λόγω αυτής της ιδιότητας την ονομάζουμε φωτοευαίσθητη (photoresist). Με τη χρήση μάσκας, η οποία αποτρέπει τη διέλευση του φωτός, μπορούμε να φτιάξουμε τα μοτίβα τα οποία επιθυμούμε να εμφανιστούν επάνω στο δισκίδιο. Στη περίπτωση της οπτικής λιθογραφίας, το δισκίδιο φωτοβολείται με υπεριώδη συνήθως ακτινοβολία με τη μάσκα να παρεμβάλλεται ανάμεσα στη πηγή φωτός και το δισκίδιο πυριτίου. Η έκθεση της ρητίνης σε φως προκαλεί φωτοχημικές αντιδράσεις οι οποίες αλλάζουν τη χημεία της. Υπάρχουν δυο είδη ρητίνης, η θετική και η αρνητική. Στη περίπτωση όπου χρησιμοποιούμε θετική ρητίνη, η έκθεση της σε φως τη κάνει διαλυτή και με τη χρήση ειδικού διαλύτη μπορούμε να την απομακρύνουμε από το δείγμα. Σε συνδιασμό με τη χρήση της μάσκας, μπορούμε να κατασκευάσουμε έτσι συγκεκριμένα σχέδια με μεγάλη ακρίβεια, επιτρέποντας μας έτσι να προχωρήσουμε στις επόμενες επιθυμητές διεργασίες όπως η εγχάραξη ή η εναπόθεση. [27]

## 4.3 Εγχάραξη - Etching

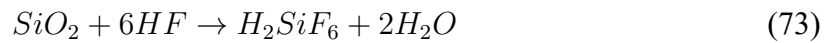
Η εγχάραξη είναι μια επίσης πολύ σημαντική διεργασία για τη κατασκευή νανοδομών καθώς είναι αυτή κατά την οποία αφαιρείται υλικό από κάποιο δισκίδιο. Η εγχάραξη διακρίνεται σε δυο υποκατηγορίες, τη ξηρή και την υγρή εγχάραξη. Κατά την υγρή εγχάραξη χρησιμοποιείται κάποιο υγρό διάλυμα το οποίο αντιδρά με το υλικό που θέλουμε να απομακρύνουμε. Στην ξηρή εγχάραξη και στην εγχάραξη υποβοηθούμενη με πλάσμα αντιθέτως χρησιμοποιούμε αέρια αντιδραστήρια προκειμένου να αφαιρέσουμε το υλικό που επιθυμούμε. Εφόσον γίνει η αντίδραση, η απομάκρυνση των προϊόντων είναι εύκολη. [27]

Η συνιθέστερη ουσία που χρησιμοποιείται για την υγρή εγχάραξη του διοξειδίου του πυριτίου  $SiO_2$  είναι το υδροφθορικό οξύ  $HF$  σε υδατικό διάλυμα, συνήθως σε αναλογία





10:1 και 100:1. Η αντίδραση που συμβαίνει είναι



Το προϊόν της αντίδρασης  $H_2SiF_6$  απομακρυνεται εύκολα από το δείγμα καθώς είναι υδατοδιαλυτό. Το υδροφθορικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και για την εγχάραξη του νιτριδίου του πυριτίου με βάση τη παρακάτω αντίδραση



Η εγχάραξη με HF πραγματοποιείται σε πλαστικά δοχεία καθώς τα γυάλινα δοχεία, αποτελούμενα εν μέρη και από διοξείδιο του πυριτίου, αντιδρούν με το HF και καταστρέφονται.

#### 4.4 Εναπόθεση - Deposition

Η ανάπτυξη του νιτριδίου του πυριτίου μπορεί γενικά να γίνει με τους εξής τρόπους, (1) τη σύνθεση στερεής φάσης (solid phase synthesis) και (2) τη σύνθεση υγρής φάσης (liquid phase synthesis) για ογκώδη υλικά (3) τη σύνθεση αέριας φάσης για λεπτά και πολύ λεπτά φιλμ, η οποία μας ενδιαφέρει και περισσότερο στη παρούσα εργασία [20]. Η εναπόθεση λεπτών φιλμ πραγματοποιείται κυρίως με την χημική εναπόθεση ατμών (*Chemical Vapor Deposition*) η οποία είναι μια βιομηχανική τεχνική υψηλής απόδοσης και ποιότητας. Το υπόστρωμα στο οποίο γίνεται η εναπόθεση βρίσκεται σε κενό χώρο και υπο τη παρουσία πρόδρομων μορίων τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους προκαλώντας έτσι τη δημιουργία των επιθυμητών στρωμάτων. Με τη βοήθεια μιας ροής αερίου απομακρύνονται τα πιθανά υποπροϊόντα κατόπιν της αντίδρασης για να διατηρηθεί η καθαρότητα της δομής. Η τεχνική CVD έχει αρκετές υποκατηγορίες τεχνικών οι οποίες παρέχουν διαφορετικά πλεονηκρήματα και μειονεκτήματα κατά την αξιοποίηση τους και εφαρμόζονται ανάλογα τις απαιτήσεις και τους πόρους που διατίθενται για τις εφαρμογές που προορίζονται. Οι κυριότερες εξ αυτών είναι η μέθοδος χημικής εναπόθεσης ατμών υπο χαμηλή πίεση (Low Pressure CVD), η χημική

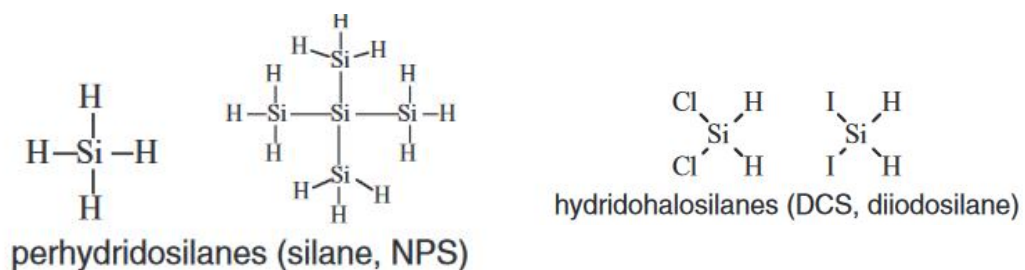




εναπόθεση σε ατμοσφαιρική πίεση (Atmospherical Pressure CVD) και η χημική εναπόθεση υποβοηθούμενη με πλάσμα (Plasma Enhanced CVD). Επίσης πολύ σημαντικές είναι οι τεχνικές της εναπόθεσης ατομικής στρώσης (Atomic Layer Deposition - ALD) καθώς και η τεχνική φυσικής εναπόθεσης (PVD).

#### 4.4.1 Εναπόθεση χαμηλής πίεσης (LPCVD) και εναπόθεση υποβοηθούμενη με πλάσμα (PECVD)

Η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης υπο χαμηλή πίεση LPCVD βασίζεται κυρίως στο ότι η χημική αντίδραση υποβοηθείται από τη θερμότητα, η οποία στην ουσία ενεργοποιεί τη χημική αντίδραση και δημιουργεί το λεπτό φιλμ επάνω στο υπόστρωμα. Η χαμηλή πίεση έχει ως στόχο την αποφυγή τυχών δευτερογενών αντιδράσεων μεταξύ των υποπροϊόντων αλλά και για να επιτευχθεί η πιο ομοιόμορφη εναπόθεση του λεπτού φιλμ. Όπως αναφέρθηκε ήδη, η σιλάνη ( $SiH_4$ ) και η αμμωνία ( $NH_3$ ) είναι τα κυριότερα πρόδρομα αέρια για τη παροχή πυριτίου και αζώτου αντίστοιχα. Το πλεονέκτημα της LPCVD είναι η μειωμένη ενσωμάτωση ανεπιθύμητων υδρογόνων και η πιο ομοιόμορφη εναπόθεση ακόμα και σε περίπλοκες τοπογραφικά δομές αλλά απαιτεί αυξημένες θερμοκρασίες (400-900 °C) για τη διαδικασία της αντίδρασης, περιορίζοντας έτσι τα υλικά που μπορούν να εναποτεθούν καθώς και τα υποστρώματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Συγκεκριμένα για το άζωτο και το σιλάνιο, η ενέργεια διάσπασης του δεσμού  $N_2$  και  $SiH_4$  αντίστοιχα είναι πολύ υψηλή και επομένως απαιτείται μεγάλη θερμική ενέργεια.

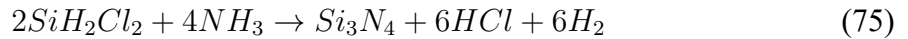


Σχήμα 4.3: Το μόριο της σιλάνης  $SiH_4$  και το μόριο του διχλωροσιλάνιου  $SiCl_2H_2$  [20]

Η ποιά αξιοσημείωτη έρευνα γύρω από τις αντιδράσεις LPCVD είναι αυτή της διχλωρο-



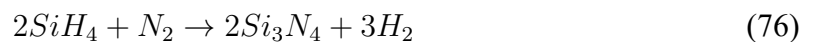
σιλάνης ( $SiH_2Cl_2$ ) και αμμωνίας ( $NH_3$ ) η οποία απαιτεί την απαγορευτικά υψηλή θερμοκρασία  $750\text{ }^\circ C$  για το υπόστρωμα. Η αντίδραση είναι η παρακάτω



Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, το νιτρίδιο του πυριτίου σχηματίστηκε πάνω σε υποστρώματα πυριτίου και διοξειδίου του πυριτίου με χρήση αμμωνίας και διχλωροσιλανίου υπο θερμοκρασία  $810\text{ }^\circ C$ .

Με τη μέθοδο υποβοηθούμενης εναπόθεσης με πλάσμα PE CVD το παραγόμενο νιτρίδιο του πυριτίου ποτέ δεν είναι στοιχειομετρικό και είναι πλούσιο σε υδρογόνο σε συγκεντρώσεις  $20 - 30\%$  [23], σε αντίθεση με τη μέθοδο LPCVD όπου η συγκέντρωση του υδρογόνου είναι μόνο  $2 - 10\%$  [22, 23]. Η εναπόθεση PE CVD οδηγεί σε αρκετά πυκνότερα φιλμ ( $20\%$ ) και με πιο λεία επιφάνεια, σε θερμοκρασίες αντίδρασης στα  $150\text{ }^\circ C$  [20]. Η εναπόθεση PECVD πραγματοποιείται συνήθως υπο πίεση μερικών millitorr έως και μερικών torr με την απαιτούμενη ενέργεια να δίνεται συνήθως απο το πλάσμα και όχι απο τη θερμοκρασία.

Η εναπόθεση υμενίων νιτρίδιου του πυριτίου με την μέθοδο PECVD είναι πιο γρήγορη απο τη μέθοδο LPCVD κάτι το οποίο μας επιτρέπει να κατασκευάζουμε παχύτερα στρώματα πιο εύκολα. Η αντίδραση η οποία πραγματοποιείται ως εξής



Ο εμπειρικός κανόνας γύρω απο την PECVD είναι ότι ο λόγος των πρόδρομων αερίων  $R = NH_3/SiH_4$  δείχνει κατά πόσο τα φιλμ που δημιουργούνται είναι πλούσια σε πυρίτιο ή σε άζωτο. Στη περίπτωση που  $R < 1$  ( $Si/N > 1,1$ ) τότε στο φιλμ υπερισχύει το πυρίτιο αλλιώς για  $R > 1$  ( $N/Si > 1,4$ ) υπερισχύει το άζωτο. Το στοιχειομετρικό νιτρίδιο του πυριτίου έχει λόγο  $N/Si = 1.33$  [20, 21]. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι για χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος το φιλμ που εναποτίθεται τείνει να είναι άμορφο νιτρίδιο του πυριτίου  $a - SiN_xH$  το οποίο στη συνέχεια χρειάζεται ανόπτηση (Annealing) προκειμένου





να απομακρυνθεί το ανεπιθύμητο υδρογόνο και να αποκτήσει κρυσταλλική δομή το νιτρίδιο του πυριτίου. Σε περίπτωση που οι θερμοκρασία είναι υψηλότερη στο υπόστρωμα κατά τη PECVD, παρατηρήθηκε ότι το νιτρίδιο του πυριτίου που προκύπτει είναι φιλμ  $c - SiN_x$  με χαμηλότερη συγκέντρωση υδρογόνου [20].

## 4.5 Κατάρρευση διηλεκτρικού - Dielectric Breakdown

Η κατάρρευση διηλεκτρικού (DB) ενός λεπτού μονωτικού φιλμ σηματοδοτεί τη δημιουργία αγώγιμου νήματος (Conductive Filament - CF) το οποίο εν τέλη υπερβαίνει τις μονωτικές ιδιότητες αυτού του φιλμ. Στις εφαρμογές CMOS η κατάρρευση διηλεκτρικού είναι ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο το οποίο μπορεί να καταστρέψει τα ηλεκτρικά κυκλώματα στα οποία συμβαίνει και επομένως έχει μελετηθεί στα πλαίσια της ανθεκτικότητας των CMOS. Στη παρούσα διπλωματική η έρευνα επικεντρώνεται στο φαινόμενο κατάρρευσης σε δομές MIS οι οποίες εμφανίζουν ιδιότητες resistive switching. Οι περισσότερες δομές ReRAM έχουν ως αρχή λειτουργίας της δημιουργία και καταστροφή αγώγιμου δίαυλου ο οποίος οφείλεται για την αλλαγή της μακροσκοπικής ηλεκτρικής αντίστασης που εμφανίζει η δομή. Γνωρίζουμε ότι η κατάρρευση διηλεκτρικού σχετίζεται με την δημιουργία αγώγιμου νήματος κατά τον ηλεκτροσχηματισμό (electroforming), που επίσης συχνά σχετίζεται και με το φαινόμενο ήπιας κατάρρευσης (Soft BD) το οποίο είναι αναστρέψιμο. Επίσης έχει προταθεί πως η διαδικασία SET και στη συνέχεια η διατήρηση της κατάστασης υψηλής αντίστασης HRS σχετίζεται με την DB. Η περιοχή στην οποία λαμβάνει χώρα η BD και η δημιουργία πολλαπλών αγώγιμων διαύλων μπορεί επίσης να επηρεάσει πολλές ιδιότητες των ReRAM όπως η αντοχή και η μεταβλητότητα [14]. Επομένως είναι εμφανής η ανάγκη για τη καλύτερη κατανόηση των φαινομένων κατάρρευσης προκειμένου να εξηγηθεί καλύτερα ο μηχανισμός με τον οποίο δημιουργούνται τα αγώγιμα νήματα σε δομές ReRAM.

Πριν συμβεί η κατάρρευση διηλεκτρικού, η αγωγιμότητα εντός του διηλεκτρικού στρώματος είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη στο χώρο και κυριαρχείται είτε από φαινόμενα tunneling injection, όπως συμβαίνει στα λεπτά φιλμ  $SiO_2$ , είτε από μηχανισμούς που σχετίζονται με τη







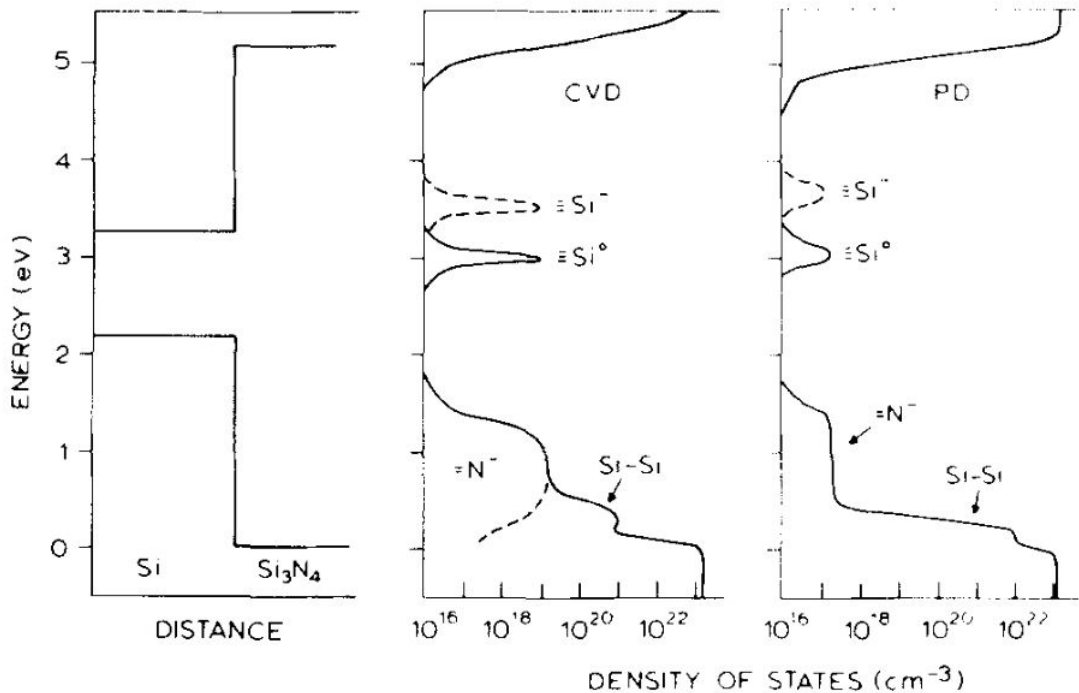
μετακίνηση παγίδων όπως η αγωγιμότητα Poole - Frenkel. Μετά τη κατάρρευση, η αγωγιμότητα είναι ιδιαίτερα τοπική ως προς τη περιοχή που συμβαίνει καθώς έχουμε το σχηματισμό του αγώγιμου διαύλου. Στη περίπτωση των δομών MOS όπου η DB είναι ανεπιθύμητη και είναι ανεκτό να συμβαίνει πάρα πολύ σπάνια, το τεστάρισμα των δομών αυτών απαιτεί πολύ υψηλά επίπεδα στρες τάσης και θερμότητας προκειμένου να υπάρξει κατάρρευση ύστερα από αρκετό χρόνο. Στη περίπτωση των ReRAM εφαρμογών, η κατάρρευση θα πρέπει να συμβαίνει σε λογικά χρονικά πλαίσια για τη λειτουργία των devices.

