



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΗΛΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ
ΜΙΚΡΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπτρίου(Y_2O_3)
και του Διοξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) σε διατάξεις MIM.**

Ιωάννης Σ. Κόχυλας

Επιβλέπων: Γεώργιος Παπαϊωάννου, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής

ΑΘΗΝΑ

Φεβρουάριος 2018

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υτρίου(Y_2O_3) και του Διοξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) σε διατάξεις ΜΙΜ.

Ιωάννης Σ. Κόχυλας

A.M.: MM 262

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Γεώργιος Παπαϊωάννου, Καθηγητής

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ Γεώργιος Παπαϊωάννου, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής
Αγγελική Αραπογιάννη, Καθηγήτρια του Τμήματος Πληροφορικής και Τηλεπικοινωνιών
Σπυρίδων Γαρδέλης, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής

Φεβρουάριος 2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει σαν στόχο την μελέτη και κατανόηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του οξειδίου του υτρίου(Y_2O_3) και του οξειδίου του τιτανίου(TiO_2) ως διηλεκτρικά πύλης σε διατάξης τύπου M-I-M, υπό την επίδραση διαφορετικών συνθηκών. Αρχικά, παρουσιάζεται μια σύντομη αναδρομή στα μοντέλα διατάξεων στερεάς κατάστασης και στις τεχνικές ανάλυσης τέτοιων μοντέλων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια εκτενής αναφορά στις βασικές έννοιες στην θεωρία των διηλεκτρικών όπως η πόλωση και ο χρόνος αποκατάστασης. Ειδικότερα, αναλύονται οι διάφοροι μηχανισμοί πόλωσης που εμφανίζονται στα διηλεκτρικά. Στη συνέχεια, παρατίθενται οι κύριοι μηχανισμοί αγωγιμότητας στους οποίους υπακούουν τα διηλεκτρικά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Τέλος, γίνεται αναφορά στην υπολογιστική μέθοδο της μέτρησης των μεταβατικών ρευμάτων πόλωσης και αποπόλωσης που χρησιμοποιήθηκε στο πλαίσιο των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα υλικά που μελετήθηκαν στην εργασία. Συγκεκριμένα, παρατίθενται τα βασικά χαρακτηριστικά τους και η κρυσταλλική τους δομή. Εν συνεχεία, αναλύονται οι κυριότερες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα οξείδια και τέλος σημειώνονται οι σημαντικότερες ηλεκτρονικές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται τα εν λόγω υλικά.

Στο επόμενο κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση και η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων για το οξείδιο του υτρίου. Περιγράφονται αρχικά τα τεχνικά χαρακτηριστικά και η δομή του δείγματος, καθώς και η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των μετρήσεων. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του οξειδίου του υτρίου εξετάστηκαν για διάφορες συνθήκες τόσο συναρτήσεως του χρόνου όσο και της θερμοκρασίας. Η αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου βρέθηκε ότι αυξάνει την παγίδευση φορέων με αποτέλεσμα μεγάλους χρόνους αποκατάστασης τόσο στην φόρτιση όσο και στην εκφόρτιση. Επιπλέον, από τις μετρήσεις ρεύματος-τάσης συναρτήσεως της θερμοκρασίας για το εύρος από 300K έως και 440K, προκύπτει ότι οι κυρίαρχοι μηχανισμοί αγωγιμότητας στο Y_2O_3 εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την εκάστοτε θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, για το εύρος από 300K έως και 340K ο μηχανισμός που κυριαρχεί είναι ο μηχανισμός Hopping. Για τις θερμοκρασίες 350K έως 370K και χαμηλά πεδία έως 0.5 MV/cm κυριαρχεί ο μηχανισμός Hopping ενώ για υψηλά πεδία προκύπτει ότι κυριαρχεί ο μηχανισμός Poole-Frenkel. Τέλος, για το εύρος από 380K έως 420K για χαμηλά πεδία κυριαρχεί πλέον ο μηχανισμός Schottky, ενώ ο μηχανισμός Hopping εμφανίζεται στις ενδιάμεσες τιμές πεδίου. Για τα υψηλά πεδία κυριαρχεί και σε αυτές τις θερμοκρασίες ο μηχανισμός Poole-Frenkel.

Παρόμοια ανάλυση, γίνεται στο τελευταίο κεφάλαιο για το διοξείδιο του τιτανίου. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για θετική και αρνητική πολικότητα επαληθεύουν την memristive συμπεριφορά του TiO_2 . Αναφορικά με το φαινόμενο του RS στην συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρείται, ότι η διαδικασία του set και reset πραγματοποιείται σε διαφορετικές πολικότητες, συνεπώς η διαδικασία χαρακτηρίζεται ως διπολική (BRS-Bipolar Resistance Switching). Από τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τις μετρήσεις ρεύματος-τάσης συναρτήσεως της θερμοκρασίας για το εύρος από 300K έως 440K, προκύπτει ότι για το εύρος 300K-380K οι μηχανισμοί που κυριαρχούν, είναι ο μηχανισμός Hopping για χαμηλά πεδία και μηχανισμός Schottky για υψηλά πεδία. Για τις ενδιάμεσες τιμές της έντασης του πεδίου γίνεται λόγος για μια συνύπαρξη των δύο αυτών μηχανισμών, χωρίς να αποκλείεται και η ύπαρξη ενός τρίτου μηχανισμού. Για το εύρος 400K-440K ο μηχανισμός που κυριαρχεί στα χαμηλά πεδία είναι αυτός του

Hopping.Ωστόσο, στα υψηλά πεδία ο μηχανισμός που φαίνεται ότι κυριαρχεί είναι αυτός του Space-Charge-Limited-Conduction, ο οποίος ξεκινάει να εμφανίζεται στους 400K με την ωμική περιοχή και στους 440K φαίνεται όλο το εύρος τους μηχανισμού με τις τρεις διακριτές περιοχές του.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός, οξειδία μετάλλων, ρεύματα πόλωσης και αποπόλωσης, μηχανισμοί πόλωσης, μηχανισμοί αγωγιμότητας .

ABSTRACT

The present diploma thesis aims to study and understand the electrical properties of yttrium oxide (Y₂O₃) and titanium oxide (TiO₂) as MIM-type gate dielectrics under the influence of different conditions. Initially, a brief overview is presented of the solid state device models and analysis techniques of such models.

In the second chapter there is an extensive reference to the basic concepts of dielectric theory such as polarization and relaxation time. In particular, the various polarization mechanisms that appear in dielectrics are analyzed. Furthermore, the main conduction mechanisms in which the dielectrics obey are studied in the present work. Finally, reference is made to the computational method of measuring the transient polarization and depolarization currents used in the measurements that were carried out.

In the third chapter are presented the materials studied in the work. Specifically, their basic characteristics and crystalline structure are presented. The main properties of the particular oxides are then analyzed, and finally the most important electronic applications in which these materials are used is being noted.

The following chapter presents and analyzes the experimental results for yttrium oxide. Initially the technical characteristics and structure of the sample, as well as the experimental setup used to obtain the measurements, are described. The electrical properties of the yttrium oxide were examined for various conditions, both in terms of time and temperature. The increase in electric field strength was found to increase vector trapping resulting in long rehabilitation times in both charging and discharge. In addition, from current-voltage measurements to the temperature range of 300K to 440K, it appears that the dominant conduction mechanisms at Y₂O₃ are highly dependent on the temperature. Specifically, for the range of 300K to 340K, the mechanism the Hopping mechanism is predominant. For the 350K to 370K and low fields up to 0.5 MV / cm the Hopping mechanism dominates, while for high fields the Poole-Frenkel mechanism predominates. Finally, for the range of 380K to 420K and for low fields the Schottky mechanism dominates, while the Hopping mechanism appears in the intermediate field values. For high fields, Poole-Frenkel also dominates these temperatures.

A similar analysis is made in the last chapter for the titanium dioxide. The measurements made for positive and negative polarity verify the memristive behavior of TiO₂. Regarding the RS phenomenon in this case, it is observed that the set and reset process takes place in different polarities, so the process is characterized as Bipolar Resistance Switching (BRS). From the results obtained from the current-voltage measurements as a function of the temperature for the range of 300K to 440K, it's resulted that for the 300K-380K range the dominant mechanisms are the Hopping mechanism for low electric fields and the Schottky mechanism for high electric fields. For the intermediate field intensity values a coexistence of these two mechanisms could be said, without excluding the existence of a third mechanism. For the 400K-440K range, the mechanism that dominates the low is that of Hopping. However, in the high fields the mechanism that appears to dominate is that of Space-Charge-Limited-Conduction, which starts to appear in 400K with the ohmic region and at 440K the SCLC appears in full display with three distinct regions.

SUBJECT AREA: Electrical Characterization

KEYWORDS: Electrical characterization, metal oxides, conduction mechanisms, polarization mechanisms, charge and discharge carrier transient.

“Κάθε σημείο στην περιφέρεια του κύκλου είναι ταυτόχρονα και αρχή και τέλος.”