Όσον αφορά το νιτρίδιο του πυριτίου που θα μελετηθεί ως προς τις ηλεκτρικές του ιδιότητες μια πρώτη αναφορά σχετικά με την ηλεκτρονική του δομή έχει παρουσιαστεί ήδη, ωστόσο αξίζει να αναφερθούν κάποιες παραπάνω πληροφορίες γύρω από τη δημιουργία ατελειών στο κρυσταλλικό του πλέγμα. Έχει βρεθεί πως οι ιδιότητες του νιτριδίου του πυριτίου το οποίο κατασκευάζεται με PD ή CVD βρίσκονται στο ενδιάμεσο των  $a - Si$  και  $a - SiO_2$ . Το οπτικό χάσμα του νιτριδίου είναι στη μέση των  $a - Si$  και  $a - SiO_2$  και η κρυσταλλική του δομή είναι άμορφη περίπου όπως του  $a - Si$  αλλά όχι ένα πραγματικό γυαλί όπως το  $a - SiO_2$ . Επίσης και τα δύο φιλμ, είτε ανεπτυγμένα με PD είτε με CVD, εμπεριέχουν υδρογόνο το οποίο έχει αναμειχθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα δημιουργώντας χημικούς δεσμούς [24]. Οι τιμές της συγκέντρωσης των δεσμών για εναπόθεση CVD είναι πολύ χαμηλές, με τυπικές τιμές 0.5% δεσμών  $\equiv Si - H$ , 7% δεσμών  $= N - H$  και περίπου  $10^{19} cm^{-3}$  ελεύθερους δεσμούς, με σύσταση πολύ πιο κοντά στη στοιχειομετρική σε σχέση με την εναπόθεση PD [37]. Το υδρογόνο παρατηρείται ότι προσδένεται στους ελεύθερους δεσμούς (dangling bonds) και αφαιρεί τις καταστάσεις παγίδευσης στο άμορφο πυρίτιο.

Ενδιαφέρον επομένως εμφανίζει η μελέτη σχετικά με την επιρροή των ατελειών στη πυκνότητα των ενεργειακών (DOS) του νιτριδίου του πυριτίου. Στις προγενέστερες μελέτες συνήθως λαμβάνονται υπόψιν τέσσερις διαφορετικές ατέλειες,  $\equiv Si - Si \equiv$ ,  $= N - H$ ,  $\equiv Si - H$  και  $\equiv Si - O - Si \equiv$ . Επειδή το ενεργειακό χάσμα του  $Si_3N_4$  είναι στη μέση των  $SiO_2$  και  $Si$ , αρχικά τα μέρη οξυγόνου δεν προβλεπόταν να συνεισφέρουν στις ενεργειακές παγίδες σε αντίθεση με τα μέρη  $\equiv Si - Si \equiv$  όπου παράγουν καταστάσεις παγίδευσης λόγω



των επιπέδων  $\sigma$  και της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας του δεσμού  $Si - N$ . Με βάση αυτή και αντίστοιχες προβλέψεις σχετικά με την ενέργεια των δεσμών μπορούμε να κατασκευάσουμε τα διαγράμματα πυκνότητας των καταστάσεων λαμβάνοντας υπόψιν τα αντίστοιχα μοντέλα tight binding για πιο γνωστές κρυσταλλικές δομές όπως το GaSe.



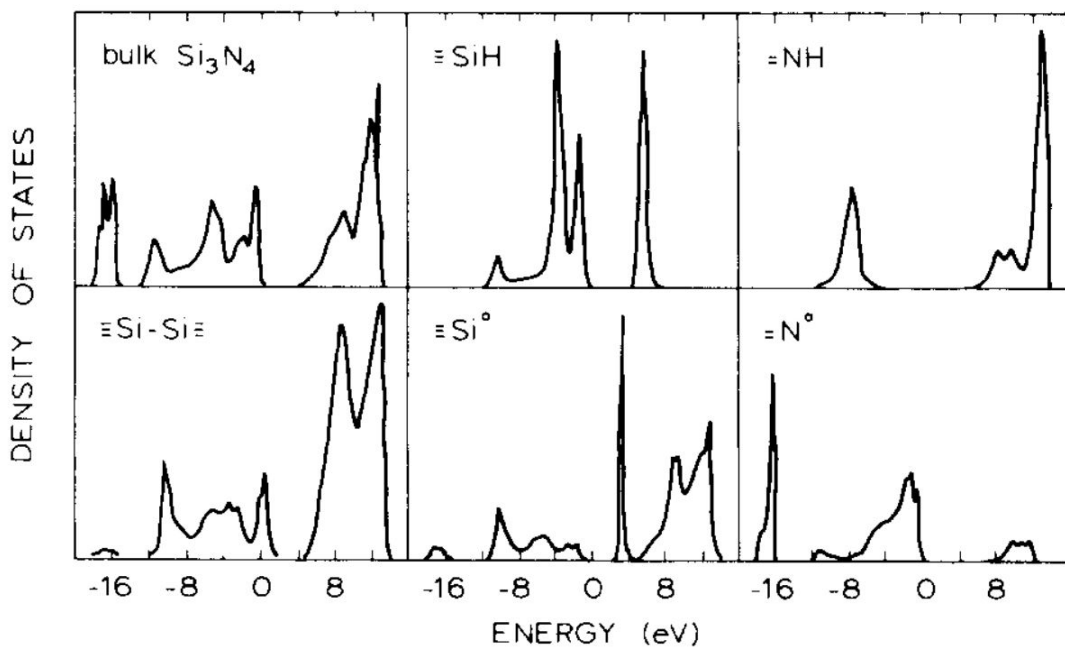
Σχήμα 4.4: Η πυκνότητα των ενεργειακών ζωνών για φιλμ νιτριδίου του πυριτίου (a) Με εναπόθεση CVD (b) Με εναπόθεση PD

Η τοπική ηλεκτρονική δομή των κύριων ατελειών μπορεί να υπολογιστεί μέσω της μεθόδου tight binding προκειμένου να κατασκευαστεί στη συνέχεια το παραπάνω διάγραμμα. Το  $=NH$  κέντρο δεν συνεισφέρει κάποια κατάσταση παγίδευσης. Το ουδέτερο κέντρο  $=N^0$  παράγει ένα αυξημένο peak στο μέγιστο της ζώνης σθένους. Το φορτίο στο κέντρο  $=N^-$  δεσμεύει μια κατάσταση πάνω από τη ζώνη σθένους. Το πυρίτιο χρησιμοποιεί τα τέσσερα υβριδικά του τροχιακά  $sp^3$  προκειμένου να δημιουργεί δεσμούς τόσο στο bulk Si όσο και στο  $Si_3N_4$ , ωστόσο σε μια δομή Si που περιέχει και τα δυο θα πρέπει να αποδοθεί μια σχετικά υψηλότερη ενέργεια για το δεσμό  $Si - N$  προκειμένου να περιγραφεί σωστά η ασυνέχεια της ζώνης αγωγιμότητας σε διεπιφάνειες Si με  $Si_3N_4$ . Αντίστοιχη αντιμετώπιση θα λάβουν οι δεσμοί  $Si - Si$  και  $Si - H$  όπως και οι ελεύθεροι δεσμοί του πυριτίου. Τα κέντρα  $\equiv Si^0$





δίνουν καταστάσεις παγίδευσης ενέργειας  $3.1\text{eV}$  οι οποίες είναι κατά 80% τοπικές. Το δεσμικό τροχιακό  $\sigma$  του δεσμού  $Si - Si$  βρίσκεται εντός του χάσματος ενώ το αντιδεσμικό  $\sigma^*$  βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας. Τόσο τα δεσμικά όσο και τα αντιδεσμικά τροχιακά των δεσμών  $Si - H$  βρίσκονται εκτός του χάσματος και επομένως το υδρογόνο λειτουργεί ως passivant για τους ελεύθερους δεσμούς [37]. Τα παραπάνω δεδομένα παρουσιάζονται στο επόμενο γράφημα



Σχήμα 4.5: Οι τοπικές πυκνότητες των ενεργειακών ζωνών για (a) bulk  $Si_3N_4$  (b) το H στο κέντρο  $\equiv SiH$  (c) το H στο κέντρο  $=NH$  (d) τα κέντρα  $Si - Si$  (e) τα κέντρα  $=Si$  (f) τα κέντρα  $=N^0$

Επομένως με βάση τις διαφορετικές συγκεντρώσεις ατελειών και τις διαφορετικές συνθέσεις των συστατικών των νιτριδίων ανάλογα την εναπόθεση PD ή CVD μπορούμε να έχουμε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα κατασκευάζοντας το διάγραμμα DOS (4.4). Με βάση αυτή την ανάλυση και τις διάφορες πειραματικές μελέτες η προβλεπόμενη αγωγιμότητα την οποία αναμένουμε για τα φιλμ νιτριδίου του πυριτίου εναπόθεσης CVD είναι η Poole - Frenkel η οποία στηρίζεται στην ύπαρξη των ελεύθερων δεσμών, την οποία όμως θα εξετάσουμε στο επόμενο σκέλος. Οι υπολογισμοί [36] δείχνουν πως υπάρχει σχέση μεταξύ πυκνότη-

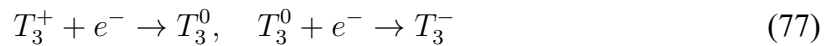




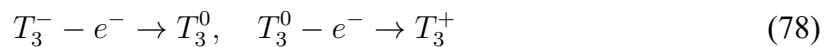
τας υδρογόνου και πυκνότητας παγιδευμένου φορτίου η οποία είναι σημαντική ως προς την αγωγιμότητα και αξίζει να διερευνηθεί.

Στο άμορφο πυρίτιο οι ελεύθεροι δεσμοί είναι θετικά ή αρνητικά ιονισμένοι ανάλογα με τη θέση της στάθμης Fermi. Τις συμβολίζουμε ως  $T_3^+$  και  $T_3^-$  αντίστοιχα. Αντίστοιχη συμπεριφορά αναμένουμε και για το CVD νιτρίδιο του πυριτίου όπου με άλλα λόγια οι ελεύθεροι δεσμοί εκεί έχουν καταστάσεις  $T_3^+$ ,  $T_3^0$  και  $T_3^-$  και επομένως η τάση flatband μετατοπίζεται ανάλογα με τις φορτισμένες καταστάσεις των παγίδων.

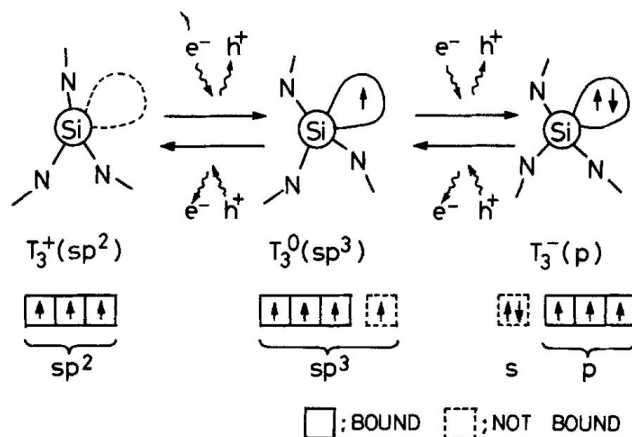
Όταν οι παγίδες αιχμαλωτίζουν κάποιο ηλεκτρόνιο, οι φορτισμένες καταστάσεις τους αλλάζουν ως



ενώ όταν εκπέμπουν ηλεκτρόνια γίνονται



Στη περίπτωση όπου οι καταστάσεις παγίδευσης αιχμαλωτίζουν ηλεκτρόνια από ή εκπέμπουν προς τη ζώνη σθένους, είναι ισοδύναμο την εκπομπή ή τη παγίδευση οπών αντίστοιχα. Η διαδικασία αυτή φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα



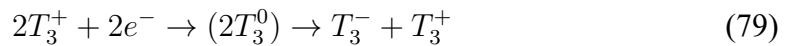
Σχήμα 4.6: Το μοντέλο για τη μετάβαση των ελεύθερων δεσμών μεταξύ των τριων διαφορετικών καταστάσεων παγίδευσης



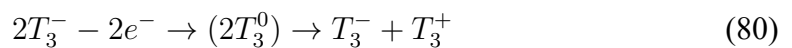


Με βάση το παραπάνω μοντέλο μπορούμε να διακρίνουμε και δυο διαφορετικές προσεγγίσεις οι οποίες είναι αρκετά παρεμφερής όμως.

1. Σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας οι ελεύθεροι δεσμοί πυριτίου βρίσκονται στη κατάσταση  $T_3^0$ . Όταν μια θετική τάση εφαρμόζεται στον μεταλλικό ακροδέκτη της συσκευής, η κατάσταση μετατρέπεται σε  $T_3^0 \rightarrow T_3^-$ . Ύστερα από αυτή τη μετάβαση αν εφαρμοστεί αρνητική τάση τότε οι ελεύθεροι δεσμοί εκπέμπουν ένα από αυτά τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν κάποιο από αυτά τα τροχιακά και μεταβαίνει ως  $T_3^- \rightarrow T_3^0$ . Αν η αρνητική τάση είναι υψηλότερης έντασης τότε εκπέμπεται επιπλέον ηλεκτρόνιο και η κατάσταση μεταβαίνει ως  $T_3^0 \rightarrow T_3^+$ . Με την αναστροφή πολικότητας έχουμε πάλι την αντίστροφη διαδικασία.[36]
2. Η δεύτερη εκδοχή βασίζεται στο ότι η ενέργεια συσχέτισης (U) είναι αρνητική με την πρόταση ότι  $2T_3^0 \rightarrow T_3^- + T_3^+$ . Σε περίπτωση που εφαρμόσουμε αυτό το μοντέλο στους ελεύθερους δεσμούς του νιτριδίου του πυριτίου τότε στη κατάσταση θερμικής ισορροπίας θα έχουμε δυο καταστάσεις  $T_3^+$  και  $T_3^-$  στο διηλεκτρικό φιλμ σε αντίθεση με την  $T_3^0$  της πρώτης εκδοχής. Όταν εφαρμόζεται θετική τάση στη δομή, οι ελεύθεροι δεσμοί που έχουν τη κατάσταση  $T_3^+$  αιχμαλωτίζουν ένα ηλεκτρόνιο στο ελεύθερο τροχιακό και μεταβαίνουν στη κατάσταση  $T_3^0$  και στη συνέχεια αυτή δυο άλλες καταστάσεις  $T_3^0$  ανταλλάσσουν ηλεκτρόνια για να φτιάξουν δυο καταστάσεις  $T_3^-$  και  $T_3^+$ . Οι παραπάνω διεργασίες μπορούν να γραφτούν και ως



Εφόσον αντιστρέψουμε τη πολικότητα της τάσης η κατάσταση  $T_3^-$  εκπέμπει ηλεκτρόνια παράγοντας τη κατάσταση  $T_3^0$  σύμφωνα με τη παρακάτω σχέση

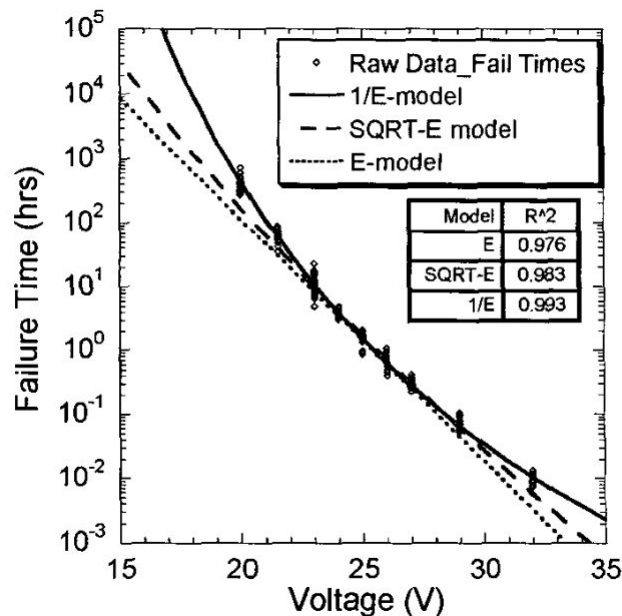




Το συνολικό παγιδευμένο φορτίο εντός του διηλεκτρικού ή η τάση flatband μιας δομής MNOS με φιλμ νιτριδίου του πυριτίου εξαρτάται από τον λόγο των πυκνοτήτων των καταστάσεων  $T_3^-$  προς την  $T_3^+$ . [36]

Είναι επομένως εμφανές από τα παραπάνω ότι οι ελεύθεροι δεσμοί (dangling bonds) εντός του διηλεκτρικού φιλμ νιτριδίου του πυριτίου μπορεί να λειτουργήσουν ως πηγές καταστάσεων παγίδευσης οι οποίες όχι μόνο δημιουργούν συνθήκες αγωγιμότητας αλλά και προσδίδουν ιδιότητες μη πτητικής μνήμης.

Στη διεθνή κοινότητα υπάρχει μια μεγάλη συζήτηση σχετικά με το ποίο είναι το κατάλληλο μοντέλο το οποίο περιγράφει το χρόνο ζωής ενός διηλεκτρικού σε σχέση με την εφαρμοζόμενη τάση με τα πιο δημοφιλή να είναι το συντηρητικό - E μοντέλο [30], το μοντέλο  $1/E$  [29] καθώς και το μοντέλο  $\sqrt{E}$  [31]. Τα τρία αυτά ημιεμπειρικά μοντέλα προκύπτουν από διαφορετικά φυσικά φαινόμενα αγωγιμότητας



Σχήμα 4.7: Τα τρία διαφορετικά μοντέλα περιγραφής της αγωγιμότητας κατά τη κατάρρευση διηλεκτρικού [29]

Ο τρόπος με τον οποίο τυπικά γίνεται ο χαρακτηρισμός της χρονοεξαρτώμενης κατάρρευσης διηλεκτρικού είναι εφαρμόζοντας τάση (και κατ' επέκταση ηλεκτρικό πεδίο) στους





ακροδέκτες της συσκευής και στη συνέχεια καταγράφοντας το χρόνο κατά τον οποίο το ηλεκτρικό πεδίο παρουσιάζει μια απότομη αύξηση καθώς μειώνεται αισθητά η αντίσταση και αυξάνεται πολλές τάξεις μεγέθους το ηλεκτρικό ρεύμα. Η χρονοεξάρτηση του φαινομένου DB οφείλεται στο γεγονός ότι απαιτείται η συσσώρευση μιας κρίσιμης ποσότητας παγιδευμένων οπών στο διηλεκτρικό πριν να προκληθεί η ηλεκτρική και θερμική κατάρρευση του [30]. Επιπλέον έχει επιβεβαιωθεί ότι από τη στατιστική Weibull, η οποία περιγράφει τη χρονοεξαρτώμενη κατάρρευση υπο κατάλληλες μετατροπές χωρικής κλίμακας (area scaling), ότι εγγενή φαινόμενα των διηλεκτρικών και όχι κατασκευαστικές ατέλειες οφείλονται ως επί το πλείστον για τη κατάρρευση του διηλεκτρικού [33].

Τα τρία ημιεμπειρικά μοντέλα που αναφέρθηκαν προηγουμένως κατασκευάζονται με βάση τον χρόνο που παρατηρείται ότι συμβαίνει η κατάρρευση διηλεκτρικού. Για μια συγκεκριμένη δομή, αφότου έχουμε καταγράψει τους χρόνους που χρειάζεται για να συμβεί η κατάρρευση, τους τοποθετούμε σε γράφημα ως συνάρτηση της σταθερής τάσης που εφαρμόστηκε στο συγκεκριμένο διηλεκτρικό αλλά με τρεις διαφορετικούς τρόπους ( $-E$ ,  $-1/E$ ,  $-\sqrt{E}$ ) όπως φαίνεται και στο γράφημα (4.7) αλλά και στα διαγράμματα του επόμενου κεφαλαίου. Με τη χρήση υπολογιστικών προγραμμάτων όπως το Origin, περνάμε μια ευθεία (linear fitting) και με βάση τον συντελεστή συσχέτισης ( $R^2$ ) κρίνουμε κατά πόσο το μοντέλο ανταποκρίνεται στα αποτελέσματά μας. Όσο πιο κοντά στη μονάδα εμφανίζεται αυτή η παράμετρος τόσο πιο επαρκής είναι η ευθεία και κατ' επέκταση το φυσικό μοντέλο στο οποίο παραπέμπει.

Για το παλιότερο μοντέλο το οποίο συσχετίζει γραμμικά το λογάριθμο του χρόνου κατάρρευσης ( $\log(t_{BD})$ ) της χρονοεξαρτώμενης κατάρρευσης διηλεκτρικού (Time Dependent DB) με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο η εξήγηση βασίζεται στις θερμοδυναμικές ιδιότητες του διηλεκτρικού και στη πολωσιμότητά του, ανάγοντας το σε φαινόμενο αλλαγής φάσης κατά την οποία σπάνε οι ομοιοπολικοί δεσμοί σε μια διαδικασία η οποία είναι μη αντιστρεπτή [30, 34]. Ο χρόνος κατάρρευσης τον οποίο προβλέπει το μοντέλο είναι



$$t_{BD} \propto \exp\left(\frac{\Delta H_0 - \gamma E_{ox}}{kT}\right) \quad (81)$$

όπου  $\Delta H_0$  η ενέργεια ενεργοποίησης για το σπάσιμο των δεσμών χωρίς τη παρουσία εξωτερικού πεδίου και  $E_{ox}$  το εξωτερικό πεδίο που εφαρμόζεται στο διηλεκτρικό (οξείδιο, αν και εφαρμόζεται και αλλού).

Η εσωτερική ενέργεια  $\epsilon$  για ένα διηλεκτρικό υλικό υπο την επιρροή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου  $E$  θα είναι συνάρτηση της εντροπίας του συστήματος  $S$ , του αριθμού mole  $N$  και της πόλωσης  $P$

$$\epsilon = \epsilon(S, V, N, P) \quad (82)$$

Η πόλωση  $P$  αντιπροσωπεύει τη συνολική διπολική ροπή που προέρχεται από την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου  $E$ . Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ως συνάρτηση των εντατικών παραμέτρων της θερμοκρασίας  $T$ , ηλεκτρικού πεδίου  $E$ , χημικού δυναμικού  $\mu$  και πίεσης  $\rho$  μπορεί να βρθεί μέσω του μετασχηματισμού Legendre της  $\epsilon$  δίνοντας

$$G(T, E, \mu) = H_0 - TS - \mu N - EP \quad (83)$$

όπου  $H_0$  η ενθαλπία. Εφόσον η πίεση είναι σταθερή κατά την εφαρμογή πεδίου, η επιρροή της στην ενέργεια Gibbs δεν θα δοθεί απευθείας. Θα γράψουμε τους τρεις τελευταίους όρους ως

$$-TS - EP - \mu N = k_B T f(T) g(E) h(\mu) \quad (84)$$

όπου  $f$ ,  $g$  και  $h$  είναι αποκλειστικά συναρτήσεις των  $T$ ,  $E$  και  $\mu$  αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας τις βασικές θερμοδυναμικές εξισώσεις έχουμε







$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{E, \mu} = -k_B g h [f + T \frac{df}{dT}] \quad (85)$$

$$P = - \left( \frac{\partial G}{\partial E} \right)_{T, \mu} = -k_B T f h \frac{dg}{dE} \quad (86)$$

$$N = - \left( \frac{\partial G}{\partial \mu} \right)_{T, E} = -k_B T f g \frac{dh}{d\mu} \quad (87)$$

αντικαθιστώντας στη σχέση (84) προκύπτει

$$\frac{T}{dT} \frac{df}{T} + \frac{E}{dE} \frac{dg}{g} + \frac{\mu}{d\mu} \frac{dh}{h} \quad (88)$$

η οποία μας δίνει τη παρακάτω σχέση για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs

$$G(T, E, \mu) = H_0 + k_B \sum_m \sum_n C_{mn} \frac{E^n \mu^{m-n}}{T^m} \quad (89)$$

Στη κατάρρευση διηλεκτρικού το φιλμ υπόκειται μια μη αντιστρεπτή αλλαγή φάσης όπου το υλικό μεταβαίνει απο μια μονωτική φάση σε μια αγώγιμη φάση. Παρόλο που ο βασικός λόγος για αυτή την αλλαγή είναι η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ των δυο φάσεων, ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η αλλαγή φάσης οφείλεται στην ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy) η οποία σχετίζεται με τη δημιουργία του αγώγιμου νήματος.

Παρόλα αυτά, το γραμμικό μοντέλο  $E$  παρουσιάζει σημαντική απόκλιση απο τις τιμές που μετρούνται σε χαμηλές τάσεις και επίσης προβλέπει πεπερασμένη ζωή σε διηλεκτρικά υπο μηδενική τάση. Επιπλέον η αποτυχία του να εξηγήσει γιατί οι πολυάριθμες οπές που παρουσιάζονται εντός του διηλεκτρικού δεν φαίνεται να έχουν κάποια εξάρτηση από τις εξωτερικές συνθήκες οδήγησε στην ανάπτυξη του μοντέλου  $1/E$ . Το πλήθος των οπών οφείλεται στα ηλεκτρόνια του διηλεκτρικού είτε λόγω ιονισμού σύγκρουσης είτε στην άνοδο λόγω hole injection [29, 32]. Ο μηχανισμός αγωγιμότητας που περιγράφεται επομένως εδώ είναι ο Fowler - Nordheim tunneling, εκτός αν το διηλεκτρικό φιλμ είναι πάρα πολύ λεπτό και επομένως παρουσιάζεται Direct tunneling. Η συγκέντρωση των οπών εμφανίζεται στη διε-





πιφάνεια κοντά στη κάθοδο όπου ύστερα απο μια κρίσιμη πυκνότητα οπών υποθέτουμε οτι ξεκινά η κατάρρευση του διηλεκτρικού. Η εξάρτηση  $1/E$  προκύπτει απο την εξάρτηση του πεδίου απο το ρεύμα FN όπως φαίνεται και στη σχέση

$$t_{BD} \propto C^* \exp\left(\frac{B + H}{E_{ox}}\right) \quad (90)$$

όπου  $B$  ο συντελεστής Fowler - Nordheim. Με δεδομένο ότι η αγωγιμότητα Fowler - Nordheim εξαρτάται απο τη θερμοκρασία, η εξάρτηση αυτή εισήχθη στο μοντέλο εμπειρικά, χωρίς κάποια θεωρητική απόδειξη, προκειμένου να περιγράψουν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

Τέλος, ένα πολύ σημαντικό μοντέλο περιγραφής της κατάρρευσης διηλεκτρικού είναι το μοντέλο  $\sqrt{E}$  το οποίο βασίζεται σε δυο αρχές. Η πρώτη είναι ότι μηχανισμός αγωγιμότητας ο οποίος προσεγγίζεται μέσω του μοντέλου είναι η αγωγιμότητα Poole - Frenkel. Η κατάρρευση είναι άμεση συνέπεια της αντίδρασης μεταξύ διηλεκτρικού και του ρεύματος που το διαρέει καθώς και συνέπεια των ιδιοτήτων του διηλεκτρικού. Η δεύτερη αρχή είναι ότι το διηλεκτρικό καταρρέει όταν μια κρίσιμη ποσότητα φορτίου  $Q_{BD}$  έχει εξαναγκαστεί να διέλθει απο το διηλεκτρικό φιλμ. [31, 35]

Ο μηχανισμός PF προϋποθέτει την ύπαρξη παγίδων εντός του διηλεκτρικού οι οποίες μπορεί και να ιονιστούν και έτσι να απελευθερώσουν ένα φορτίο - φορέα στην ζώνη αγωγιμότητας. Το ενεργειακό βάθος αυτών παγίδων μειώνεται εφόσον εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Υπο αυτές τις συνθήκες, για σταθερή εφαρμοζόμενη τάση ο χρόνος κατάρρευσης που προβλέπεται είναι

$$t_{BD} \propto \frac{Q_{BD}}{E} \exp\left(\frac{q\left[\Phi_B - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_0\epsilon_\infty}}\right]}{kT}\right) \quad (91)$$

όπου  $Q_{BD} = \eta Q_{tot}$  το συσσωρευμένο παγιδευμένο φορτίο ανα μονάδα όγκου για ένα σταθερό ρεύμα και κλάσμα  $\eta$  του συνολικού φορτίου. [31, 35]





## 5 Πειραματικό μέρος

Η κατασκευή των δειγμάτων που μελετήθηκαν στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στον καθαρό χώρο του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος".

Τα δείγματα που θα μελετηθούν ονομάζονται s2, s2s1, s2s2, s2o1 και s2o2. Τα δείγματα αυτά είναι αντιστάτες νιτριδίου του πυριτίου και οξινιτριδίου του πυριτίου οι οποίοι κατασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο με τη μόνη διαφορά τους να είναι στην αναλογία πρόδρομων αερίων κατά την LP CVD. Αποτέλεσμα αυτών των διαφορετικών αναλογιών διχλωροσιλάνης και αμμωνίας είναι οι διαφορετικές στοιχειομετρίες των τελικών φιλμ νιτριδίου του πυριτίου. Κάποιες γενικές πληροφορίες για τα δείγματα φαίνονται στο παρακάτω πίνακα.

Ονομασία	s2	s2s1	s2s2	s2o1	s2o2
Υπόστρωμα	SOI				
Αγωγιμότητα	p type				
Διάμετρος	1" × 1"				
Ειδική Αντίσταση ( $\Omega \times cm$ )	1-10				

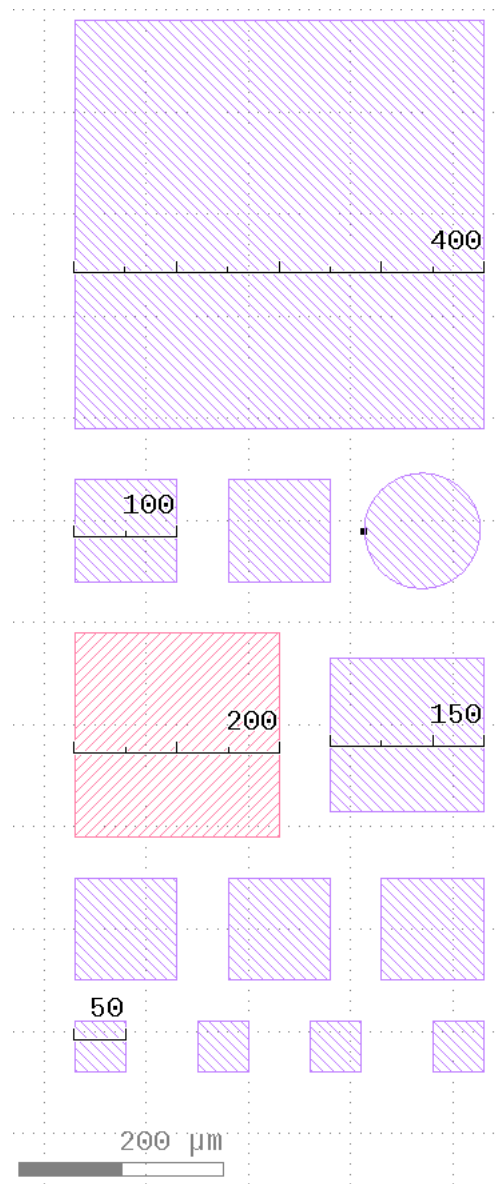
Όπως φαίνεται και στον πίνακα, όλα τα δείγματα έχουν την δομή Silicon On Insulator (SOI) με το πυρίτιο ως βασικό υπόστρωμα να έχει νόθευση τύπου p (p type) προκειμένου να αναπτυχθεί η δομή ReRAM. Ο λόγος που επιλέχθηκε το υπόστρωμα SOI η βελτιωμένη απομόνωση του δείγματος από τις μετρητικές διατάξεις σε σχέση με το bulk- Si.

### 5.1 Κατασκευή δειγμάτων

Η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε για τα δείγματα είναι η παρακάτω (5.1). Παρατηρούμε ότι οι πυκνωτές έχουν όλοι ένα ελαφρύ μωβ χρώμα με εξαίρεση έναν πυκνωτή στη μέση της δομής ο οποίος εμφανίζεται σχηματικά με ένα ελαφρύ κόκκινο. Η επιλογή αυτή έγινε διότι ο συγκεκριμένος λειτουργεί ως κάτω ηλεκτρόδιο (Bottom Electrode - BE) ενώ οι υπόλοιπες μωβ επιφάνειες λειτουργούν ως πάνω ηλεκτρόδια (Top Electrodes - TE). Και τα πέντε διαφορετικά δείγματα έχουν τη παρακάτω δομή.

Το πρώτο στάδιο μετά τη κατασκευή της μάσκας είναι ο καθαρισμός των δισκίων. Για





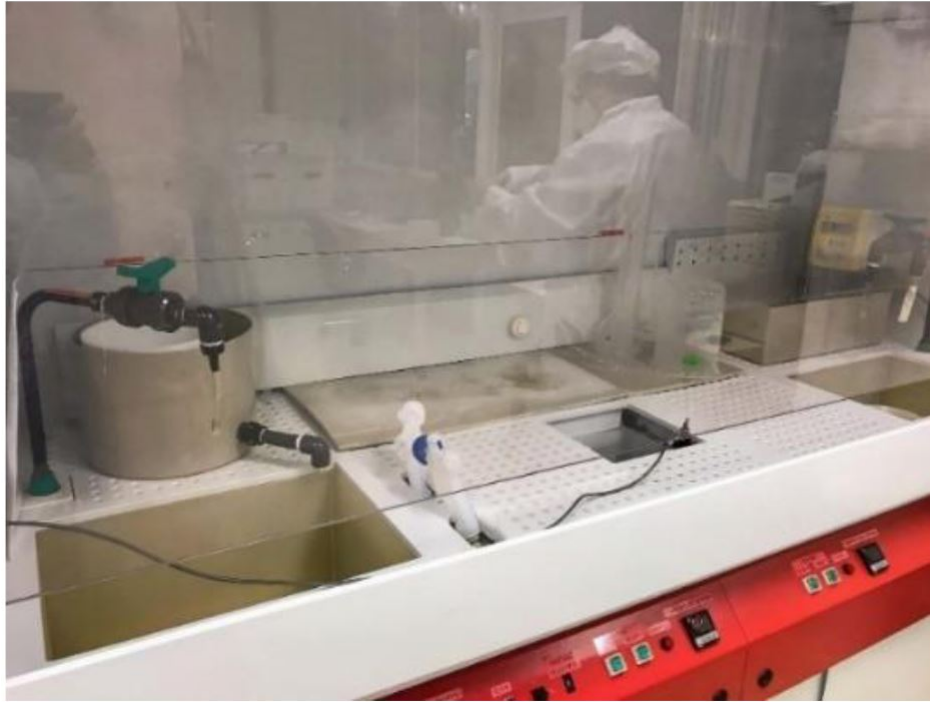
Σχήμα 5.1: Η κυψελίδα μάσκας λιθογραφία που σχεδιάστηκε για τα δείγματα

τον καθαρισμό χρησιμοποιούμε υδατικό διάλυμα Piranha 1:1 μαζί με υδατικό διάλυμα υδροφθορικού οξέως BHF. Η διαδικασία του καθαρισμού κράτησε για 15 λεπτά και είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση οξειδίων και οργανικών υπολειμμάτων που είναι ανεπιθύμητα.