Ηράκλειτος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ημιαγωγών και Ημιαγωγικών Διατάξεων του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών από τον Σεπτέμβριο του 2016 έως τον Ιούλιο του 2017.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Αν.Καθηγητή κ.Παπαϊωάννου Γεώργιο για την τιμή και τη χαρά να συνεργαστώ μαζί του στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας. Η καθοδήγηση, οι συμβουλές και οι παρατηρήσεις του ήταν πολύτιμες για την πραγματοποίηση της εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στην Δρ. Ματρώνη Κουτσουρέλη χωρίς την οποία δεν θα τα είχα καταφέρει. Η αμέριστη βοήθεια και καθοδήγηση που μου παρείχε καθόλη τη διάρκεια και ειδικότερα στην αρχή, αποτέλεσαν καθοριστικούς παράγοντες για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο τον Σιάνα Νικήτα, τον Μπιρμπιλιώτη Δημήτρη, τον Θεοχάρη Γιάννη και την Καπετάνου Δήμητρα για την βοήθεια, την άψογη συνεργασία και τις ωραίες στιγμές που περάσαμε όλο αυτό το διάστημα.

Ακόμα, οφείλω να ευχαριστήσω τους φίλους μου που με ανέχτηκαν τόσο στις δύσκολες όσο και στις ευχάριστες στιγμές.

Τέλος, οφείλω το μεγαλύτερο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για την υποστήριξη, την αγάπη και την συμπαράστασή της όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	11
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	13
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	14
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	15
1. ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΙΜ-ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	16
1.1 Μοντέλα Διατάξεων Στερεάς Κατάστασης	16
2. ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	18
2.1 Εισαγωγή.....	18
2.2 Πόλωση Διηλεκτρικών-Βασικές Έννοιες.....	18
2.3 Μηχανισμοί Πόλωσης Διηλεκτρικών.....	21
2.3.1 Ηλεκτρονική Πόλωση	21
2.3.2 Ατομική ή Ιοντική Πόλωση	21
2.3.3 Διπολική Πόλωση ή Πόλωση Προσανατολισμού	22
2.3.4 Πόλωση Φορτίων Χώρου.....	22
2.3.5 Πόλωση Ενδοεπιφάνειας	22
2.4 Μηχανισμοί Αγωγιμότητας.....	23
2.4.1 Μηχανισμός Schottky ή Θερμιονική Εκπομπή.....	24
2.4.2 Μηχανισμός Fowler-Nordheim και Απευθείας Διέλευσης(Direct Tunneling)	25
2.4.3 Αγωγιμότητα Poole-Frenkel	26
2.4.4 Μηχανισμός Αγωγιμότητας Λόγω Φορτίων Χώρου	27
2.4.5 Μηχανισμός Hopping	29
2.4.6 Ιοντική Αγωγιμότητα.....	30
2.4.7 Ωμική Αγωγιμότητα	31
2.4.8 Φαινόμενο Σήραγγος μέσω Ατελειών(Trap Assisted Tunneling-TAT).....	31
2.5 Πειραματική Μέθοδος.....	33
2.5.1 Εισαγωγή	33
2.5.2 Μέθοδος των μεταβατικών ρευμάτων φόρτισης και εκφόρτισης (CCTs-DCTs)	33

3. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟ ΕΞΕΤΑΣΗ ΥΛΙΚΩΝ	35
3.1 Εισαγωγή.....	35
3.2 Οξειδίο του Τιτανίου	35
3.2.1 Γενικά	35
3.2.2 Κρυσταλλική Δομή	35
3.2.3 Ιδιότητες	38
3.3 Ηλεκτρονικές Εφαρμογές.....	41
3.4 Ύτριο	42
3.4.1 Γενικά Χαρακτηριστικά	42
3.4.2 Ιδιότητες	43
3.4.3 Ενώσεις και Αντιδράσεις	43
3.4.4 Που εντοπίζεται	44
3.5 Οξειδίο του Υτρίου	44
3.6 Πεδία Εφαρμογών	45
4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ Y_2O_3	46
4.1 Εισαγωγή.....	46
4.2 Χαρακτηριστικά Δειγμάτων	46
4.3 Πειραματική Διάταξη	47
4.4 Μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης (I-V).....	48
4.5 Μετρήσεις Φόρτισης και Εκφόρτισης στο υμένιο του οξειδίου του υτρίου(CCT-DCT).....	51
4.6 Μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης(I-V) συναρτήσει της Θερμοκρασίας.	67
5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ(TiO_2).	82
5.1 Εισαγωγή.....	82
5.2 Χαρακτηριστικά Δειγμάτων	82
5.3 Μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης (I-V).....	83
5.4 Μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης συναρτήσει της Θερμοκρασίας	85

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	95
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	97
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	98

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 4.1: Χαρακτηριστική J-F για time delay=7 sec.....	49
Σχήμα 4.2: Χαρακτηριστικές J-F για διάφορα time delays.	50
Σχήμα 4.3: Σχήματική αναπαράσταση της διαδικασίας CCT για τις διάφορες θετικές τιμές τάσης που εφαρμόστηκαν.....	52
Σχήμα 4.4: Γραφικές παραστάσεις και οι αντίστοιχες προσαρμογές(κόκκινη γραμμή) για τις διάφορες τάσεις για το CCT.....	55
Σχήμα 4.5 Σχήματική αναπαράσταση της διαδικασίας DCT για τις διάφορες θετικές τιμές τάσης που εφαρμόστηκαν.....	56
Σχήμα 4.6: Γραφικές παραστάσεις και οι αντίστοιχες προσαρμογές(κόκκινη γραμμή) για τις διάφορες τάσεις για το DCT.....	59
Σχήμα 4.7: Σχήματική αναπαράσταση της διαδικασίας CCT για τις διάφορες αρνητικές τιμές τάσης που εφαρμόστηκαν.....	59
Σχήμα 4.8: Σχήματική αναπαράσταση της διαδικασίας DCT για τις διάφορες αρνητικές τιμές τάσης που εφαρμόστηκαν.....	62
Σχήμα 4.9: Γραφικές παραστάσεις και οι αντίστοιχες προσαρμογές(κόκκινη γραμμή) για τις διάφορες τάσεις για το DCT.....	63
Σχήμα 4.10: Διάγραμμα για τον μηχανισμό Hopping για τους 300K.....	66
Σχήμα 4.11: Διάγραμμα για τον μηχανισμό Hopping για τους 310K.....	67
Σχήμα 4.12: Διάγραμμα για τον μηχανισμό Hopping για τους 320K.....	68
Σχήμα 4.13: Διάγραμμα για τον μηχανισμό Hopping για τους 330K.....	68
Σχήμα 4.14: Διάγραμμα για τον μηχανισμό Hopping για τους 340K.....	69
Σχήμα 4.15: Α) Ο μηχανισμός Hopping στο πανω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.....	69
Σχήμα 4.16: Α) Ο μηχανισμός Hopping στο πανω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.....	70
Σχήμα 4.17: Α) Ο μηχανισμός Hopping στο πανω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.....	71
Σχήμα 4.18: Α) Ο μηχανισμός Schottky στο πανω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Hopping στο ενδιάμεσο διάγραμμα και Γ) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.....	72
Σχήμα 4.19: Α) Ο μηχανισμός Schottky στο πανω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Hopping στο ενδιάμεσο διάγραμμα και Γ) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.....	74
Σχήμα 4.20: Α) Ο μηχανισμός Schottky στο πανω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Hopping στο ενδιάμεσο διάγραμμα και Γ) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.....	75
Σχήμα 4.21: Α) Ο μηχανισμός Schottky στο πανω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Hopping στο ενδιάμεσο διάγραμμα και Γ) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.....	77
Σχήμα 4.22: Α) Ο μηχανισμός Schottky στο πανω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Hopping στο ενδιάμεσο διάγραμμα και Γ) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.....	78
Σχήμα 4.23: Α) Ο μηχανισμός Schottky στο πανω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Hopping στο ενδιάμεσο διάγραμμα και Γ) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.....	80
Σχήμα 5.1: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης για θετική πολικότητα.....	83

Σχήμα 5.2: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης για θετική πολικότητα με την απόλυτη τιμή του ρεύματος.....	83
Σχήμα 5.3: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης για αρνητική πολικότητα.....	84
Σχήμα 5.4: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης για θετική πολικότητα με την απόλυτη τιμή του ρεύματος.....	84
Σχήμα 5.5: A) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , B) Ο μηχανισμός Schottky στο κάτω διάγραμμα.....	86
Σχήμα 5.6: A) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , B) Ο μηχανισμός Schottky στο κάτω διάγραμμα.....	87
Σχήμα 5.7: A) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , B) Ο μηχανισμός Schottky στο κάτω διάγραμμα.....	88
Σχήμα 5.8: A) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , B) Ο μηχανισμός Schottky στο κάτω διάγραμμα.....	89
Σχήμα 5.9: A) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , B) Ο μηχανισμός Schottky στο κάτω διάγραμμα.....	90
Σχήμα 5.10: A) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , B) Ο μηχανισμός Ohm στο κάτω διάγραμμα.....	91
Σχήμα 5.11: A) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , B) Ο μηχανισμός SCLC στο κάτω διάγραμμα.....	92
Σχήμα 5.12: A) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , B) Ο μηχανισμός SCLC στο κάτω διάγραμμα.....	93