Μετά τον καθαρισμό το επόμενο βήμα είναι η εναπόθεση διοξειδίου του πυριτίου  $SiO_2$  με τη τεχνική Low Pressure CVD. Η εναπόθεση έχει ως στόχο την ανάπτυξη λεπτού στρώματος πάχους 20 nm, ίδια σε όλα τα δείγματα. Στην εναπόθεση χρησιμοποιήθηκε το αέριο TEOS  $Si(OC_2H_5)_4$  σε θερμοκρασία  $710\text{ }^\circ\text{C}$  και πίεση 300 mtorr για 2 λεπτά και 20 δευτερόλεπτα. Το στρώμα αυτό χρησιμοποιείται ως προστατευτική μάσκα για την ιοντική εμφύτευση στη



συνέχεια, καθώς τα ιόντα ενδεχομένως να επηρέαζαν το κρυσταλλικό πλέγμα του πυριτίου.



Σχήμα 5.2: Η χημική εστία του καθαρού χώρου, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Το επόμενο βήμα είναι η ιοντική εμφύτευση (ion implantation) η οποία θα πραγματοποιηθεί με τον ίδιο τρόπο για όλα τα δείγματα. Η εμφύτευση θα γίνει με ιόντα Φωσφόρου με  $40\text{KeV}$  και  $5e15\text{cm}^{-2}$  στη μπροστά πλευρά των δειγμάτων για περίπου 20 λεπτά. Με τη χρήση ανόπτησης (annealing) σε  $N_2$  σε θερμοκρασία  $950^\circ\text{C}$  για 20 λεπτά, τα εμφυτευμένα ιόντα καταλαμβάνουν τις κατάλληλες πλεγματικές θέσεις και έτσι ενεργοποιούνται οι φορείς. Μετά την ανόπτηση αφαιρούμε και το προηγούμενο προστατευτικό στρώμα οξειδίου  $SiO_2$  με τη χρήση BHF.

Μετά την ανόπτηση και τον καθαρισμό θα υπάρξει εκ νέου εναπόθεση LP CVD για την ανάπτυξη πολύ λεπτού φιλμ νιτριδίου του πυριτίου  $Si_3N_4$ , με στόχο το πάχος να είναι περίπου 7nm. Για τα δείγματα s2, s2o1 και s2o2 έγιναν δυο δοκιμαστικές εναποθέσεις και μια τελική εναπόθεση όπου είχε ως αποτέλεσμα πάχος  $69\overset{\circ}{\text{Å}}$  ύστερα από  $1\text{m} : 39\text{s}$  σε κανονικές συνθήκες ροής. Επομένως έτσι έχουμε την ανάπτυξη του διηλεκτρικού στρώματος RRAM το οποίο θα μελετηθεί. Για τα δείγματα s2s1 και s2s2 θα έχουμε την ίδια εναπόθεση, με τον





Σχήμα 5.3: Ο αντιδραστήρας LPCVD, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

ίδιο χρόνο όπως τα υπόλοιπα δείγματα, αλλά με διαφορετικές αναλογίες ροών. Για το δείγμα s2s1 τα πρόδρομα αέρια ήταν 20sccm διχλωροσιλάνης DCS και 20sccm αμμωνίας  $NH_3$ . Για το δείγμα s2s2 τα πρόδρομα αέρια ήταν 60 sccm διχλωροσιλάνης DCS και 60 sccm αμμωνίας  $NH_3$ . Με την εναπόθεση προέκυψαν λεπτά φιλμ πάχους  $58\text{\AA}$  και  $92\text{\AA}$  αντίστοιχα.

Επιπλέον, μετά την παραπάνω εναπόθεση στα δείγματα s2o1 και s2o2 θα ακολουθήσει η διεργασία της οξειδωσης προκειμένου να δημιουργηθεί το διηλεκτρικό οξινιτριδίου του πυριτίου. Για το δείγμα s2o1 η οξείδωση θα διαρκέσει 60s, με τη χρήση πρόδρομου αερίου οξυγόνου 25sccm  $O_2$  υπο συνθήκες πίεσης 30mtorr. Αντίστοιχα για το δείγμα s2o2 οι συνθήκες είναι ίδιες, με την διαδικασία όμως να διαρκεί 120s. Το βήμα αυτό ολοκληρώνεται με τον εκ νέου καθαρισμό των δειγμάτων με υδατικά διαλύματα ακετόνης και Piranha.

<b>Si-rich/Plasma</b>  <b>(167/22)</b>	s2	SOI	7nm	-	Cu/Pt
	s2s1	SOI	7nm	20sccm DCS 20 sccm NH3	Cu/Pt
	s2s2	SOI	7nm	60sccm DCS 60 sccm NH3	Cu/Pt
	s2o1	SOI	7nm	60s O2	Cu/Pt
	s2o2	SOI	7nm	120s O2	Cu/Pt





Σχήμα 5.4: Λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Ύστερα από τις παραπάνω διαδικασίες ήρθε η ώρα για τη χρήση της μάσκας και την αποτύπωση των επιθυμητών μοτίβων στην επιφάνεια των δισκίων. Τοποθετούμε φωτοευαίσθητη ρητίνη UV5 στα δείγματα και με τη χρήση της τεχνικής οπτικής λιθογραφίας με φως 1400nm για χρόνο 0.67hrs θα σχηματίσουμε τη μορφολογία που φαίνεται στην εικόνα (5.1).

Το επόμενο στάδιο στη κατασκευή είναι η εγχάραξη (etching) των απαιτούμενων περιοχών. Εφόσον τα δείγματα έχουν την ίδια μορφολογία/μάσκα, το βήμα της εγχάραξης θα είναι ίδιο και στα πέντε δείγματα. Το στάδιο αυτό χωρίζεται στα εξής επιμέρους στάδια

- Εγχάραξη σε βάθος 7nm στο στρώμα  $Si_3N_4$  για χρόνο 1min
- Εγχάραξη σε βάθος 100nm στο στρώμα  $Si$  για χρόνο 4min
- Εγχάραξη σε βάθος 200nm στο στρώμα  $SiO_2$  για χρόνο 9min
- Εγχάραξη σε βάθος πάνω από 1μm στο στρώμα  $Si$  για χρόνο 20min

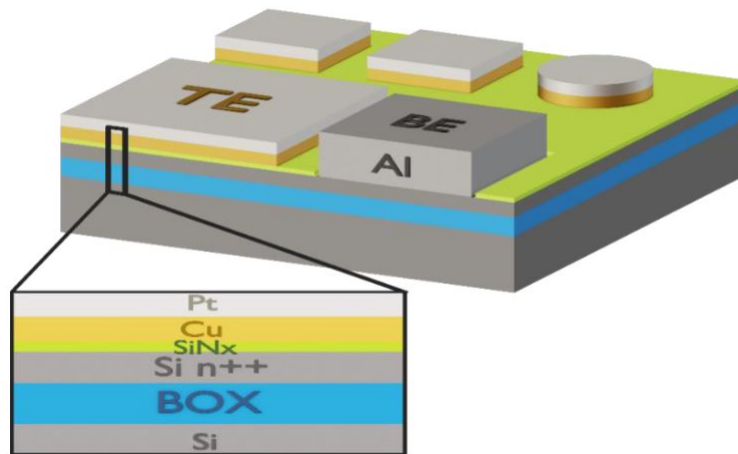
Μετά την εγχάραξη έχουμε την αφαίρεση όσης ρητίνης απέμεινε με τη χρήση ισοπροπανόλης και ακετόνης. Τα δείγματα καθαρίζονται εκ νέου με υδατικό διάλυμα Piranha και περ-







νάμε στην επόμενη διαδικασία. Θα πραγματοποιηθεί ξανά οπτική λιθογραφία για το Layer 1, παρόμοια με τη προηγούμενη, όμως αυτή τη φορά αρνητική. Μετά τη λιθογραφία σειρά έχει μια διαδικασία υγρής εγχάραξης του στρώματος  $Si_3N_4$  η οποία θα γίνει με τον ίδιο τρόπο σε όλα τα δείγματα, με τη χρήση υδροφθορικού οξέως BHF για περίπου 11min. Σκοπός αυτού του βήματος είναι η δημιουργία του κάτω ηλεκτροδίου (bottom electrode) το οποίο εμφανίζεται στο σχεδιάγραμμα της μάσκας (5.1) με ελαφρύ κόκκινο χρώμα. Μετά την εγχάραξη έχουμε την εναπόθεση στρώματος αλουμινίου Al με πάχος 100nm χρησιμοποιώντας εξαχρωτή αλουμινίου. Μετά την ανάπτυξη αλουμινίου θα αφαιρέσουμε όση ρητίνη απέμεινε χρησιμοποιώντας ακετόνη και προπανόλη μέσω τη διαδικασίας Lift-off.



Σχήμα 5.5: Η δομή των δειγμάτων Memristor που κατασκευάστηκαν

Αφότου αναπτύξαμε τη στρώση αλουμινίου για κάτω ηλεκτρόδιο θα συνεχίσουμε εκ νέου με τοποθέτηση φωτοευαίσθητης ρητίνης και μια αρνητική οπτική λιθογραφία για το Layer 2, παρόμοια με τη προηγούμενη. Κατόπιν θα κάνουμε χρήση της τεχνικής sputtering προκειμένου να αναπτύξουμε ένα λεπτό στρώμα χαλκού Cu πάχους 30nm, το οποίο λειτουργεί ως πάνω ηλεκτρόδιο και ένα λεπτό στρώμα πλατίνας Pt πάχους 30nm, το οποίο αναπτύχθηκε για να προστατέψει το στρώμα χαλκού από οξείδωση [28]. Ακολούθησε αφαίρεση της περιττής ρητίνης με χρήση ακετόνης και προπανόλης, αφήνοντας το μέταλλο στα επιθυμητά σημεία, με τη χρήση της τεχνικής lift-off. Για το τελικό στάδιο της διαδικασίας κατασκευής, πραγματοποιούμε ανόπτηση όλων των δισκίων σε  $N_2$ , σε θερμοκρασία  $130^\circ C$  για 15min. Το τελικό

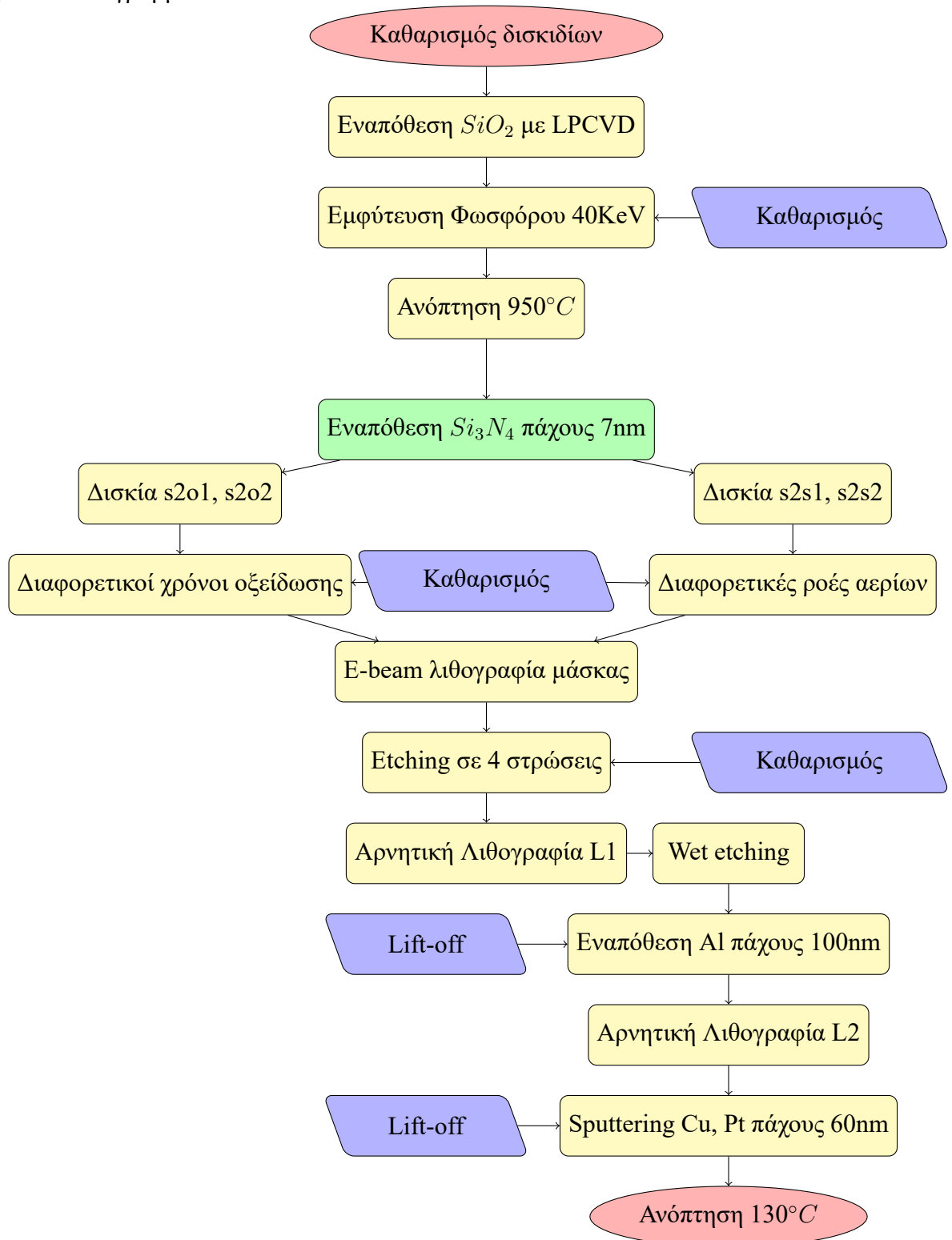






βήμα της ανόπτησης έγινε προκειμένου να μειωθεί η αντίσταση επαφής του μετάλλου.

Το σύνολο των διεργασιών κατασκευής των δειγμάτων παρουσιάζεται συνοπτικά και στο παρακάτω διάγραμμα





## 5.2 Αποτελέσματα Μετρήσεων

Στη συνέχεια της κατασκευής των δειγμάτων s2, s2s1, s2s2, s2o1 και s2o2 θα προχωρήσουμε στην πειραματική μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους και συγκεκριμένα τις ιδιότητες που σχετίζονται με την χρονοεξαρτώμενη κατάρρευση του διηλεκτρικού νιτριδίου του πυριτίου καθώς και την ηλεκτρική αγωγιμότητα τους.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας και Νανοεπιστήμης (INN - "ΕΚΕΦΕ" ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε χειροκίνητο wafer prober, ο οποίος αποτελεί το καθαρό περιβαλλόν που πραγματοποιούνται οι μετρήσεις καθώς είναι σταθμός ακίδων. Το δείγμα τοποθετείται στην ειδική μεταλλική πλάκα η οποία λειτουργεί ως αγωγή βάση και η οποία μπορεί μέσω των μικροσκοπικών της τρυπών να κρατάει τα δείγματα σταθερά, με τη βοήθεια αντλίας κενού. Ο prober επίσης διαθέτει τα ηλεκτρόδια τα οποία θα τοποθετηθούν στα Top και Bottom electrodes των δειγμάτων και στη συνέχεια θα συνδεθούν με τη πηγή ηλεκτρικού ρεύματος. Οι ακίδες είναι φτιαγμένες από βολφράμιο και είναι χειροκίνητες, ρυθμίζονται με βίδες για μεγαλύτερη ακρίβεια στη τοποθέτησή τους.



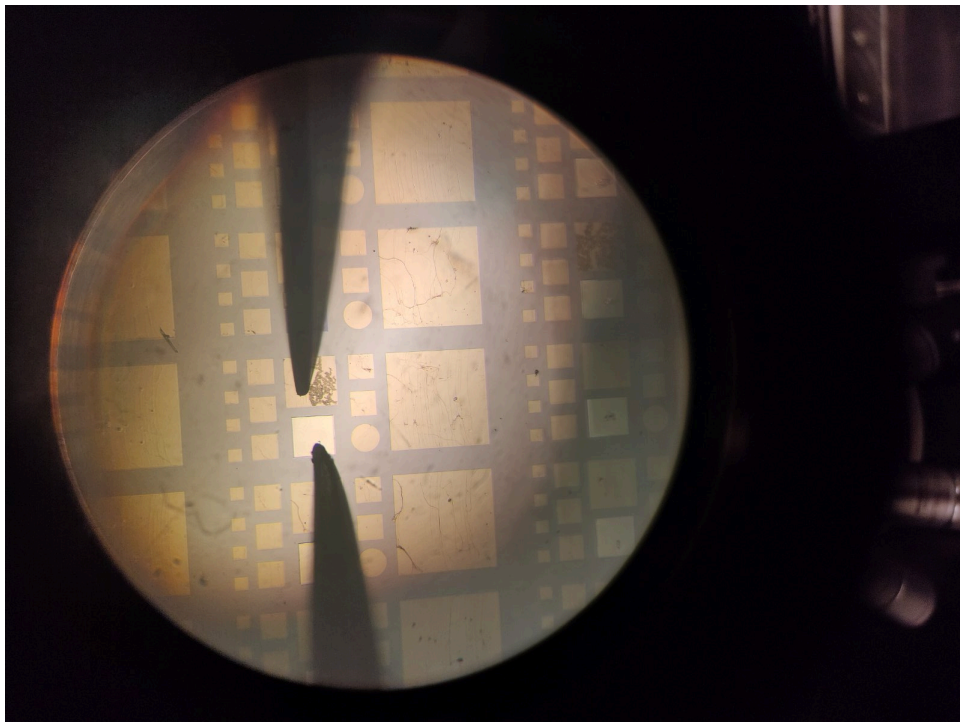
Σχήμα 5.6: Keysight B2902A Precision / Source Measure Unit





Το βασικό όργανο με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι ηλεκτρικές μετρήσεις είναι το Keysight B2902A Precision / Source Measure Unit (5.6), με το οποίο μπορούμε να κάνουμε πλήθος μετρήσεων χαρακτηρισμού σε μικροηλεκτρονικές ημιαγωγίμες διατάξεις. Το B2902A θα συνδεθεί με τα δύο ηλεκτρόδια τα οποία τοποθετούνται στο εκάστοτε δείγμα. Επίσης συνδέθηκε μέσω καλωδίου USB με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του οποίου έγινε ο χειρισμός του με το πρόγραμμα Quick IV Measurement.

Το όργανο ρυθμίζεται σε λειτουργία σταθερής τάσης DC για συνολικό χρόνο  $t=1000s$ . Ταυτόχρονα με την εφαρμογή τάσης, το όργανο λαμβάνει μετρήσεις για την ένταση του ρεύματος από το TE. Το κάτω ηλεκτρόδιο είναι γειωμένο. Μέσω του προγράμματος μπορούμε να βάλουμε στο μετρητικό όργανο μια μέγιστη τιμή ρεύματος μέχρι την οποία το όργανο επιτρέπει τη διέλευση από το device, το ρεύμα compliance current ( $I_{cc}$ ) το οποίο θέτουμε στη τιμή των  $50mA$ , τιμή για την οποία θεωρούμε ότι η ένταση είναι τόσο υψηλή ώστε το διηλεκτρικό έχει σίγουρα υποστεί κατάρρευση και το αγώγιμο νήμα έχει καταστραφεί.



Σχήμα 5.7: Φωτογραφία δείγματος μέσα από μικροσκόπιο

Στη παραπάνω φωτογραφία εμφανίζεται και το δείγμα όπως είναι τοποθετημένο μέσα στον probe, κοιτώντας το μέσα από μικροσκόπιο. Η μορφή η οποία περιγράφηκε στη παρά-



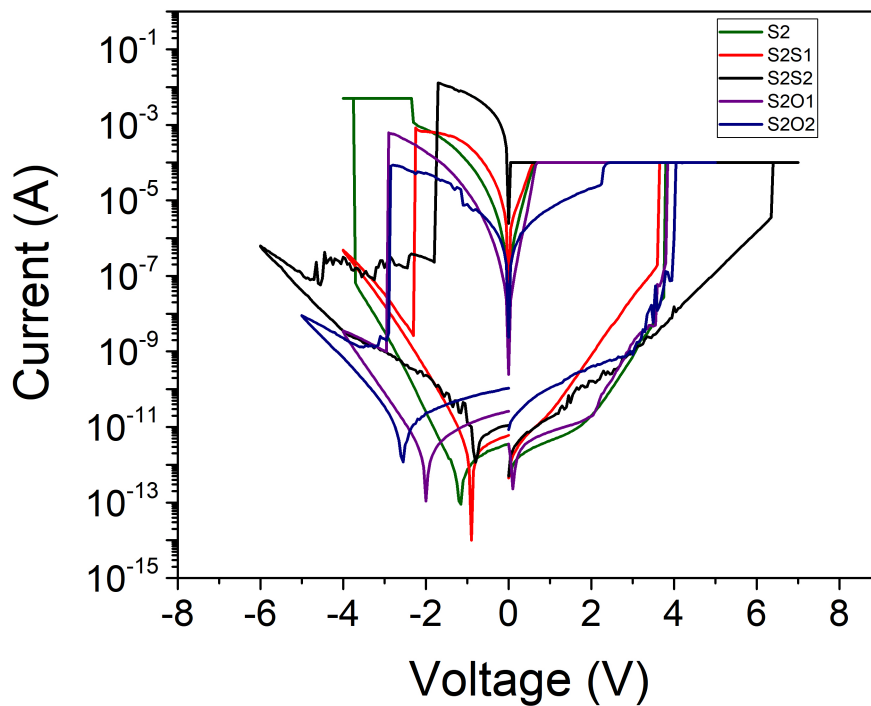


γραφο σχετικά με τις διεργασίες κατασκευής είναι εμφανής, πανομοιότυπη με αυτή της μάσκας (5.1). Στη φωτογραφία διακρίνονται επίσης τα δυο ηλεκτρόδια τα οποία πατάνε στους πυκνωτές. Ενδιαφέρον παρουσιάζει εδώ η μορφολογία του TE η οποία εμφανίζει μαύρα στίγματα που δεν υπάρχουν στους άλλους πυκνωτές. Το συγκεκριμένο δείγμα έχει δεχτεί πολύ υψηλή τάση για μεγάλο χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα πέρα από τη κατάρρευση του διηλεκτρικού να υπάρχει πολύ μεγάλη διέλευση φορτίων. Ως αποτέλεσμα έχουμε την έντονη αύξηση της θερμοκρασίας η οποία οδηγεί τη στρώση σε τήξη, αλλοιώνοντας έτσι την κρυσταλλική δομή και την όψη της. Παρόλο που στη φωτογραφία ο πυκνωτής που επιλέχθηκε έχει το ίδιο εμβαδό με το BE στις παρακάτω μετρήσεις κατάρρευσης διηλεκτρικού οι πυκνωτές που έχουν επιλεγθεί είναι οι αμέσως μικρότεροι τετράγωνοι ( $100 \times 100 \mu m$ ), οι οποίοι βρίσκονται αριστερά και δεξιά του BE και είναι στο σύνολο πέντε σε κάθε device.



### 5.2.1 Οι χαρακτηριστικές I-V

Μια πολύ σημαντική γραφική αναπαράσταση για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των ReRAMs είναι η χαρακτηριστική έντασης - τάσης (I-V) απο την οποία και λαμβάνουμε πολλές πληροφορίες (5.8). Απο το διάγραμμα αυτό λαμβάνουμε τις τάσεις όπου συμβαίνει το SET και RESET καθώς και η τιμή της αντίστασης στις καταστάσεις LRS και HRS.



Σχήμα 5.8: Οι χαρακτηριστικές έντασης - τάσης (I-V) των δειγμάτων νιτριδίου του πυριτίου

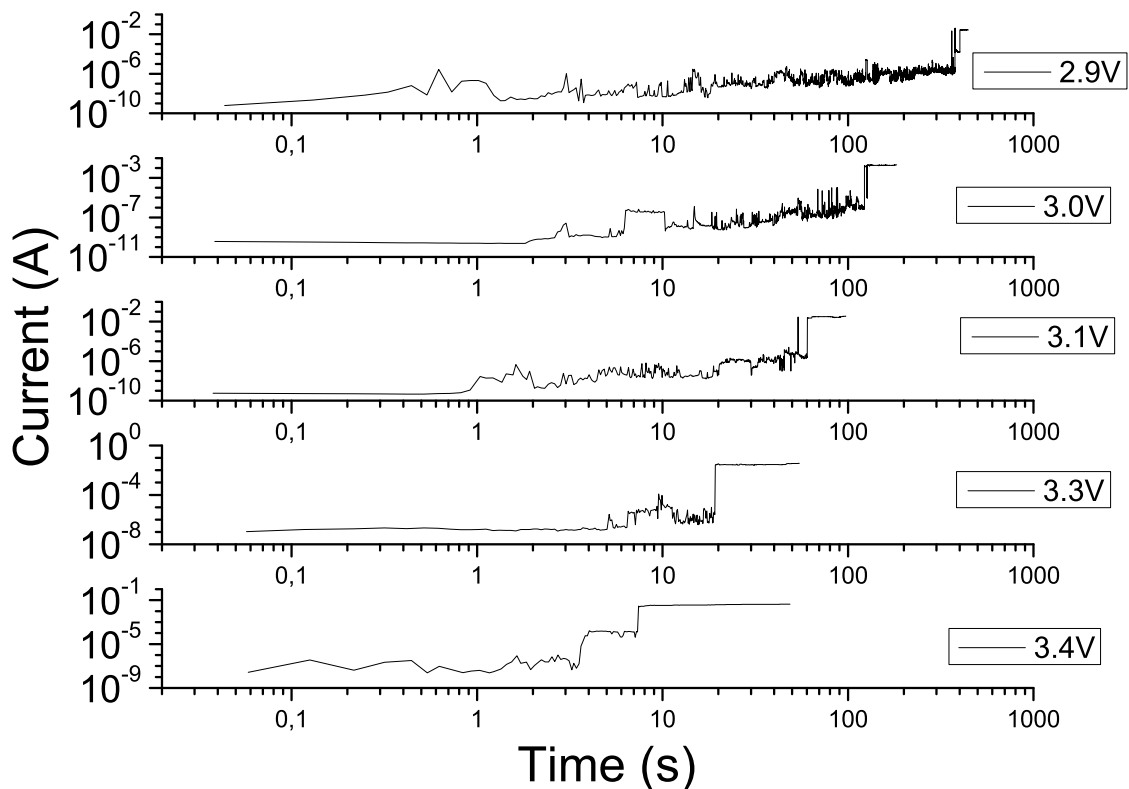
Ο τρόπος με τον οποίο έγιναν οι παραπάνω μετρήσεις είναι μέσω της ρύθμισης του οργάνου για διπλή σάρωση τάσης (double sweep). Επίσης ρυθμίζεται το επιθυμητό όριο τάσης το οποίο το όργανο επιτρέπει έτσι ώστε να αποφευχθεί η πολύ υψηλή ένταση ρεύματος και κατ'έπекταση η κατάρρευση του διηλεκτρικού.





### 5.2.2 Το δείγμα s2

Το πρώτο δείγμα το οποίο μελετήθηκε είναι το s2, το οποίο λειτουργεί και ως reference δείγμα καθώς είναι το μόνο νιτρίδιο του πυριτίου το οποίο είναι στοιχειομετρικό και το μόνο χωρίς οξινιτρίδια. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η ένταση του ρεύματος που μετράμε για διαφορετικές σταθερές τάσεις σε συνάρτηση με το χρόνο



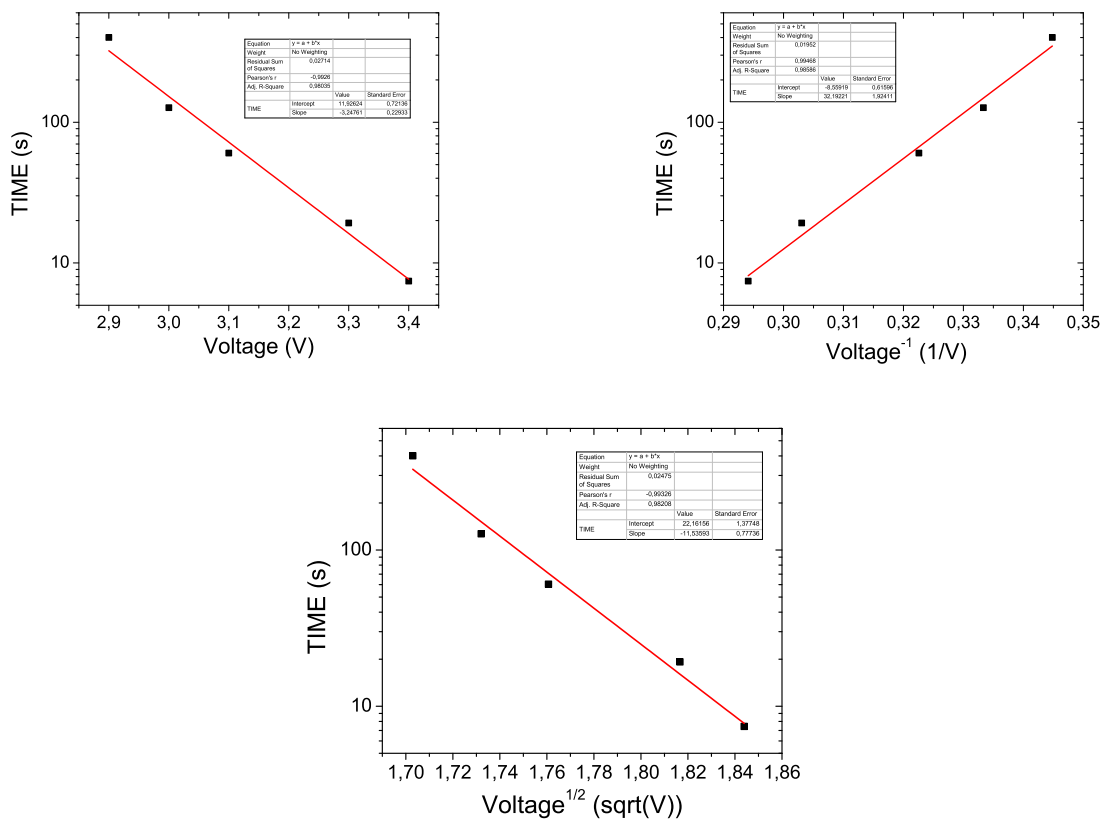
Σχήμα 5.9: Το ρεύμα που διέρχεται από τον πυκνωτή s2 για διαφορετικές τάσεις σε συνάρτηση με το χρόνο

Παρατηρούμε πως η ένταση του ρεύματος ξεκινάει από πολύ χαμηλές τιμές και με τη πάροδο του χρόνου υπάρχει σταδιακή αύξηση μέχρις ότου υπάρξει μια απότομη αύξηση της έντασης και στη συνέχεια το ρεύμα σταθεροποιηθεί στη σταθερή ένταση 50mA. Η τιμή αυτή έχει τεθεί ως τη μέγιστη τιμή έντασης (threshold) την οποία το μετρητικό όργανο που χρησιμοποιούμε επιτρέπει τη διέλευση ρεύματος καθώς αποτελεί μια ασφαλή εκτίμηση ότι η κατάρρευση διηλεκτρικού έχει συμβεί. Επομένως είναι εμφανές ότι η απότομη αύξηση





της έντασης του ρεύματος σηματοδοτεί τη χρονική στιγμή κατά την οποία έχουμε dielectric breakdown. Παρατηρούμε επίσης ότι με την αύξηση της τάσης η κατάρρευση συμβαίνει όλο και πιο γρήγορα όπως και είναι αναμενομενο καθώς η αύξηση τάσης συνεπάγεται μεγαλύτερο ηλεκτρικό πεδίο το οποίο είναι και βασικός παράγοντας για την δημιουργία αγωγίμου νήματος.



Σχήμα 5.10: Τα διαγράμματα κατάρρευσης διηλεκτρικού για τα τρία διαφορετικά μοντέλα, δείγμα s2

Στα τρία παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζουμε και τα τρία διαφορετικά μοντέλα αγωγιμότητας διηλεκτρικού τα οποία συζητήθηκαν προηγουμένως, τα μοντέλα  $E$ ,  $1/E$  και  $\sqrt{E}$ . Με βάση το προηγούμενο διάγραμμα (5.9) καταγράφουμε τη τάση που εφαρμόζουμε καθώς και τους χρόνους κατάρρευσης διηλεκτρικού για τη κάθε τάση. Στη συνέχεια φτιάχνουμε το διάγραμμα που παρουσιάζει αυτούς τους χρόνους συναρτήσει της τάσης με τους τρεις παραπάνω διαφορετικούς τρόπους και φτιάχνουμε τη βέλτιστη ευθεία η οποία περνάει από τα σημεία, με τον άξονα y του χρόνου να είναι λογαριθμικός ( $\log(t_{BD})$ ).





Η σημαντική παράμετρος εδώ είναι ο συντελεστής συσχέτισης (Adj. R-squared) ο οποίος φαίνεται σε κάθε ένα από τα τρία διαγράμματα. Η παράμετρος αυτή είναι ένα μέτρο της διασποράς των σημείων, δείχνει δηλαδή κατά πόσον η βέλτιστη ευθεία η οποία φτιάχτηκε από το origin ανταποκρίνεται στα σημεία τα οποία δόθηκαν. Η μέγιστη τιμή αυτής της παραμέτρου είναι η μονάδα για την οποία δηλαδή τα σημεία δημιουργούν μια τέλεια ευθεία. Με βάση αυτή τη παράμετρο επομένως μπορεί να γίνει μια σύγκριση των πειραματικών δεδομένων ως προς το ποιο από τα τρία μοντέλα αγωγιμότητας είναι το βέλτιστο και επομένως να βγει ένα συμπέρασμα σχετικά με τους μηχανισμούς αγωγιμότητας που επιδρούν στο κάθε δείγμα.