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1: Οι πολυμορφισμοί του TiO_2 και γενικά χαρακτηριστικά τους.....	36
Πίνακας 3.2: Γενικά χαρακτηριστικά και ιδότητες του Y_2O_3	44
Πίνακας 4.1: Η μετακίνηση της τάσης για μηδενικό ρεύμα για θετικά και αρνητικά πεδία.....	51
Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτικά στοιχεία για τις παραμέτρους της εξίσωσης 4.1 για την φόρτιση σε θετικές τάσεις.....	53
Πίνακας 4.3: Συγκεντρωτικά στοιχεία για τις παραμέτρους της εξίσωσης 4.1 για την εκφόρτιση σε θετικές τάσεις.....	56
Πίνακας 4.4: Συγκεντρωτικά στοιχεία για τις παραμέτρους της εξίσωσης 4.1 για την φόρτιση σε αρνητικές τάσεις.....	60
Πίνακας 4.5: Συγκεντρωτικά στοιχεία για τις παραμέτρους της εξίσωσης 4.1 για την εκφόρτιση σε αρνητικές τάσεις.....	63
Πίνακας 4.6: Το καθαρό φορτίο στο διηλεκτρικό για θετικό δυναμικό.....	66
Πίνακας 4.7: Το καθαρό φορτίο στο διηλεκτρικό για αρνητικό δυναμικό.....	66

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Χαρακτηριστική απεικόνιση μιας διάταξης MIM.....	17
Εικόνα 2.1: Οι κυριότεροι μηχανισμοί πόλωσης που εμφανίζονται σε ένα διηλεκτρικό.....	23
Εικόνα 2.2: Σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα της εκπομπής Schottky σε διάταξη MIM.....	25
Εικόνα 2.3: Ενεργειακό διάγραμμα του μηχανισμού διέλευσης Fowler-Norheim.....	26
Εικόνα 2.4: Ενεργειακό διάγραμμα του μηχανισμού απευθείας διέλευσης (direct tunneling).....	26
Εικόνα 2.5: Ενεργειακό διάγραμμα της εκπομπής Poole-Frenkel.....	27
Εικόνα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση μιας χαρακτηριστικής καμπύλης J-E της αγωγιμότητας λόγω φορτίων χώρου.....	28
Εικόνα 2.7: Μετακίνηση φορέων στην περίπτωση της υψηλής έγχυσης.....	28
Εικόνα 2.8: Μετακίνηση φορέων στην περίπτωση ασθενούς έγχυσης.....	29
Εικόνα 2.9: Ενεργειακό διάγραμμα του μηχανισμού αγωγιμότητας Hopping.....	30
Εικόνα 2.10: Ενεργειακό διάγραμμα του μηχανισμού ιοντικής αγωγιμότητας χωρίς την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου και με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου.....	30
Εικόνα 2.11: Ενεργειακό διάγραμμα του μηχανισμού ωμικής αγωγιμότητας.....	31
Εικόνα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης του ηλεκτρονίου λόγω του μηχανισμού αγωγιμότητας μέσω ατελειών.....	33
Εικόνα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας (a), και χαρακτηριστικές καμπύλες J-t τόσο για την διαδικασία της φόρτισης όσο και της εκφόρτισης.....	34
Εικόνα 3.1: Απόψεις της δομής του ρουτιλίου.....	37
Εικόνα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση I-V χαρακτηριστικών καμπυλών σε memristor's (A) μονοπολική φάση (B) διπολική φάση.....	39
Εικόνα 3.3: Αρχή λειτουργίας των DSSC φωτοβολταϊκών.....	41
Εικόνα 3.4: Σχηματική απεικόνιση μιας MTOS δομής.....	42
Εικόνα 3.5: Κρυσταλλική δομή του υτρίου.....	43
Εικόνα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της επιφάνειας του δισκίου και της δομής των διαφόρων ηλεκτρονικών στοιχείων.....	46
Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση της υπό μελέτης διάταξης MIM.....	47
Εικόνα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση της δομής σε επίπεδο δομής του πυκνωτή MIM.....	47
Εικόνα 4.4: Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.....	48
Εικόνα 4.5: Απεικόνιση της πόλωσης ενδοεπιφάνειας.....	50
Εικόνα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση της υπό μελέτης διάταξης MIM.....	82

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος 'Μικροηλεκτρονικής'. Η πραγματοποίηση του πειραματικών μετρήσεων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ημιαγωγών και Ημιαγωγικών Διατάξεων του Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Αθηνών.

1. ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΙΑΤΑΞΗΣ MIM-ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1.1 Μοντέλα Διατάξεων Στερεάς Κατάστασης

Προκειμένου να περιγραφεί μιά διάταξη και κυρίως να μελετηθούν φαινόμενα που δεν είναι δυνατό να παρατηρηθούν άμεσα με πειραματικές μεθόδους, είναι χρήσιμο να γίνει μια κατάλληλη απεικόνιση των συντελούμενων φυσικών διαδικασιών. Αυτό συχνά επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ενός είδους αναλογίας η οποία ακολουθεί την συμπεριφορά της διάταξης με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια. Αυτή η διαδικασία συνιστά την "κατασκευή ενός μοντέλου" (modelling) και παίζει σημαντικό ρόλο στο σχεδιασμό, ανάπτυξη και κατανόηση των διατάξεων. Παλαιότερα οι διαδικασίες σχεδιασμού διατάξεων στερεάς κατάστασης ήταν, κατά το μεγαλύτερο μέρος τους, εμπειρικές και απαιτούσαν την επανάληψη της κατασκευής πολλές φορές, μέχρι να επιτευχθούν οι επιθυμητές προδιαγραφές. Η τεχνική της μοντελοποίησης μπορεί να μειώσει σημαντικά και το χρόνο και το κόστος που απαιτούνται για την κατασκευή μιας συγκεκριμένης διάταξης, επιτρέποντας στον σχεδιαστή να βελτιστοποιήσει τη διάταξη, χωρίς να έχει μεσολαβήσει οποιοδήποτε κατασκευαστικό στάδιο. Η μοντελοποίηση απαιτεί τόσο την διαδικασία ανάλυσης όσο και αυτή της προσομοίωσης (simulation)[1].

Με τον όρο ανάλυση, σ'αυτές τις περιπτώσεις, εννοούμε την μέθοδο με την οποία το σύνθετο πρόβλημα της περιγραφής και μελέτης μιας διάταξης χωρίζεται σε επιμέρους συνιστώσες. Ο όρος προσομοίωση αναφέρεται στην αναπαράσταση της συμπεριφοράς ή λειτουργίας ενός φυσικού συστήματος μέσω ενός άλλου συστήματος ή μαθηματικού μοντέλου, του οποίου η συμπεριφορά είναι κατά κάποια έννοια ανάλογος αυτής του αρχικού. Τα μοντέλα, που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη διατάξεων στερεάς κατάστασης, μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

α. μοντέλα ισοδυνάμων κυκλωμάτων (equivalent circuit mode/s)

β. μοντέλα φυσικής συμπεριφοράς διατάξεων (physical device models)

α. Τα μοντέλα ισοδυνάμων κυκλωμάτων βασίζονται στην ηλεκτρική συμπεριφορά της διάταξης σαν στοιχείο κυκλώματος και χρησιμοποιούνται ευρύτατα τόσο σε περιπτώσεις σχεδιασμού κυκλωμάτων, όσο και για τη μελέτη χαρακτηριστικών παραμέτρων των υλικών της διάταξης. Δεν είναι όμως δυνατόν να περιγράψουν φυσικές διαδικασίες, ούτε άλλωστε αποβλέπουν σ'αυτό.

β. Τα μοντέλα φυσικής συμπεριφοράς διατάξεων, βασίζονται στους φυσικούς νόμους που διέπουν τη συμπεριφορά των στοιχείων των διατάξεων χωρίς αυτές να θεωρούνται στοιχεία κυκλωμάτων. Έτσι παρέχουν πληρέστερη γνώση γύρω από τη λεπτομερή συμπεριφορά της διάταξης, χωρίς να περιορίζονται δραστικά από τις συνθήκες λειτουργίας της. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη των ιδιοτήτων των υλικών από τα οποία αποτελούνται οι διατάξεις. Περιοριστικός παράγοντας γι 'αυτά τα μοντέλα είναι ο σημαντικός χρόνος και μνήμη του υπολογιστή που απαιτούνται, ειδικά όταν πρόκειται για μοντέλα πολύπλοκων διατάξεων.

Τεχνικές ανάλυσης μοντέλων φυσικής συμπεριφοράς διατάξεων

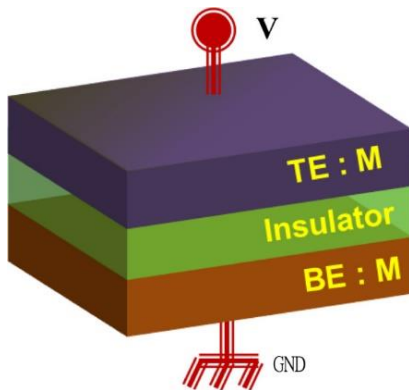
Πριν από την ευρεία διάδοση των ηλεκτρονικών υπολογιστών οι διατάξεις στερεάς κατάστασης περιγράφονταν θεωρητικά με τη χρήση αναλυτικών μεθόδων. Οι μέθοδοι αυτές βασίζονταν σε λύσεις εξισώσεων που προσεγγίζουν τις διαδικασίες μεταφοράς φορτίου (Schockley 1952). Η τεχνική που ακολουθείται συνίσταται στην διαίρεση της διάταξης σε περιοχές στις οποίες εφαρμόζονται απλοποιημένες γραμμικές προσεγγίσεις

των εξισώσεων μεταφοράς συνοδευόμενες από κατάλληλες συνοριακές συνθήκες. Οι λύσεις των εξισώσεων που ισχύουν στις επιμέρους περιοχές συνδυάζονται στα διαχωριστικά όρια, έτσι ώστε να δώσουν μία συνολική λύση. Αυτή η τεχνική, αν και αποδείχτηκε αποτελεσματική για την περιγραφή μεγάλων διατάξεων (και χρησιμοποιείται ακόμη σε ορισμένες περιπτώσεις), βασίζεται σε υποθέσεις που περιορίζουν την δυνατότητα ευρείας εφαρμογής της. Επιπλέον, είναι ακατάλληλη για διατάξεις στις οποίες η διαδικασία μεταφοράς δεν γίνεται σε μία διάσταση ή όταν υπάρχουν περιοχές απότομης μεταβολής των μεγεθών.