Πίνακας 1: Οι συντελεστές συσχέτισης για το δείγμα s2

s2			
	$E$	$1/E$	$\sqrt{E}$
Adj. R-squared	0.98035	0.98586	0.98208

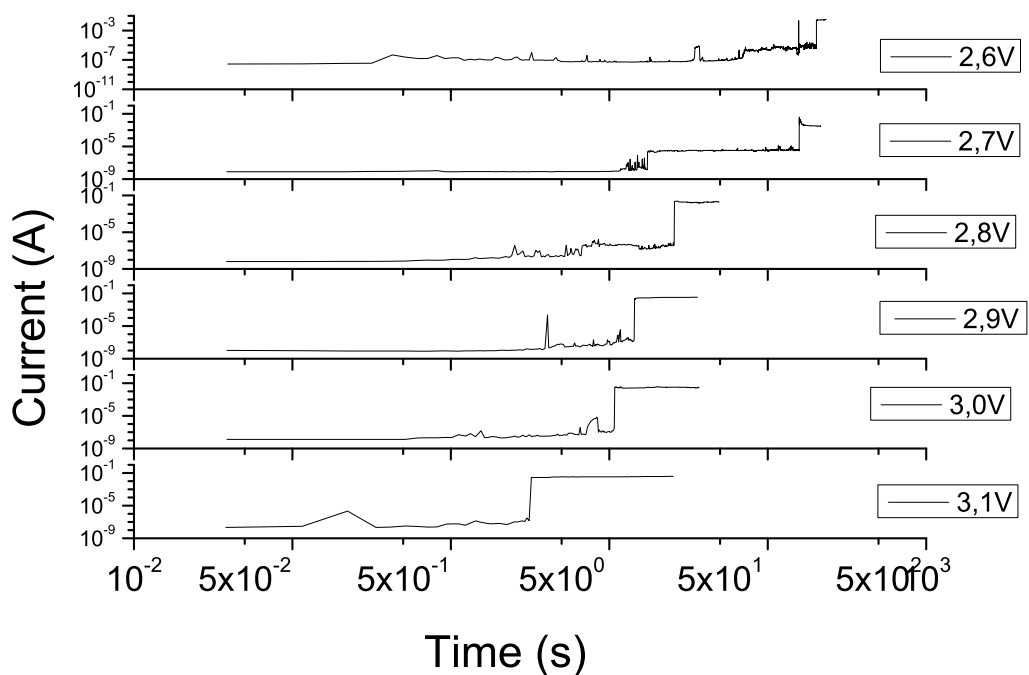
Από τις τιμές του παραπάνω πίνακα προκύπτει ότι η υψηλότερη τιμή του συντελεστή συσχέτισης είναι αυτή για το μοντέλο  $1/E$  και την αγωγιμότητα Fowler - Nordheim, μοντέλο το οποίο βασίζεται στη μετανάστευση ηλεκτρονίων με φαινόμενα σύραγγος ως προς τη δημιουργία ρεύματος, ιδιαίτερα σε πολύ λεπτά φιλμ διηλεκτρικού όπως σε αυτά που μελετάμε (7nm). Παρατηρούμε ωστόσο ότι οι συντελεστές συσχέτισης και για τα τρία μοντέλα έχουν πολύ κοντινές τιμές, με την αμέσως επόμενη επικρατέστερη εκδοχή να είναι το μοντέλο  $\sqrt{E}$  το οποίο βασίζεται στην αγωγιμότητα Poole - Frenkel, μηχανισμός ο οποίος επίσης βασίζεται στην ύπαρξη παγίδων και την υπερπήδηση τους με την βοήθεια του ηλεκτρικού πεδίου.





### 5.2.3 Το δείγμα s2s1

Το επόμενο δείγμα προς μελέτη είναι το s2s1, το οποίο όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, είναι μη στοιχειομετρικό λόγω διαφορετικών ροών πρόδρομων αερίων κατά τη διεργασία της εναπόθεσης και συγκεκριμένα 20sccm διχλωροσιλάνης και 20sccm αμμωνίας. Παρουσιάζεται στη συνέχεια το διάγραμμα έντασης ρεύματος σε σχέση με το χρόνο έκθεσης σε διαφορετικές σταθερές τάσεις.



Σχήμα 5.11: Το ρεύμα που διέρχεται από τον πυκνωτή s2s1 για διαφορετικές τάσεις σε συνάρτηση με το χρόνο

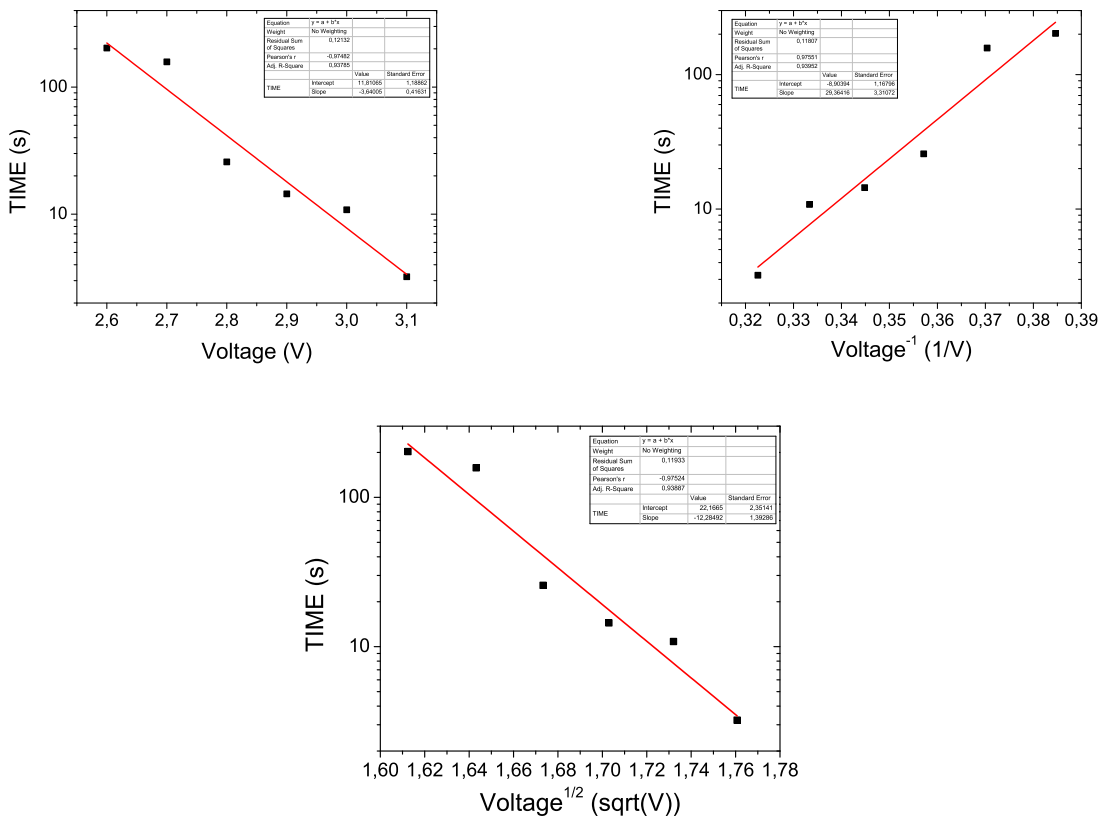
Η διαδικασία είναι η ίδια με αυτή που ακολουθήσαμε προηγουμένως με το s2 και η ίδια που θα ακολουθήσουμε για όλα τα δείγματα. Ποιοτικά τα αποτελέσματα επομένως είναι τα ίδια όπως αναμέναμε, με τις διαφορές να είναι ποσοτικές ως προς την ένταση του ρεύματος και το χρόνο κατάρρευσης. Παρατηρούμε εδώ ότι η κατάρρευση ξεκινά να συμβαίνει σε παρόμοιους χρόνους για χαμηλότερες σταθερές τάσεις με ενδεικτική να είναι η υψηλότερη τάση για την οποία η κατάρρευση συμβαίνει σε κάτω από ένα δευτερόλεπτο να είναι 3.1V





σε αντίθεση με το s2 όπου δεν συμβαίνει πριν από τα 3.4V.

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα θα κατασκευάσουμε και τα γραφήματα για τα τρία διαφορετικά μοντέλα κατάρρευσης τα οποία παραθέτουμε στη συνέχεια. Όπως και με το παραπάνω γράφημα έτσι και εδώ, ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η ανάλυση είναι ο ίδιος με αυτόν για το δείγμα s2 και θα παραμείνει ο ίδιος για όλα τα δείγματα στη συνέχεια.



Σχήμα 5.12: Τα διαγράμματα κατάρρευσης διηλεκτρικού για τα τρία διαφορετικά μοντέλα, δείγμα s2s1

Με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν θα εξάγουμε και θα παραθέσουμε τα αποτελέσματα σχετικά με τον συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 2: Οι συντελεστές συσχέτισης για το δείγμα s2s1

s2s1			
	$E$	$1/E$	$\sqrt{E}$
Adj. R-squared	0.93785	0.93952	0.93887



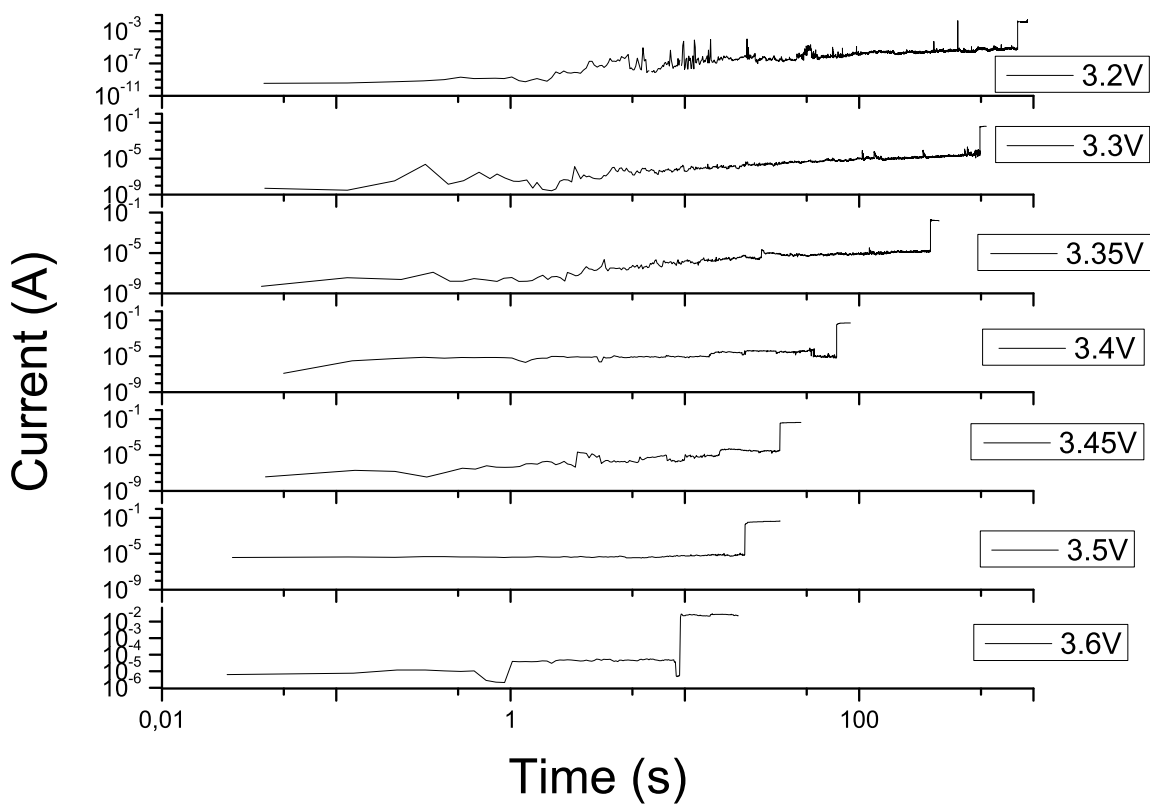


Με βάση τα παραπάνω δεδομένα το μοντέλο που προκύπτει ως καταλληλότερο για τη περιγραφή της κατάρρευσης είναι το  $1/E$  που περιγράφει τον μηχανισμό Fowler - Nordheim, όπως είδαμε και για το δείγμα s2. Η συνολική εικόνα είναι παρόμοια και για τα τρία μοντέλα καθώς παρατηρούμε ότι οι συντελεστές συσχέτισης έχουν και πάλι πολύ μικρή διαφορά, ακόμα μικρότερη σε σχέση με το δείγμα s2, με δεύτερο επικρατέστερο μοντέλο να είναι και πάλι το  $\sqrt{E}$  και τον μηχανισμό Poole - Frenkel. Το αποτέλεσμα των μετρήσεων και η εμφάνιση του μηχανισμού F-N ως καταλληλότερου επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία καθώς ο αυτός ο μηχανισμός κατάρρευσης είναι συνδεδεμένος με τη καλή ποιότητα φιλμ, που είναι στοιχειομετρικά ή κοντά στη στοιχειομετρία, και είναι πολύ λεπτά, κάτω από  $7nm$ . Είναι γνωστό επίσης ότι όσο πιο πλούσιο είναι το φιλμ σε πυρίτιο (όσο πιο χαμηλό το  $x < 1.33$ ) τόσο υψηλότερη η συγκέντρωση των ατελειών και επομένως τόσο αυξημένη είναι η συγκέντρωση παγίδων κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας [25]. Και με αυτό το δείγμα επομένως επιβεβαιώνεται η σημασία της ύπαρξης παγίδων στο διηλεκτρικό ως μέσο για την αγωγιμότητα του.



### 5.2.4 Το δείγμα s2s2

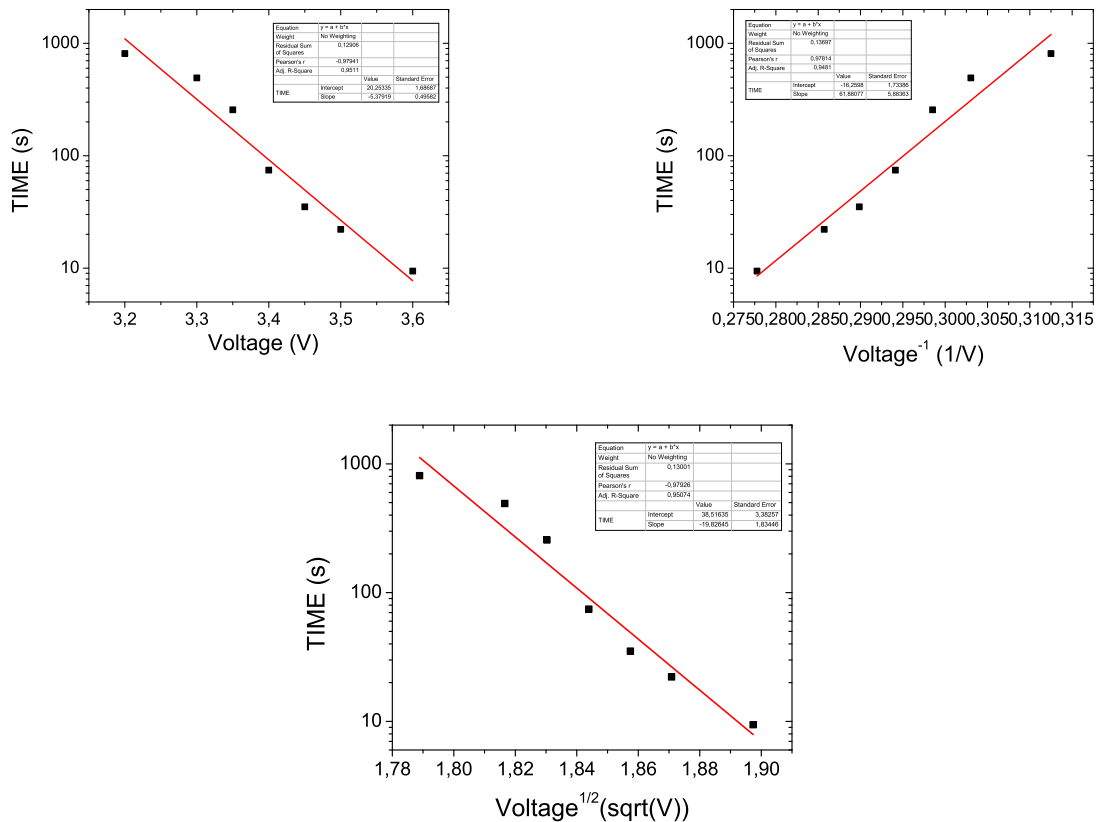
Το επόμενο δείγμα προς μελέτη είναι το s2s2, το οποίο όπως και το s2s1 είναι μη στοιχειομετρικό λόγω διαφορετικών ροών πρόδρομων αερίων κατά τη διεργασία της εναπόθεσης και συγκεκριμένα 60sccm διχλωροσιλάνης και 60sccm αμμωνίας. Παρουσιάζεται στη συνέχεια το διάγραμμα έντασης ρεύματος σε σχέση με το χρόνο έκθεσης σε διαφορετικές σταθερές τάσεις.



Σχήμα 5.13: Το ρεύμα που διέρχεται από τον πυκνωτή s2s2 για διαφορετικές τάσεις σε συνάρτηση με το χρόνο

Η παρατήρηση εδώ είναι ότι οι σταθερές τάσεις κατάρρευσης επανέρχονται στα αρχικά επίπεδα που εμφανίστηκαν για το δείγμα s2 και δείχνουν πως οι τάσεις κατάρρευσης του δείγματος s2s1 ήταν μια πειραματική απόκλιση. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα θα κατασκευάσουμε και τα γραφήματα για τα τρία διαφορετικά μοντέλα κατάρρευσης τα οποία παραθέτουμε στη συνέχεια.





Σχήμα 5.14: Τα διαγράμματα κατάρρευσης διηλεκτρικού για τα τρία διαφορετικά μοντέλα, δείγμα s2s2

Με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν θα εξάγουμε και θα παραθέσουμε τα αποτελέσματα σχετικά με τον συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 3: Οι συντελεστές συσχέτισης για το δείγμα s2s2

s2s2			
	$E$	$1/E$	$\sqrt{E}$
Adj. R-squared	0.9511	0.9481	0.95074

Σε αντίθεση με το reference δείγμα s2 και το επίσης μη στοιχειομετρικό δείγμα s2s1, το δείγμα s2s2 παρουσιάζει τον υψηλότερο συντελεστή συσχέτισης για το γραμμικό μοντέλο  $E$  κατάρρευσης διηλεκτρικού. Οι τιμές των συντελεστών  $R^2$  και για τα τρία μοντέλα έχουν και πάλι μικρή απόκλιση με το ενδιαφέρον γεγονός όμως ότι η σειρά αυτή τη φορά αντιστράφηκε καθώς η αγωγιμότητα Fowler - Nordheim και το μοντέλο  $1/E$  είναι η τρίτη επικρατέ-



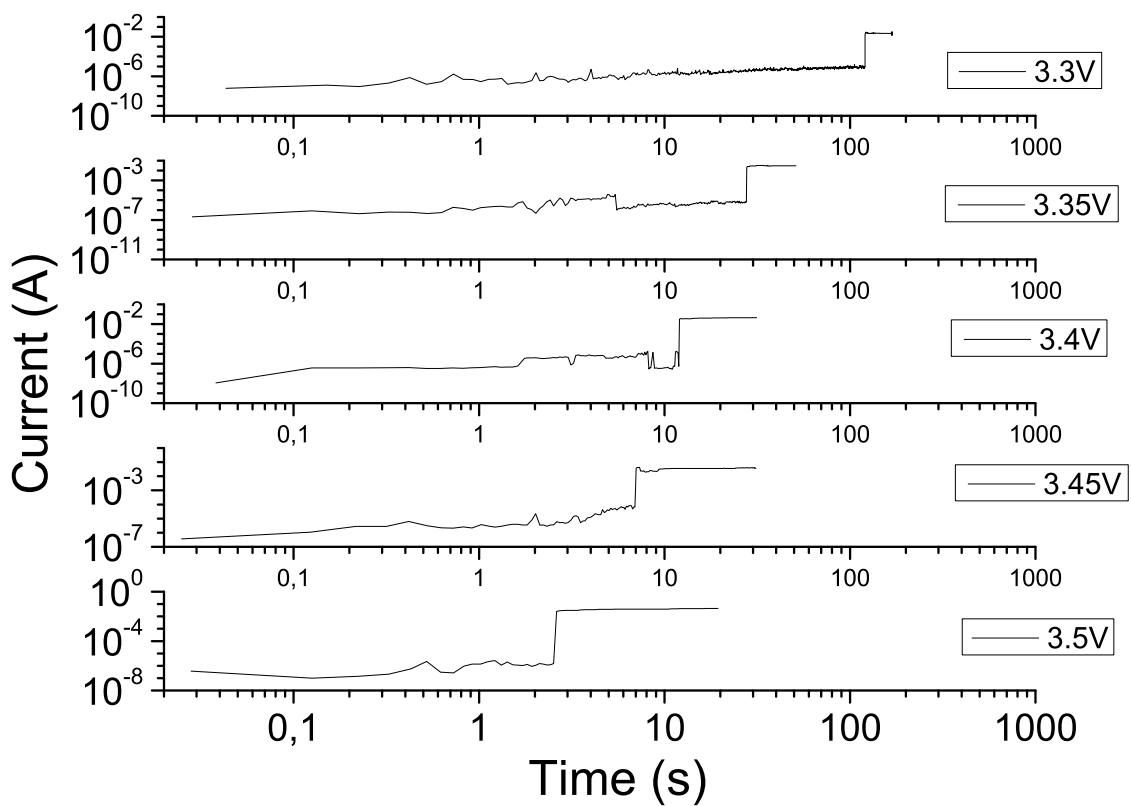


στερη. Το μοντέλο  $\sqrt{E}$  και η αγωγιμότητα Poole - Frenkel είναι και πάλι δεύτερη ωστόσο, με τιμή για τον  $R^2$  πολύ κοντά σε αυτόν του μοντέλου  $E$ . Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι δημιουργία ρεύματος και εν συνεχεία η κατάρρευση του διηλεκτρικού κυριαρχείται από φαινόμενα αλλαγής φάσης και συγκεκριμένα από το σπάσιμο των μοριακών δεσμών λόγω αυξημένης θερμικής ενέργειας από την εφαρμογή υψηλής εξωτερικής τάσης, κάτι το οποίο εμφανίζεται και στο εύρος των σταθερών τάσεων που εφαρμόστηκαν οι οποίες είναι υψηλότερες σε σχέση με τα δείγματα s2 και s2s1. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία καθώς είναι γνωστό ότι η μείωση της συγκέντρωσης του πυριτίου λόγω μη - στοιχειομετρικότητας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των ελεύθερων δεσμών και άρα τη μείωση των παγίδων [25].



### 5.2.5 Το δείγμα s2o1

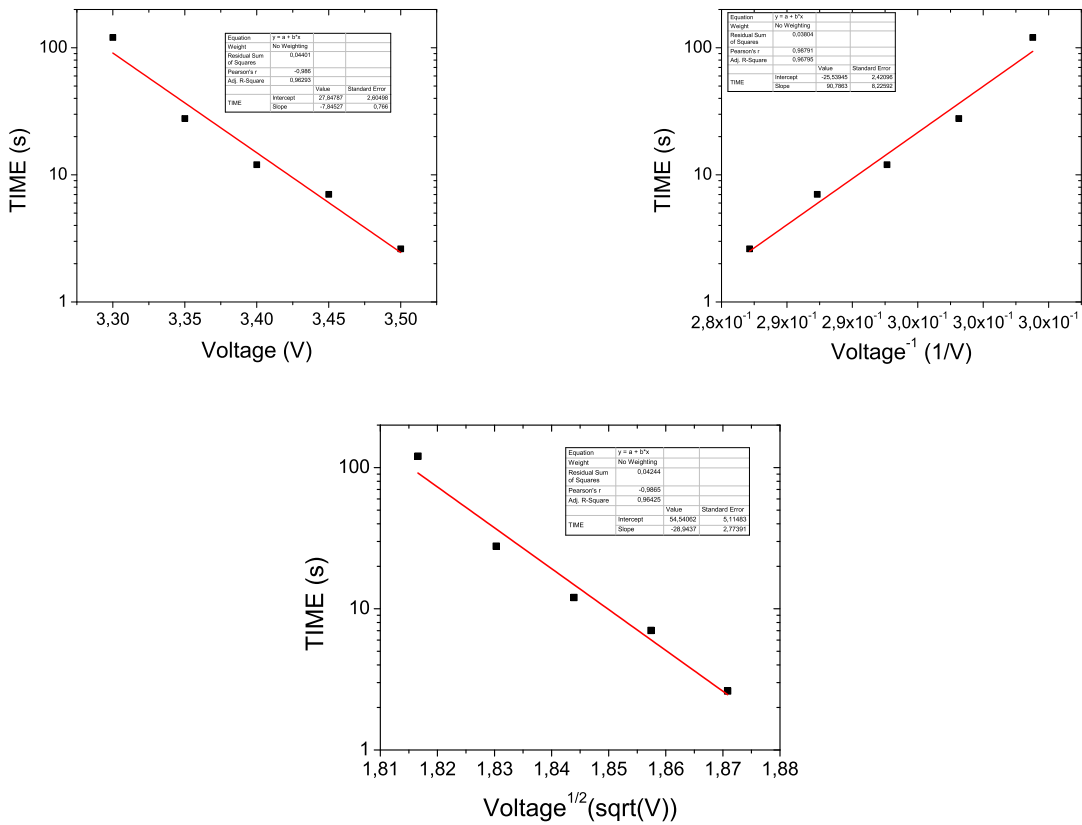
Το επόμενο δείγμα προς μελέτη είναι το s2o1 το οποίο, σε σχέση με το reference δείγμα s2, έχει υποστεί μια παραπάνω διαδικασία οξείδωσης για 60s προκειμένου να σχηματιστεί το λεπτό διηλεκτρικό φιλμ οξινιτριδίου του πυριτίου. Σε αντίθεση με τα s2s1 και s2s2, τα s2o1 και s2o2 είναι στοιχειομετρικά. Παρουσιάζεται στη συνέχεια το διάγραμμα έντασης ρεύματος σε σχέση με το χρόνο έκθεσης σε διαφορετικές σταθερές τάσεις.



Σχήμα 5.15: Το ρεύμα που διέρχεται από τον πυκνωτή s2o1 για διαφορετικές τάσεις σε συνάρτηση με το χρόνο

Με βάση τους χρόνους κατάρρευσης διηλεκτρικού σε σταθερές τάσεις θα κατασκευάσουμε τα παρακάτω συγκριτικά διαγράμματα για τα διαφορετικά μοντέλα breakdown.





Σχήμα 5.16: Τα διαγράμματα κατάρρευσης διηλεκτρικού για τα τρία διαφορετικά μοντέλα, δείγμα s2o1

Στη συνέχεια θα παραθέσουμε τα αποτελέσματα σχετικά με τον συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  στον παρακάτω πίνακα βασιζόμενοι στα παραπάνω διαγράμματα για τα τρία μοντέλα κατάρρευσης

Πίνακας 4: Οι συντελεστές συσχέτισης για το δείγμα s2o1

s2o1			
	$E$	$1/E$	$\sqrt{E}$
Adj. R-squared	0.96293	0.96795	0.96425

Στο συγκεκριμένο δείγμα παρατηρούμε ότι το καταλληλότερο μοντέλο περιγραφής της κατάρρευσης διηλεκτρικού είναι το μοντέλο  $1/E$  το οποίο βασίζεται στην αγωγιμότητα Fowler - Nordheim. Η συμπεριφορά του δείγματος s2o1 είναι παρόμοια με εκείνη του reference δείγματος s2, το οποίο δεν αποτελείται από οξινιτρίδια, καθώς οι τιμές για το μοντέλο  $\sqrt{E}$





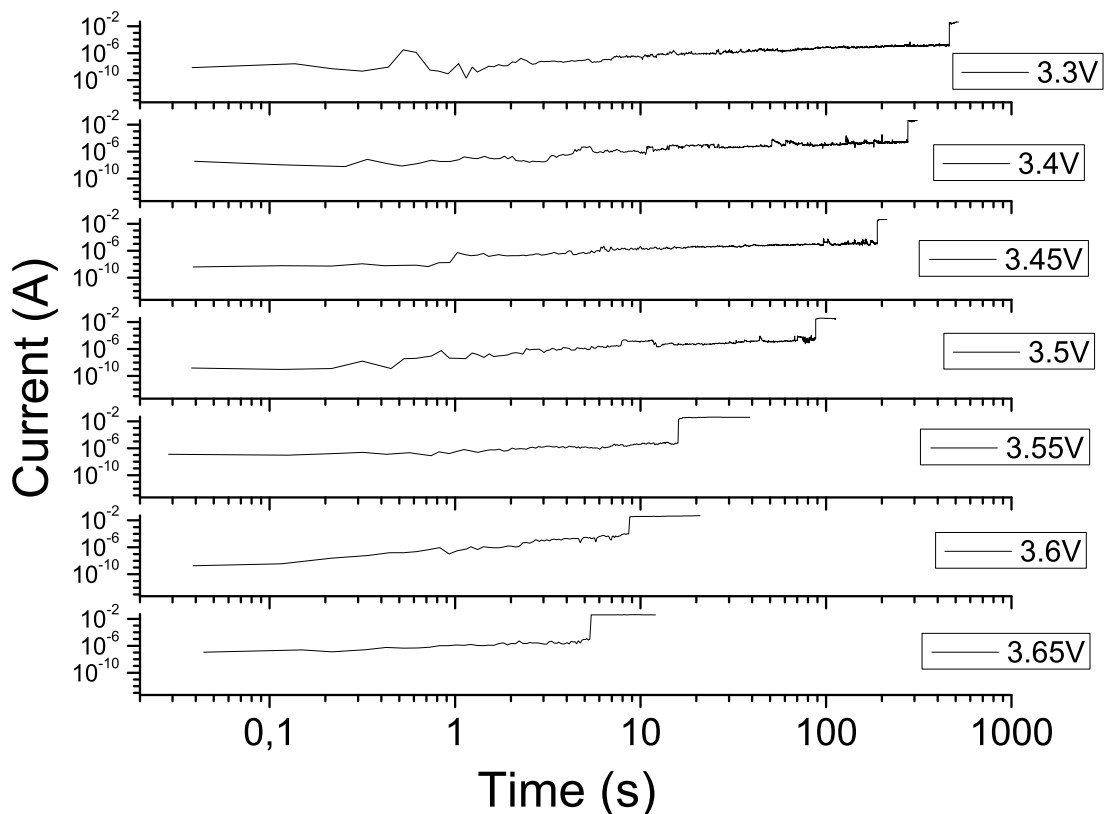


και την αγωγιμότητα Poole - Frenkel είναι με μικρή διαφορά στη δεύτερη θέση. Όπως και με όλα τα προηγούμενα δείγματα, οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης  $R^2$  έχουν πολύ μικρές διαφορές και επιπλέον στο συγκεκριμένο δείγμα παρουσιάζονται πολύ κοντύτερα στη μονάδα παρόλο που το δείγμα μετρήσεων είναι μικρότερο. Εντούτις η συμπεριφορά του δείγματος οξινιτριδίου έχει μικρή απόκλιση ποιοτικά από αυτή των καθαρών νιτριδίων του πυριτίου, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς η βιβλιογραφία έχει αναδείξει πως η αγωγιμότητα τους οφείλεται στους ελεύθερους δεσμούς των ατόμων πυριτίου που δημιουργούνται είτε κατά την εναπόθεση του φιλμ είτε από σπάσιμο των δεσμών Si - H. Η εισαγωγή ατόμων οξυγόνου στο πλέγμα ενδυναμώνει τους δεσμούς Si - H και επομένως αναμένουμε κάποια μείωση στην αγωγιμότητα και στην ένταση του ρεύματος [22]



### 5.2.6 Το δείγμα s2o2

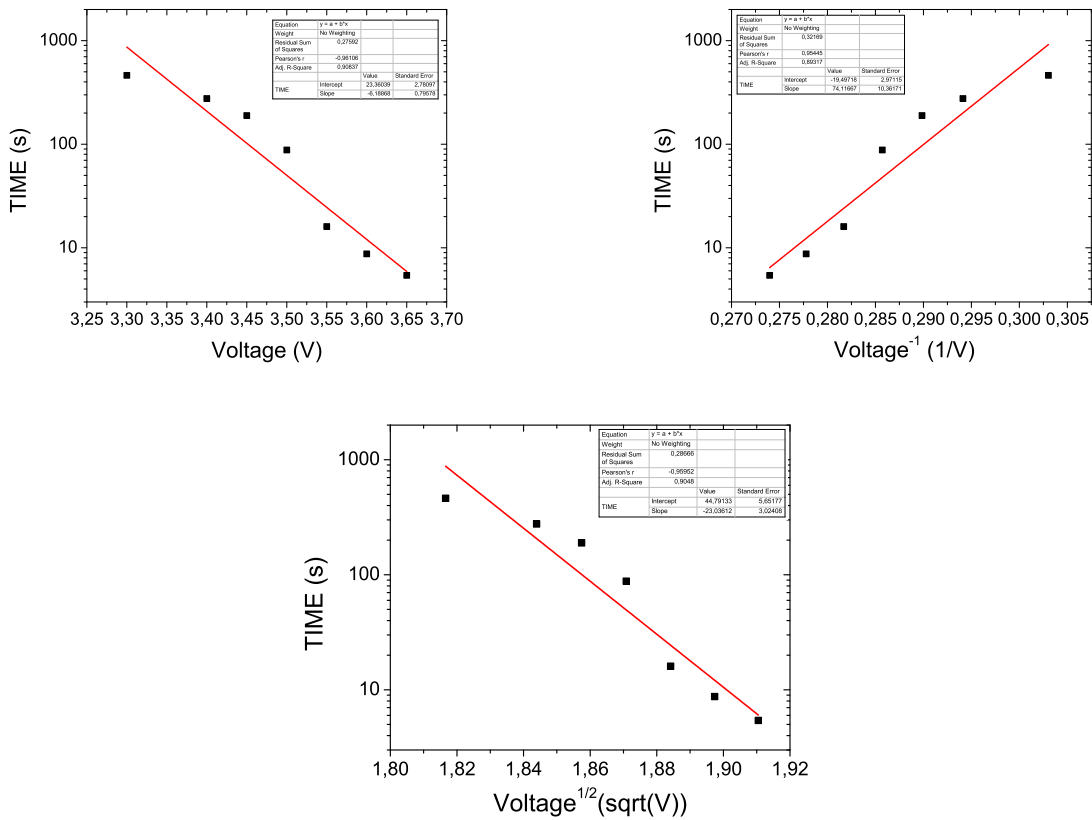
Το τελευταίο δείγμα προς μελέτη είναι το s2o2 το οποίο, όπως και το s2o1, είναι στοιχειομετρικό με επιπλέον οξείδωση για 120s προκειμένου να δημιουργηθεί ένα λεπτό στρώμα διηλεκτρικού οξινιτριδίου του πυριτίου. Παρουσιάζεται στη συνέχεια το διάγραμμα έντασης ρεύματος σε σχέση με το χρόνο έκθεσης σε διαφορετικές σταθερές τάσεις.