Γι'αυτές τις πιο σύνθετες περιπτώσεις η ανάλυση των μοντέλων γίνεται, συνήθως, χρησιμοποιώντας αριθμητικές λύσεις των εξισώσεων μεταφοράς με πολύ λιγότερους περιορισμούς. Σ'αυτές τις τεχνικές η διαδικασία που ακολουθείται χωρίζεται σε δύο στάδια:

Πρώτο στάδιο είναι η επιλογή των κατάλληλων εξισώσεων και οριακών συνθηκών που περιγράφουν τις φυσικές διαδικασίες στην διάταξη.

Το επόμενο στάδιο είναι η λύση των εξισώσεων. Οι πιο γνωστές και συχνότερα χρησιμοποιούμενες αριθμητικές μέθοδοι εξακολουθούν να είναι η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών και των πεπερασμένων στοιχείων, που περιγράφουν τα φυσικά φαινόμενα σε συγκεκριμένα σημεία της διάταξης, όσο και για ορισμένες χρονικές στιγμές.



Εικόνα 1.1: Χαρακτηριστική απεικόνιση μιας διάταξης MIM [15].

2. ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

2.1 Εισαγωγή

Διηλεκτρικά ή μονωτές ονομάζονται τα υλικά, στα οποία οι φορείς των ηλεκτρικών φορτίων μπορούν να κινηθούν μόνο στην κλίμακα χώρου των ενδοατομικών αποστάσεων. Εν προκειμένω, οι φορείς αυτοί είναι ιόντα και ηλεκτρόνια, που σε αντίθεση με τα μέταλλα, όπου υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, στα διηλεκτρικά υλικά είναι σχεδόν κολλημένα σε συγκεκριμένα άτομα ή μόρια. Έτσι, ένας μονωτής ενώ επιτρέπει την διέλευση του ηλεκτρικού πεδίου μέσα από τον όγκο του, εντούτοις δεν επιτρέπει την έλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, εφόσον δεν υπάρχουν οι κατάλληλοι φορείς (δηλ. τα ελεύθερα ηλεκτρόνια). Στα υλικά αυτά όμως, είναι δυνατή η επίτευξη της μεταβολής της θερμοδυναμικής τους ισορροπίας, μέσω της εφαρμογής εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είτε θα προσανατολίσει προς μία κατεύθυνση τα υπάρχοντα μόνιμα δίπολα του υλικού είτε θα επάγει νέα. Οι βασικοί τρόποι, με τους οποίους μπορεί να αλλάξει η κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου σε ένα μόριο του διηλεκτρικού, είναι είτε η παραμόρφωση του μορίου αυτού είτε η περιστροφή του.

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η απαραίτητη θεωρία για την ερμηνεία της ηλεκτρικής συμπεριφοράς διηλεκτρικών υλικών υπό την επίδραση εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Αρχικά, αναφέρονται ορισμένες βασικές έννοιες από την ηλεκτροστατική. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται εν συντομία οι μηχανισμοί πόλωσης που εμφανίζονται στα λεπτά διηλεκτρικά υμένα. Τέλος, περιγράφονται οι δυνατοί μηχανισμοί, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα διηλεκτρικά υλικά.

2.2 Πόλωση Διηλεκτρικών-Βασικές Έννοιες

Η ηλεκτρική πόλωση (P) αναφέρεται στο φαινόμενο κατά το οποίο λόγω εφαρμογής εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (\mathcal{E}) εμφανίζεται σχετική μετατόπιση των αρνητικών και θετικών φορέων των ατόμων ή των μορίων, προσανατολισμός των ήδη υπαρχόντων διπόλων του υλικού κατά τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, ή ακόμα και διαχωρισμός των ευκίνητων φορέων στις διεπιφάνειες των ατελειών. Τα ηλεκτρικά πεδία λοιπόν παραμορφώνουν την κατανομή φορτίου χώρου σε ένα άτομο ή μόριο ενός διηλεκτρικού με δυο τρόπους: επιμηκύνοντας ή περιστρέφοντας τα [7],[16],[9].

Ειδικότερα, πόλωση P ενός διηλεκτρικού, ονομάζεται η εμφανιζόμενη διπολική ροπή ρ ανά μονάδα όγκου του υλικού και ισούται με τα φορτία ανά μονάδα επιφάνειας κάθετης στην πόλωση:

$$P = \frac{\sum p}{V} \quad (2.1)$$

Η πόλωση είναι μια εντατική ποσότητα, ενώ η ολική διπολική ροπή είναι μια εκτατική ποσότητα. Είναι γνωστό, ότι η πόλωση ενός διηλεκτρικού απορρέει συνήθως από ένα

ηλεκτρικό πεδίο που επάγει ή προσανατολίζει ατομικά ή μοριακά δίπολα. Αν το υλικό είναι ισότροπο, τότε η επαγόμενη πόλωση θα έχει τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου[6] :

$$P = \epsilon_0 \cdot \chi E + H(E) \quad (2.2)$$

όπου ϵ_0 η διηλεκτρική διαπερατότητα, χ η ηλεκτρική επιδεικτικότητα που εξαρτάται από τη μικροσκοπική δομή του υλικού, E το συνολικό πεδίο στο εσωτερικό του διηλεκτρικού και $H(E)$ είναι όροι ανώτερης τάξεως του πεδίου E . Η σχέση αυτή προϋποθέτει ότι το πεδίο δεν είναι πολύ ισχυρό. Τα διηλεκτρικά που υπακούουν στην παραπάνω σχέση ονομάζονται γραμμικά διηλεκτρικά.

Η ηλεκτρική μετατόπιση D ορίζεται από τη σχέση:

$$D = \epsilon_0 \cdot E + P \quad (2.3)$$

Αποδεικνύεται ότι αν E_0 είναι το εφαρμοζόμενο πεδίο στο διηλεκτρικό τότε ικανοποιείται η σχέση:

$$D = \epsilon_0 \cdot E_0 \quad (2.4)$$

Από τις σχέσεις 2.2 και 2.4 προκύπτει ότι:

$$E = E_0 - \frac{P}{\epsilon_0} \quad (2.5)$$

Από τη σχέση αυτή φαίνεται ότι η πόλωση τροποποιεί το πεδίο μέσα στο διηλεκτρικό και συγκεκριμένα προκαλεί μείωση του πεδίου.

Στα γραμμικά διηλεκτρικά, χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 2.3 και 2.4 η ηλεκτρική μετατόπιση παίρνει τη μορφή:

$$D = \epsilon_0(1+\chi)E = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot E \quad (2.6)$$

και η πόλωση:
$$P = \epsilon_0 \cdot (\epsilon - 1) \cdot E \quad (2.7)$$

Η διηλεκτρική σταθερά μπορεί να υπολογιστεί απλά με μετρήσεις της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή, με ή χωρίς διηλεκτρικό, από τη σχέση :

$$E = \frac{V_0}{V} \quad (2.8)$$

όπου V_0 η διαφορά δυναμικού μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή χωρίς διηλεκτρικό και V η διαφορά δυναμικού παρουσία διηλεκτρικού.

Ένα ιδανικό διηλεκτρικό υλικό αποκρίνεται ακαριαία στην εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου σε αντίθεση με ένα πραγματικό διηλεκτρικό, η απόκριση του οποίου εξαρτάται από το χρόνο αποκατάστασης (relaxation time) του μηχανισμού πόλωσης [7].

Ο χρόνος αποκατάστασης εκφράζει το αντίστροφο της συχνότητας άλματος από μια κατάσταση σε μια άλλη και γενικά δίνεται απ' τη σχέση:

$$\tau = \frac{1}{\lambda \cdot \omega} \quad (2.9)$$

όπου το λ εκφράζει το πλήθος των δυνατών ισοενεργειακών αλμάτων και αν ν είναι η συχνότητα των επιχειρούμενων αλμάτων, h^m είναι η ενέργεια που απαιτείται για να γίνει ένα άλμα, T είναι η θερμοκρασία και k η σταθερά Boltzmann, ισχύει:

$$w = v * \exp\left(\frac{-h^m}{k*T}\right) \quad (2.10)$$

Επίσης, η γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι: $G=h-T*s$, όπου h και s είναι η ενθαλπία και η εντροπία (γραμμομοριακά μεγέθη) αντίστοιχα. Τελικά λοιπόν προκύπτει ότι ο χρόνος της διηλεκτρικής αποκατάστασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 * \exp\left(\frac{E}{k*T}\right) \quad (2.11)$$

όπου $\tau_0 = \frac{1}{\lambda*v} \exp\left(\frac{-S}{k}\right)$ είναι ο χρόνος αποκατάστασης σε άπειρη θερμοκρασία και E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της μεταβολής. Η σχέση Arrhenius σημειώνουμε ότι είναι ακριβής μόνο για την περίπτωση που η μεταβολή της πόλωσης περιγράφεται από το ιδανικό μοντέλο Debye (αυτόνομη κίνηση μονάδων σε ισότροπο μέσο) ή και από το μοντέλο Fröhlich (κίνηση σε φραγμό δυναμικού).

Γενικά, μπορούμε να χωρίσουμε τους μηχανισμούς πόλωσης σε δύο κατηγορίες, με βάση το χρόνο αποκατάστασης καθενός από αυτούς. Έτσι έχουμε τους μηχανισμούς αυθόρμητης πόλωσης (spontaneous polarization) με πολύ μικρό χρόνο αποκατάστασης και τους αργούς μηχανισμούς πόλωσης (delayed time dependent polarization). Οι πρώτοι είναι υπεύθυνοι για την εμφάνιση της αυθόρμητης πόλωσης P_∞ στο διηλεκτρικό, η οποία σχετίζεται με τη διηλεκτρική σταθερά ϵ_∞ υψηλής συχνότητας του υλικού:

$$\epsilon_\infty - 1 = \frac{P_\infty}{\epsilon_0 * E} \quad (2.12)$$

Οι δεύτεροι μηχανισμοί ευθύνονται για την εμφάνιση χρονικής εξάρτησης στην ηλεκτρική πόλωση. Ο όρος $\Delta P(t)$ που σχετίζεται με τους μηχανισμούς αυτούς έχει πρόσημο και μέγεθος που εξαρτάται κάθε φορά από το είδος των μηχανισμών που συνεισφέρουν στην ηλεκτρική πόλωση του υλικού. Στην περίπτωση που το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται για μεγάλο χρονικό διάστημα η τελική τιμή της ηλεκτρικής πόλωσης P_s (πόλωση ισορροπίας) ορίζει και την τιμή της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_s του υλικού:

$$\epsilon_s - 1 = \frac{P_s}{\epsilon_0 * E} \quad (2.13)$$

Στην απλούστερη περίπτωση που το σύστημα περιγράφεται από έναν μόνο χρόνο αποκατάστασης, η ηλεκτρική πόλωση κάθε χρονική στιγμή t μετά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου θα δίνεται από τη σχέση:

$$P(t) = (P_s - P_\infty) * \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{T}\right)\right] \quad (2.14)$$

Μετά την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου η διαδικασία αποπόλωσης δεν γίνεται ούτε αυτή ακαριαία αλλά εξαρτάται από το χρόνο αποκατάστασης των μηχανισμών αποπόλωσης. Με την προϋπόθεση ότι οι χρόνοι αποκατάστασης για τις διαδικασίες πόλωσης και αποπόλωσης του διηλεκτρικού υμενίου είναι ίδιοι, η εξασθένηση της πόλωσης μετά την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου δίνεται από τη σχέση:

$$P(t) = (P_s - P_\infty) * \exp\left(\frac{-t}{T}\right) \quad (2.15)$$

Για τα περισσότερα συστήματα η χρονική εξάρτηση της ηλεκτρικής πόλωσης δεν συμφωνεί με τις εξισώσεις (2.6) και (2.7) καθώς αυτά δεν περιγράφονται από έναν μόνο

χρόνο αποκατάστασης. Στις περιπτώσεις που το σύστημα περιγράφεται από μια κατανομή στους χρόνους αποκατάστασης, η εξάρτηση της ηλεκτρικής πόλωσης από το χρόνο έχει βρεθεί σύμφωνη με τον εμπειρικό νόμο αποκατάστασης Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) []:

$$P(t) = (P_s - P_\infty) * \exp\left[\left(\frac{-t}{T}\right)^\beta\right] \quad (2.16)$$

όπου T ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης και το β είναι μια σταθερά που παίρνει τιμές $0 < \beta < 1$ και χαρακτηρίζει την πολυπλοκότητα της διαδικασίας. Όσο πιο κοντά στο μηδέν είναι η τιμή του β τόσο πιο σύνθετη είναι η διαδικασία αποκατάστασης ενώ η τιμή $\beta=1$ αντιστοιχεί στη διαδικασία αποκατάστασης ενός συστήματος που ακολουθεί το μοντέλο Debye.

2.3 Μηχανισμοί Πόλωσης Διηλεκτρικών

Οι μηχανισμοί πόλωσης που εμφανίζονται σε ένα διηλεκτρικό το οποίο βρίσκεται υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου σχετίζονται τόσο με μικροσκοπικές όσο και με μακροσκοπικές μετακινήσεις φορτίων.

Οι κυριότεροι μηχανισμοί πόλωσης που εμφανίζονται σε ένα διηλεκτρικό είναι οι παρακάτω [3],[8],[9]:

2.3.1 Ηλεκτρονική Πόλωση

· **Ηλεκτρονική πόλωση**, P_e , παρουσιάζεται σε άτομα και μόρια κάθε υλικού και είναι το αποτέλεσμα της μετατόπισης του ηλεκτρονιακού νέφους, λόγω της παρουσίας του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η μετατόπιση αυτή εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και τις ελκτικές δυνάμεις των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα, που είναι οι παράγοντες που καθορίζουν την ηλεκτρονική πολωσιμότητα των ατόμων. Η παραπάνω διαδικασία χαρακτηρίζεται από ένα χρόνο αποκατάστασης $\sim 10^{-15}s$ και είναι ανεξάρτητη από την θερμοκρασία.

2.3.2 Ατομική ή Ιοντική Πόλωση

· **Ατομική ή ιοντική πόλωση**, P_a , που οφείλεται στη μετατόπιση των ιόντων στους κρυστάλλους ή στη μετατόπιση των ιόντων (διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας) μεταξύ τους. Όταν τοποθετηθεί εντός ηλεκτρικού πεδίου, ένα μόριο του οποίου τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με ετεροπολικούς δεσμούς, τότε θα παρατηρηθεί μία σχετική μετατόπιση των ατόμων του δεσμού. Ο χρόνος αποκατάστασης της διαδικασίας είναι της τάξης $10^{-14} - 10^{-12}$ και είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας.

2.3.3 Διπολική Πόλωση ή Πόλωση Προσανατολισμού

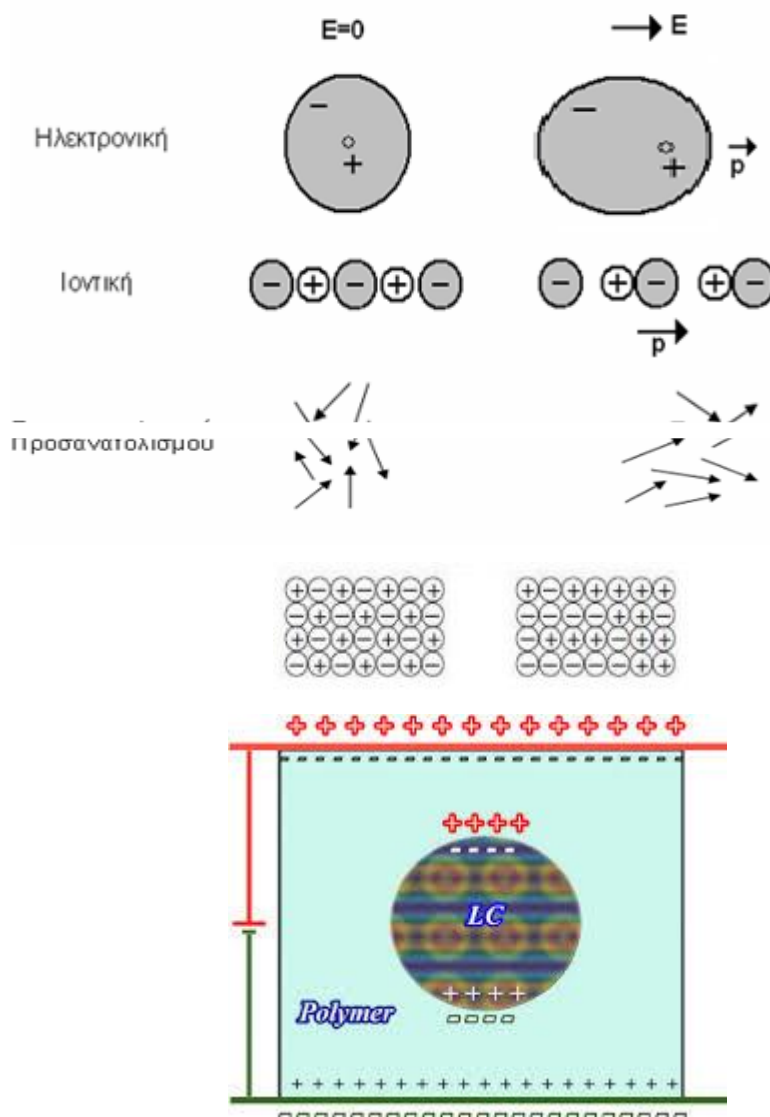
Διπολική ή πόλωση προσανατολισμού, P_0 , που οφείλεται στα μόνιμα μοριακά δίπολα (πολικά μόρια), τα οποία εμφανίζουν διπολική ροπή απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Σε ανόργανους κρυστάλλους η εμφάνιση διπόλων στο εσωτερικό τους οφείλεται σε ατέλειες στο πλέγμα, στον εμπλουτισμό του υλικού ή ακόμα και σε ιδιότητες του ίδιου του πλέγματος. Κατά την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου τα δίπολα τείνουν να προσανατολισθούν προς τη διεύθυνσή του, εκτελώντας περιστροφικές κινήσεις. Όμοια συμπεριφορά προσανατολισμού εμφανίζουν, υπό την επίδραση του πεδίου, και τα επαγόμενα ηλεκτρικά δίπολα. Η πολωσιμότητα προσανατολισμού είναι η πλέον σημαντική συνεισφορά στην μοριακή πολωσιμότητα. Επίσης, η τάση για προσανατολισμό των διπόλων εξαρτάται σημαντικά από τη θερμική τους κίνηση. Έτσι, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο προσανατολισμός είναι δυσκολότερος. Ο μηχανισμός διπολικής πόλωσης χαρακτηρίζεται από χρόνους αποκατάστασης μεγαλύτερους των 10^{-12} s. Η διαδικασία της διπολικής πόλωσης έχει ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία, ενώ οι μηχανισμοί αυτοί παρουσιάζουν χωρική ομοιόγενεια, κάτι που σημαίνει ότι απουσία τυχόν αλληλεπιδράσεων μπορούν εύκολα να μελετηθούν θεωρητικά και να διαχωριστούν από το σχηματισμό φορτίων χώρου.