Σχήμα 5.17: Το ρεύμα που διέρχεται από τον πυκνωτή s2o2 για διαφορετικές τάσεις σε συνάρτηση με το χρόνο

Με βάση τους χρόνους κατάρρευσης διηλεκτρικού σε σταθερές τάσεις θα κατασκευάσουμε τα παρακάτω συγκριτικά διαγράμματα για τα διαφορετικά μοντέλα breakdown.





Σχήμα 5.18: Τα διαγράμματα κατάρρευσης διηλεκτρικού για τα τρία διαφορετικά μοντέλα, δείγμα s2o2

Με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν θα εξάγουμε και θα παραθέσουμε τα αποτελέσματα σχετικά με τον συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 5: Οι συντελεστές συσχέτισης για το δείγμα s2o2

s2o2			
	$E$	$1/E$	$\sqrt{E}$
Adj. R-squared	0.90837	0.89317	0.9048

Απο τις τιμές των συντελεστών συσχέτισης  $R^2$  για τα τρία διαφορετικά μοντέλα κατάρρευσης προκύπτει ότι το μοντέλο γραμμικής συσχέτισης  $E$  είναι αυτό το οποίο περιγράφει καλύτερα. Η συμπεριφορά του συγκεκριμένου δείγματος ως προς τον συντελεστή συσχέτισης είναι παρόμοια με εκείνη του s2s2, καθώς και εδώ η σειρά αντιστρέφεται. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα δεδομένα που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία σχετικά με





την συμπερίληψη οξυγόνου στο διηλεκτρικό νιτρίδιο του πυριτίου. Το οξυγόνο έχει πολύ ευέλικτο τρόπο να κάνει δεσμούς καθώς έχει μόνο δυο ηλεκτρόνια για να συμπληρώσει την εξωτερική του στοιβάδα, επιτρέποντας έτσι τη δημιουργία δεσμών σε μεγάλο εύρος γωνιών ( $120 - 180^\circ$ ). Η ευελιξία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την μειωμένη συγκέντρωση ελεύθερων δεσμών στα φιλμ οξινιτριδίου. Με δεδομένο ότι μόνο οι ελεύθεροι δεσμοί Si συνεισφέρουν στις καταστάσεις παγίδευσης, είναι λογικό ότι η αγωγιμότητα που παρουσιάζεται στο δείγμα s2o2 δεν κυριαρχείται από τις παγίδες [25].

Επίσης οι σταθερές τάσεις και για τις δυο περιπτώσεις εμφανίζονται αυξημένες σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα s2s1 και s2o1, στοιχείο το οποίο υποστηρίζει την αγωγιμότητα λόγω του σπασίματος των δεσμών με την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου. Και οι τρεις συντελεστές έχουν πολύ κοντινές τιμές, όπως σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν, με το μοντέλο  $\sqrt{E}$  και την αγωγιμότητα Poole - Frenkel να έρχεται δεύτερη και πολύ κοντά στο πρώτο μοντέλο  $E$ . Παρατηρείται πως και για τις δυο παρεμφερείς κατηγορίες δειγμάτων, τα μη στοιχειομετρικά s2s1, s2s2 και τα οξινιτρίδια s2o1, s2o2, το μοντέλο διηλεκτρικής κατάρρευσης αλλάζει όσο αυξάνεται η μη στοιχειομετρικότητα ή η συγκέντρωση οξειδίου των διηλεκτρικών φιλμ.



## 6 Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν 5 δείγματα Metall - Insulator - Semiconductor (MIS) με το λεπτό διηλεκτρικό στρώμα να είναι το νιτρίδιο του πυριτίου. Ως υπόστρωμα για αυτούς τους αντιστάτες χρησιμοποιήθηκε η δομή silicon - on - insulator προκειμένου να επιτύχουμε πολύ καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες όπως η διατήρηση της κατάστασης χαμηλής αντίστασης (LRS) για μεγάλο χρονικό διάστημα και οι αυξημένοι κύκλοι λειτουργίας σε σχέση με τους αντιστάτες με υπόστρωμα bulk Si.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν μπορούν να χωριστούν στις εξής υποκατηγορίες. Ως reference δείγμα κατασκευάστηκε το s2 το οποίο έχει τα παραπάνω χαρακτηριστικά και εμπεριέχει φιλμ νιτρίδιου του πυριτίου το οποίο είναι στοιχειομετρικό. Η πρώτη υποκατηγορία των δειγμάτων είναι τα δυο δείγματα s2s1, s2s2 τα οποία κατά τη κατασκευή τους, στο στάδιο της εναπόθεσης LPCVD του λεπτού διηλεκτρικού φιλμ, οι ροές των πρόδρομων αερίων ήταν διαφορετικές με αποτέλεσμα να έχουμε δομές οι οποίες είναι μη στοιχειομετρικές. Η δεύτερη υποκατηγορία αποτελείται από τα δείγματα s2o1, s2o2 τα οποία κατά τη κατασκευή τους υπήρξε μια επιπλέον διεργασία οξείδωσης με αποτέλεσμα να εναποτεθούν στις δομές φιλμ οξινιτρίδιου του πυριτίου, υπηρξέ δηλαδή προσθήκη ατόμων οξυγόνου στο πλέγμα του διηλεκτρικού.

Πίνακας 6: Τα πειραματικά αποτελέσματα για τη κατάρρευση διηλεκτρικού

	s2	s2s1	s2s2	s2o1	s2o2
DB Model	1/E	1/E	E	1/E	E
Conductivity	Fowler - Nordheim	Fowler - Nordheim	Ohmic	Fowler - Nordheim	Ohmic

Στη παρούσα διπλωματική επικεντρωθήκαμε στη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του νιτρίδιου του πυριτίου και συγκεκριμένα στο φαινόμενο διηλεκτρικής κατάρρευσης (Dielectric Breakdown) και τους μηχανισμούς που το διέπουν. Έγινε εκτενής αναφορά σχετικά με τους πιθανούς μηχανισμούς αγωγιμότητας οι οποίοι εμφανίζονται σε ανάλογες περιπτώσεις όπως στο οξείδιο του πυριτίου και περιγράφηκαν τα τρία επικρατέστερα πειραματικά μοντέλα ( $E$ ,  $1/E$ ,  $\sqrt{E}$ ) περιγραφής των μετρήσεων διηλεκτρικής κατάρρευσης. Με βάση τα πειραματικά





δεδομένα προέκυψαν τα συμπεράσματα που παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα (6).

Τα αποτελέσματα δείχνουν πως για το δείγμα s2, το οποίο λειτουργεί ως δείγμα αναφοράς, ο κυρίαρχος μηχανισμός αγωγιμότητας είναι ο Fowler - Nordheim με αμέσως επόμενο τον μηχανισμό Poole - Frenkel, μηχανισμοί οι οποίοι βασίζονται στην ύπαρξη καταστάσεων παγίδευσης ηλεκτρονίων. Με την αύξηση της συγκέντρωσης πυριτίου λόγω της απόκλισης από τη στοιχειομετρικότητα στο δείγμα s2s2 και την αύξηση της συγκέντρωσης οξυγόνου λόγω ανόπτησης στο δείγμα s2o2 παρατηρείται ότι ο επικρατέστερος μηχανισμός έχει να κάνει με την ωμική αγωγιμότητα, το σπάσιμο δεσμών λόγω έντονου εξωτερικού πεδίου προκειμένου να υπάρξει ρεύμα.





## Αναφορές

- [1] Theis, Thomas N., and H.-S. Philip Wong. “The End of Moore’s Law: A New Beginning for Information Technology.” *Computing in Science & Engineering* 19, no. 2 (March 2017): 41–50. <https://doi.org/10.1109/MCSE.2017.29>.
- [2] Thompson, Scott E., and Srivatsan Parthasarathy. “Moore’s Law: The Future of Si Microelectronics.” *Materials Today* 9, no. 6 (June 2006): 20–25. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71539-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71539-5).
- [3] Arikpo, I. I., F. U. Ogban, and I. E. Eteng. ”Von neumann architecture and modern computers.” *Global Journal of Mathematical Sciences* 6.2 (2007): 97-103.
- [4] Schuman, Catherine D., Thomas E. Potok, Robert M. Patton, J. Douglas Birdwell, Mark E. Dean, Garrett S. Rose, and James S. Plank. “A Survey of Neuromorphic Computing and Neural Networks in Hardware.” *arXiv*, May 19, 2017. <http://arxiv.org/abs/1705.06963>.
- [5] Hwang, Cheol Seong. “Prospective of Semiconductor Memory Devices: From Memory System to Materials.” *Advanced Electronic Materials* 1, no. 6 (June 2015): 1400056. <https://doi.org/10.1002/aelm.201400056>.
- [6] Spessot, Alessio, and Hyungrock Oh. “1T-1C Dynamic Random Access Memory Status, Challenges, and Prospects.” *IEEE Transactions on Electron Devices* 67, no. 4 (April 2020): 1382–93. <https://doi.org/10.1109/TED.2020.2963911>.
- [7] Tour, James M, and Tao He. “Almost Four Decades since Its Existence Was First Proposed, a Fourth Basic Circuit Element Joins the Canonical Three. The ‘Memristor’ Might Herald a Step-Change in the March towards Ever More Powerful Circuitry.,” n.d.
- [8] Strukov, Dmitri B., Gregory S. Snider, Duncan R. Stewart, and R. Stanley Williams. “The Missing Memristor Found.” *Nature* 453, no. 7191 (May 1, 2008): 80–83. <https://doi.org/10.1038/nature06932>.





- [9] Chua, Leon. "Memristor-the missing circuit element." *IEEE Transactions on circuit theory* 18.5 (1971): 507-519.
- [10] Chua, Leon O., and Sung Mo Kang. "Memristive devices and systems." *Proceedings of the IEEE* 64.2 (1976): 209-223.
- [11] Chua, L.O. "Nonlinear Circuit Foundations for Nanodevices, Part I: The Four-Element Torus." *Proceedings of the IEEE* 9, no. 11 (November 2003): 1830–59. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2003.818319>.
- [12] Chua, Leon, Georgios Ch. Sirakoulis, and Andrew Adamatzky, eds. *Handbook of Memristor Networks*. Cham: Springer International Publishing, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-76375-0>.
- [13] Kavehei, O., A. Iqbal, Y. S. Kim, K. Eshraghian, S. F. Al-Sarawi, and D. Abbott. "The Fourth Element: Characteristics, Modelling and Electromagnetic Theory of the Memristor." *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 466, no. 2120 (August 8, 2010): 2175–2202. <https://doi.org/10.1098/rspa.2009.0553>.
- [14] Ielmini, Daniele, and Rainer Waser, eds. *Resistive switching: from fundamentals of nanoionic redox processes to memristive device applications*. John Wiley & Sons, 2015.
- [15] Dimitrakis, Panagiotis, ed. *Charge-Trapping Non-Volatile Memories: Volume 1 – Basic and Advanced Devices*. Cham: Springer International Publishing, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15290-5>.
- [16] Keysight, *The Parametric Measurement Handbook, 4th Edition* ed
- [17] Chiu, Fu-Chien. "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films." *Advances in Materials Science and Engineering 2014* (2014): 1–18. <https://doi.org/10.1155/2014/578168>.







- [18] Lim, Ee, and Razali Ismail. “Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey.” *Electronics* 4, no. 3 (September 9, 2015): 586–613. <https://doi.org/10.3390/electronics4030586>.
- [19] Bilgaye, Manish, Adesh Kumar, Anurag Srivastava, and Piyush Dua. “Memristor Materials: Working Conditions And Properties” 8, no. 11 (2019).
- [20] Kaloyeros, Alain E., Fernando A. Jové, Jonathan Goff, and Barry Arkles. “Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: Trends in Deposition Techniques and Related Applications.” *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 6, no. 10 (2017): P691–714. <https://doi.org/10.1149/2.0011710jss>.
- [21] Belyi, Vyacheslav I, and Alexander A Rastorguyev. “A New View on the Nature of Electron Levels in Amorphous Silicon Nitride,” n.d.
- [22] Habraken, F. H. P. M., R. H. G. Tijhaar, W. F. Van Der Weg, A. E. T. Kuiper, and M. F. C. Willemsen. “Hydrogen in Low-Pressure Chemical-Vapor-Deposited Silicon (Oxy)Nitride Films.” *Journal of Applied Physics* 59, no. 2 (January 15, 1986): 447–53. <https://doi.org/10.1063/1.336651>.
- [23] Stein, H.J., P.S. Peercy, and R.J. Sokel. “Post-Deposition High Temperature Processing of Silicon Nitride.” *Thin Solid Films* 101, no. 4 (March 1983): 291–98. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90096-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(83)90096-2).
- [24] Robertson, J. “The Electronic Properties of Silicon Nitride.” *Philosophical Magazine B* 44, no. 2 (August 1981): 215–37. <https://doi.org/10.1080/01418638108222558>.
- [25] Tao, Meng, Daegy Park, S. Noor Mohammad, Ding Li, Andrei E. Botchkerav, and Hadis Morkoç. “Electrical Conduction in Silicon Nitrides Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition.” *Philosophical Magazine B* 73, no. 4 (April 1996): 723–36. <https://doi.org/10.1080/13642819608239148>.





- [26] Yang, Mei, Hong Wang, Xiaohua Ma, Haixia Gao, and Bin Wang. “Effect of Nitrogen-Accommodation Ability of Electrodes in SiNx-Based Resistive Switching Devices.” *Applied Physics Letters* 111, no. 23 (December 4, 2017): 233510. <https://doi.org/10.1063/1.4996618>.
- [27] H. Xiao, *Introduction to semiconductor manufacturing technology*, 2nd Edition ed., Bellingham, Washington, 2012.
- [28] Mavropoulis, A., N. Vasileiadis, C. Bonafos, P. Normand, V. Ioannou-Sougleridis, G. Ch. Sirakoulis, and P. Dimitrakis. “Silicon Nitride Resistance Switching MIS Cells Doped with Silicon Atoms.” *Solid-State Electronics* 213 (March 2024): 108851. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2023.108851>.
- [29] Remmell, T., R. Ramprasad, D. Roberts, M. Raymond, M. Martin, D. Qualls, E. Luckowski, S. Braithwaite, M. Miller, and J. Walls. “Reliability of Silicon Nitride Dielectric-Based Metal-Insulator-Metal Capacitors.” In *2004 IEEE International Reliability Physics Symposium. Proceedings*, 573–74. Phoenix, AZ, USA: IEEE, 2004. <https://doi.org/10.1109/RELPHY.2004.1315395>.
- [30] McPherson, J.W., Jinyoung Kim, A. Shanware, H. Mogul, and J. Rodriguez. “Trends in the Ultimate Breakdown Strength of High Dielectric-Constant Materials.” *IEEE Transactions on Electron Devices* 50, no. 8 (August 2003): 1771–78. <https://doi.org/10.1109/TED.2003.815141>.
- [31] Allers, K.-H. “Prediction of Dielectric Reliability from I–V Characteristics: Poole–Frenkel Conduction Mechanism Leading to  $\sqrt{E}$  Model for Silicon Nitride MIM Capacitor.” *Microelectronics Reliability* 44, no. 3 (March 2004): 411–23. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2003.12.007>.



- [32] Chen, I. C., S. Holland, K. K. Young, C. Chang, and C. Hu. “Substrate Hole Current and Oxide Breakdown.” *Applied Physics Letters* 49, no. 11 (September 15, 1986): 669–71. <https://doi.org/10.1063/1.97563>.
- [33] Ribes, G., J. Mitard, M. Denais, S. Bruyere, F. Monsieur, C. Parthasarathy, E. Vincent, and G. Ghibaudo. “Review on High-k Dielectrics Reliability Issues.” *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 5, no. 1 (March 2005): 5–19. <https://doi.org/10.1109/TDMR.2005.845236>.
- [34] McPherson, J. W., and D. A. Baglee. “Acceleration Factors for Thin Oxide Breakdown.” *Journal of The Electrochemical Society* 132, no. 8 (August 1, 1985): 1903–8. <https://doi.org/10.1149/1.2114251>.
- [35] Drinkwine, Monte. “Life Tests and TDDB Life Prediction Modeling of 50 Nm Silicon Nitride Capacitors,” 2003.
- [36] Fujita, Shizuo, and Akio Sasaki. “Dangling Bonds in Memory-Quality Silicon Nitride Films.” *Journal of The Electrochemical Society* 132, no. 2 (February 1, 1985): 398–402. <https://doi.org/10.1149/1.2113850>.
- [37] Robertson, John, and Martin J. Powell. “Gap States in Silicon Nitride.” *Applied Physics Letters* 44, no. 4 (February 15, 1984): 415–17. <https://doi.org/10.1063/1.94794>.