2.3.4 Πόλωση Φορτίων Χώρου

Πόλωση φορτίων χώρου. Στα διηλεκτρικά υλικά είναι δυνατό να υπάρχει και μικρός αριθμός ενδογενών ελεύθερων φορτίων ή ακόμα και παγιδευμένων, τα οποία ονομάζονται φορτία χώρου. Φορείς επίσης, μπορούν να προέρχονται και από τα ηλεκτρόδια που έρχονται σε επαφή με το διηλεκτρικό. Εάν το διηλεκτρικό βρεθεί ανάμεσα στους οπλισμούς πυκνωτή, τα ελεύθερα αυτά φορτία μετατοπίζονται κατά μήκος του υλικού, με κατεύθυνση προς τα ηλεκτρόδια. Αυτά, δρουν ως ολικά ή μερικά φράγματα, δημιουργώντας έτσι ένα μεγάλο ηλεκτρικό δίπολο που έχει αντίθετη φορά από το εξωτερικό πεδίο. Σχηματίζονται έτσι φορτία χώρου τα οποία διαταράσσουν την κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό του διηλεκτρικού καθώς και την τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς. Γενικώς, πόλωση φορτίων χώρου ονομάζεται η πόλωση που οφείλεται σε μετακίνηση φορτίων λόγω αγωγιμότητας και παρουσιάζεται κυρίως σε άμορφα ή πολυκρυσταλλικά υλικά. Οι χρόνοι αποκατάστασης της διαδικασίας είναι μεγαλύτεροι των 10^{-3} s.

2.3.5 Πόλωση Ενδοεπιφάνειας

Πόλωση ενδοεπιφάνειας (Maxwell-Wagner-Sillars). Τα ενδογενή ελεύθερα φορτία μπορούν επίσης να περιοριστούν και σε περιοχές στο εσωτερικό μη ομογενών υλικών, λόγω διαφοράς στην αγωγιμότητα των διαφόρων φάσεων του υλικού. Τέτοιες περιοχές ασυνέχειας φάσεων μπορεί να είναι: ατέλειες του υλικού, κοιλότητες ή απλά διαχωριστικές επιφάνειες δύο φάσεων. Κατά τον περιορισμό των φορτίων σε τέτοιες περιοχές διαμορφώνονται φορτισμένα επίπεδα στις ενδοεπιφάνειες του υλικού, που με τη σειρά τους συμπεριφέρονται ως μεγάλα δίπολα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πόλωσης ενδοεπιφάνειας. Σε τέτοιες δομές είναι πολύ δύσκολη η πλήρης περιγραφή των μηχανισμών πόλωσης γι' αυτό και χρησιμοποιούνται προσεγγιστικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό τους. Ο χρόνος αποκατάστασης κειμένεται μεταξύ 10^{-12} και 10^3 s. Είναι μια διαδικασία έντονα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία.



Εικόνα 2.1 : Οι κυριότεροι μηχανισμοί πόλωσης που εμφανίζονται σε ένα διηλεκτρικό.

2.4 Μηχανισμοί Αγωγιμότητας

Για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός διηλεκτρικού-μονωτικού υλικού απαιτείται η σύνδεση μεταλλικών ηλεκτροδίων στην επιφάνεια του. Είναι προφανές ότι ενώ η αγωγιμότητα του συστήματος καθορίζεται κυρίως από την αγωγιμότητα του διηλεκτρικού, οι ηλεκτρικές ιδιότητες του συστήματος θα καθορίζονται και από το είδος της επαφής μεταξύ μετάλλου-διηλεκτρικού. Κατά την επαφή μετάλλου-διηλεκτρικού εμφανίζεται ένα φράγμα δυναμικού το οποίο εκτείνεται από την στάθμη Fermi του μετάλλου ως την «ζώνη αγωγιμότητας» του μονωτή. Τα χαρακτηριστικά αυτού του φράγματος δυναμικού καθορίζουν το αν είναι δυνατή ή όχι η μεταπήδηση φορέων από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο στο μονωτή.

Οι μηχανισμοί που διέπουν τα λεπτά μονωτικά υμένα χωρίζονται στους μηχανισμούς που καθορίζονται κυρίως από τις ιδιότητες των ηλεκτροδίων (electrode limited conduction) και στους μηχανισμούς που καθορίζονται από το ίδιο το διηλεκτρικό (bulk limited conduction). Στην πρώτη κατηγορία περιλαμβάνονται οι μηχανισμοί (1) Schottky, (2) Fowler-Nordheim (3) φαινόμενο σήραγγος μέσω ατελειών (Trap-Assisted-Tunneling-TAT). Αντίστοιχα στην δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνονται οι μηχανισμοί (1) Poole-

Frenkel, (2) Hopping , (3) Ιοντική αγωγιμότητα, (4) ελάττωση αγωγιμότητας λόγω δημιουργίας φορτίων χώρου, (5) Ωμική αγωγιμότητα [4],[6],[7],[10].

2.4.1 Μηχανισμός Schottky ή Θερμιονική Εκπομπή

Η αγωγιμότητα Schottky οφείλεται στην, υπο επίδραση ηλεκτρικού πεδίου , θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων ώστε να υπερπηδήσουν το ενεργειακό φραγμό στην διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού και να μεταβούν είτε από τη ζώνη αγωγιμότητας του μετάλλου σε αυτή του μονωτή , είτε από τη ζώνη αγωγιμότητας του μονωτή στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού . Το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να προκαλέσει και κάμψη του ενεργειακού φραγμού.Αυτή η κάμψη λόγω της εφαρμοζόμενης δύναμης ονομάζεται φαινόμενο Schottky.Ο μηχανισμός αυτός είναι κυρίαρχος σε επαφές Schottky με χαμηλή πυκνότητα προσμίξεων ημιαγωγού και παρατηρείται συχνά σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ο επικρατέστερος μηχανισμός ροής ρεύματος σε επαφή Schottky είναι αυτός της θερμιονικής εκπομπής. Σύμφωνα με τη θεωρία η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από τη σχέση:

$$J = J_{ST} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.17)$$

όπου J_{ST} το ρεύμα κόρου, q το φορτίου του ηλεκτρονίου, T η απόλυτη θερμοκρασία , k η σταθερά του Boltzmann και V η εφαρμοζόμενη τάση. Η σταθερά J_{ST} δίνεται από τη σχέση[]:

$$J_{ST} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \quad (2.18)$$

όπου A^* είναι η σταθερά Richardson η οποία για τα ελεύθερα ηλεκτρόνια έχει τιμή $120 \text{ A/cm}^2/\text{K}^2$ και δίνεται αντίστοιχα από τον τύπο:

$$A^* = \frac{4\pi q^2 k^2 m^*}{h^3} = 120 \frac{m^*}{m_0} \quad (2.19)$$

Τα πειραματικά αποτελέσματα αποκλίνουν όμως της θεωρίας αυτής κατά έναν συντελεστή η , ο οποίος ονομάζεται συντελεστής ιδανικότητας. Για μια ιδανική επαφή Schottky ο συντελεστής αυτός έχει τιμή ίση με 1. Η απόκλιση του η από την μονάδα αποδίδεται κυρίως στο γεγονός ότι στη θεωρία θερμιονικής εκπομπής, δε λαμβάνεται υπόψη το φαινόμενο Schottky, η ροή ηλεκτρονίων λόγω φαινομένου σήραγγος, καθώς και ο μηχανισμός επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών στην περιοχή ελάττωσης φορέων. Η επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών στην περιοχή ελάττωσης φορέων λαμβάνεται υπόψη για ημιαγωγούς με πυκνότητα προσμίξεων $d < 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ενώ το φαινόμενο σήραγγος για ημιαγωγούς με $N_D > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Επομένως στις περισσότερες επαφές Schottky η απόκλιση του συντελεστή η από την μονάδα οφείλεται στην εξάρτηση του φράγματος δυναμικού από την τάση. Στην περίπτωση αυτή ισχύει η σχέση:

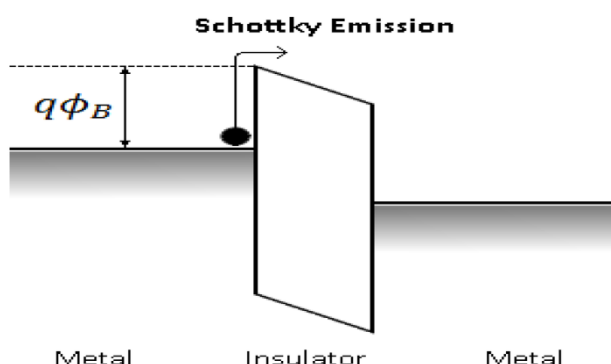
$$\frac{1}{n} = \left(1 - \frac{\partial \Phi}{\partial V}\right) \quad (2.20)$$

Εάν εφαρμοσθεί **ορθή** τάση πόλωσης V_f , η σχέση παίρνει τη μορφή:

$$J = J_{ST} * \left[\exp\left(\frac{q*V_F}{n*k*T}\right) \right] \quad (2.21)$$

Εάν εφαρμοσθεί **ανάστροφη** τάση πόλωσης στην διάταξη, η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από τη σχέση. Δηλαδή:

$$J_{ST} = A*T^2 * \exp\left(\frac{-q*\Phi_B}{k*T}\right) \quad (2.22)$$



Εικόνα 2.2.: Σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα της εκπομπής Schottky σε διάταξη MIM.

2.4.2 Μηχανισμός Fowler-Nordheim και Απευθείας Διέλευσης(Direct Tunneling)

Σύμφωνα με την κλασική φυσική, όταν η ενέργεια ενός προσπίπτων ηλεκτρονίου είναι μικρότερη του φραγμού δυναμικού τότε το ηλεκτρόνιο θα ανακλαστεί. Ωστόσο, η κβαντομηχανική προβλέπει ότι η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου θα διαπεράσει το φραγμό δυναμικού αν ο φραγμός είναι αρκετά λεπτός (<100Å). Ως εκ τούτου η πιθανότητα εκπομπής ηλεκτρονίων από την άλλη πλευρά του φραγμού δεν είναι μηδενική λόγω του φαινομένου σύραγγος. Ο μηχανισμός F-N παρατηρείται όταν το ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά ισχυρό, ώστε η έντονη καμπύλωση των ενεργειακών ζωνών να επιτρέπει την διέλευση των φορέων από την στάθμη Fermi του μετάλλου στην ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού. Γενικά, το φαινόμενο της απευθείας διέλευσης είναι περισσότερο κυρίαρχο όταν το πάχος του οξειδίου είναι λεπτότερο από 3nm, ενώ σε παχύτερα οξείδια κυριαρχεί ο μηχανισμός F-N. Η έκφραση της πυκνότητας ρεύματος για την περίπτωση του μηχανισμού F-N είναι:

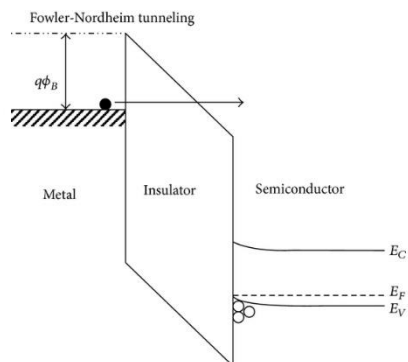
$$J_{FN} = \frac{q^3 E^2}{8\pi h q \phi_B} * \exp\left[\frac{-8\pi(2q m_T^*)^{\frac{1}{2}}}{3hE} * \phi_B^{\frac{3}{2}}\right] \quad (2.23)$$

,όπου m^* η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου, E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, ϕ_B ο φραγμός δυναμικού και h η σταθερά του Planck. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ο

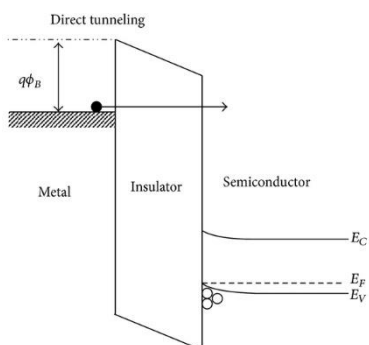
μηχανισμός αυτός είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας, ενώ εξαρτάται αποκλειστικά από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου.

Αντίστοιχα, η πυκνότητα ρεύματος λόγω της απευθείας διέλευσης δίνεται από την εξίσωση:

$$J_{DT} \approx \exp\left\{-8\pi \frac{\sqrt{2q}}{3h} (m^* \phi_B)^{\frac{1}{2}} * \kappa * t_{ox,eq}\right\} \quad (2.24)$$



Εικόνα 2.3: Ενεργειακό διάγραμμα του μηχανισμού διέλευσης Fowler-Norheim.



Εικόνα 2.4: Ενεργειακό διάγραμμα του μηχανισμού απευθείας διέλευσης(direct tunneling)

2.4.3 Αγωγιμότητα Poole-Frenkel

Η αγωγιμότητα Poole-Frenkel είναι το ανάλογο της αγωγιμότητας Schottky αλλά στον όγκο του διηλεκτρικού(bulk) και γι'αυτό και καλείται και εσωτερική εκπομπή Schottky. Η αγωγιμότητα αυτή οφείλεται στο θερμικό ιονισμό παγιδευμένων ηλεκτρονίων που βρίσκονται σε δέσμιες καταστάσεις μέσα στο μονωτή και στην μετάβαση τους στην Ζώνη Αγωγιμότητας του διηλεκτρικού, λόγω ελάττωσης του φραγμού δυναμικού με την εφαρμογή ενός αρκετά ισχυρού Ηλεκτρικού Πεδίου σε όλη την επιφάνεια του υμενίου. Η κάμψη του φραγμού δίνεται από την σχέση:

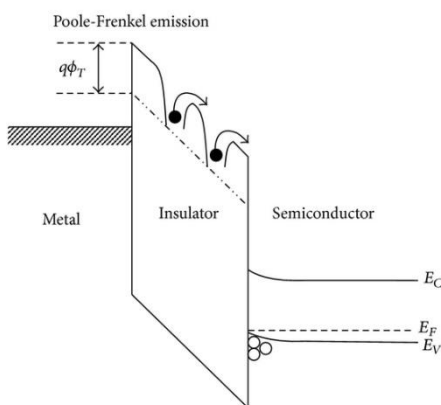
$$\Delta\phi_{PF} = \left(\frac{q^3}{\pi * \epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} * E^{1/2} \quad (2.25)$$

Η παρατηρούμενη πυκνότητα ρεύματος σε αυτήν την περίπτωση οφείλεται σε φορείς οι οποίοι όταν αποκτήσουν αρκετή ενέργεια απελευθερώνονται και μεταπηδούν στη Ζώνη Αγωγιμότητας του διηλεκτρικού όπου παγιδεύονται πάλι. Η κίνηση δηλαδή των φορέων είναι μια διαρκής απελευθέρωση-παγίδευση. Η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την σχέση:

$$J_{PF} = q * \mu * N_c * \exp\left[-q \left(\phi_T - \frac{\sqrt{q * E}}{k * T} \right)\right] \quad (2.26)$$

,όπου μ η ευκινησία των ηλεκτρονίων, N_c η πυκνότητα καταστάσεων στην Ζώνη Αγωγιμότητας, $q\phi_T$ η ενεργειακή στάθμη των παγίδων.

Ο συγκεκριμένος μηχανισμός παρατηρείται κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλά ηλεκτρικά πεδία. Στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπου οι παγιδευμένοι φορείς δεν μπορούν να διεγερθούν θερμικά για να μεραβούν στην Ζ.Α. η αγωγιμότητα οφείλεται κυρίως σε φαινόμενα σήραγγος μεταξύ γειτονικών φορέων.



Εικόνα 2.5 Ενεργειακό διάγραμμα της εκπομπής Poole-Frenkel.

2.4.4 Μηχανισμός Αγωγιμότητας Λόγω Φορτίων Χώρου

Ο μηχανισμός αυτός συνήθως εμφανίζεται όταν στο σύστημα Μέταλλο-Διηλεκτρικό-Μέταλλο οι επαφές των διαφορετικών υλικών είναι ωμικές με αποτέλεσμα στο διηλεκτρικό υλικό να μεταπηδούν ηλεκτρονία δημιουργώντας έτσι, φορτίο χώρου σ' αυτό. Η περιοχή αυτή εμποδίζει την ροή του ρεύματος στο υλικό με συνέπεια την ελάττωση του ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό του διηλεκτρικού.

Για διηλεκτρικά υλικά χωρίς παγίδες, όταν η εφαρμοζόμενη τάση είναι μικρότερη από την V_{tr} η οποία δίνεται από την σχέση:

$$V_{tr} = \frac{8}{9} q * n_0 * \frac{d^2}{\epsilon * \theta} \quad (2.27)$$

τότε η χαρακτηριστική καμπύλη J-V ακολουθεί τον νόμο του Ohm, δηλαδή η πυκνότητα των θερμικά παραγόμενων φορέων είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη πυκνότητα των φορέων που εισέρχονται στο υμένιο. η πυκνότητα ρεύματος δίνεται σ' αυτή την περίπτωση από τη σχέση:

$$J_{Ohm} = q * n_0 * \mu * \frac{V}{d} \quad (2.28) \quad \text{όπου,}$$

μ η ευκινησία των φορέων και n_0 η πυκνότητα των θερμικά παραγόμενων φορέων.

Στην περίπτωση υψηλής έγχυσης οι παγίδες γεμίζουν και εμφανίζεται περιοχή φορτίου χώρου. Όταν η εφαρμοζόμενη τάση $V > V_{tr}$ και $\tau_c \approx \tau_d$ ή $\tau_c < \tau_d$ οι εγχυόμενοι φορείς κυριαρχούν και η τάση παίρνει μια οριακή τιμή που δίνεται από τη σχέση:

$$V_{TFL} = \frac{9}{8} * \mu * \varepsilon * \theta * \frac{V^2}{d^3} \quad (2.29) \quad \text{όπου}$$

ε η διηλεκτρική σταθερά, και θ ο λόγος της πυκνότητας των ελεύθερων φορέων προς την συνολική πυκνότητα φορέων και δίνεται από τον τύπο:

$$\theta = \frac{N_c}{g_n} * N_0 * \exp\left(\frac{E_t - E_c}{k * T}\right) \quad (2.30)$$

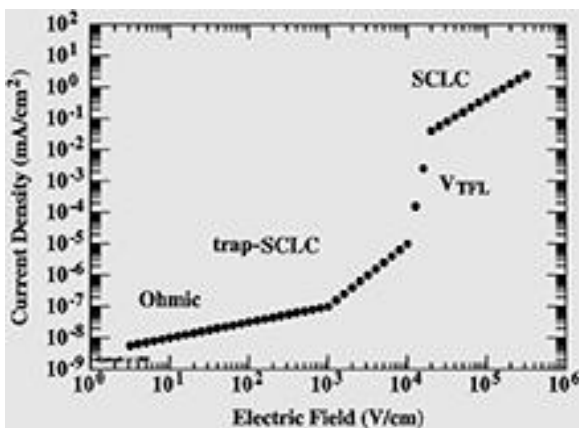
Η πυκνότητα ρεύματος στην περίπτωση αυτή δίνεται από τον τύπο:

$$J_{TFL} = \frac{9}{8} * \mu * \varepsilon * \theta * \frac{V^2}{d^3} \quad (2.31)$$

Τέλος, στην περίπτωση πολύ υψηλής έγχυσης όλες οι παγίδες είναι γεμάτες και η αγωγιμότητα γίνεται space-charge-limited. Η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από τον νόμο του Child

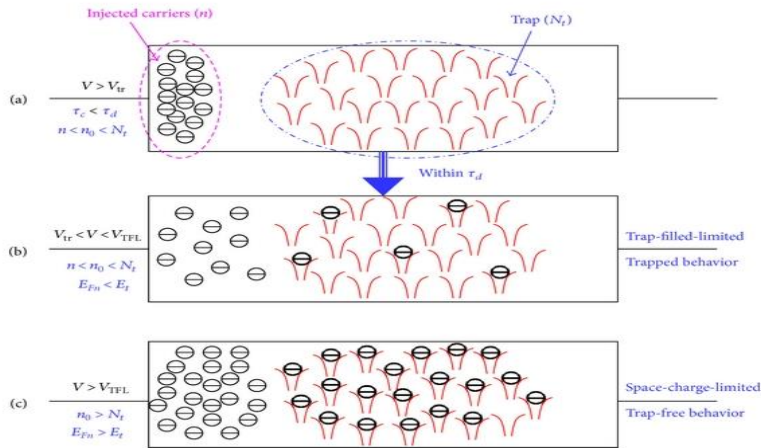
$$J_{child} = \frac{9}{8} * \mu * \varepsilon * \frac{V^2}{d^3} \quad (2.32)$$

Εδικότερα όταν $V > V_{TFL}$ το ρεύμα ελέγχεται πλήρως από το φορτίο χώρου, το οποίο περιορίζει την περαιτέρω έγχυση ελεύθερων φορέων στο διηλεκτρικό.

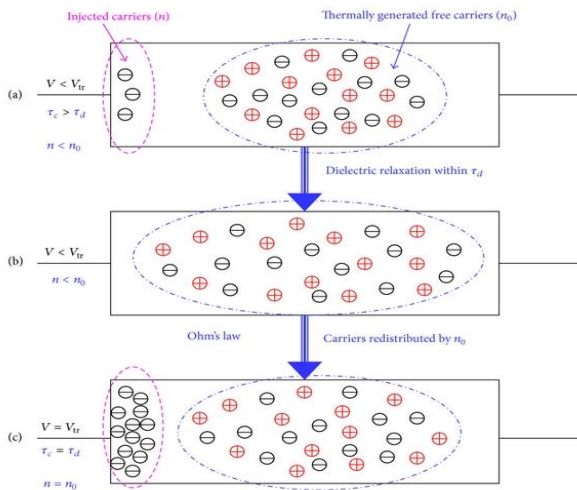


Εικόνα 2.6 Σχηματική αναπαράσταση μιας χαρακτηριστικής καμπύλης J-E της αγωγιμότητας λόγω φορτίων χώρου.

Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



Εικόνα 2.7: Μετακίνηση φορέων σε διηλεκτρικό υμένιο στην περίπτωση υψηλής έγχυσης.



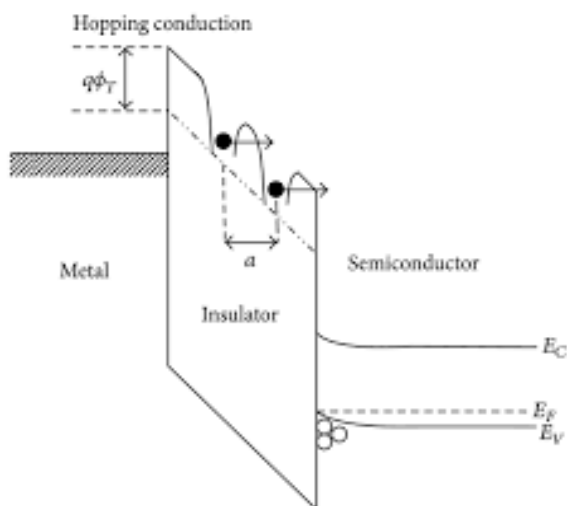
Εικόνα 2.8: Μετακίνηση φορέων στην περίπτωση ασθενούς έγχυσης.

2.4.5 Μηχανισμός Hopping

Ο συγκεκριμένος μηχανισμός αγωγιμότητας οφείλεται στο φαινόμενο σήραγγας των παγιδευμένων ηλεκτρονίων τα οποία μεταπηδούν από την μια παγίδα στην άλλη μέσα στο διηλεκτρικό υμένιο. Η πυκνότητα ρεύματος για τον μηχανισμό αυτό δίνεται από την σχέση:

$$J = q * a * n * v * \exp\left[\frac{q*a*E}{k*T} - \frac{E_a}{k*T}\right], \quad (2.33) \quad \text{όπου}$$

a είναι η μέση απόσταση μεταξύ δυο παγίδων (mean hopping distance), n η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη Ζώνη Αγωγιμότητας, v η συχνότητα των θερμικών δονήσεων των ηλεκτρονίων μέσα στην παγίδα και E_a η ενέργεια ενεργοποίησης.



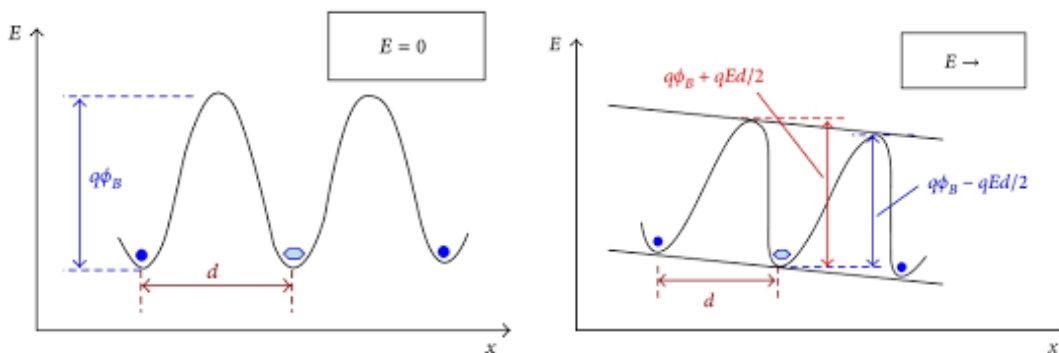
Εικόνα 2.9: Ενεργειακό διάγραμμα του μηχανισμού αγωγιμότητας Hopping.

2.4.6 Ιοντική Αγωγιμότητα

Η ιοντική αγωγιμότητα οφείλεται στην κίνηση ιόντων λόγω σημειακών διαταραχών Schottky μέσα στο υλικό, η οποία πραγματοποιείται μέσω αλμάτων. Συνεπώς, η εφαρμογή Ηλεκτρικού πεδίου ευνοεί τα άλματα προς την κατεύθυνση του πεδίου και εμποδίζει τα άλματα προς την αντίθετη κατεύθυνση. Επειδή δεν είναι δυνατή η μεραπήδηση ιόντων από το διηλεκτρικό στα μεταλλικά ηλεκτρόδια και αντίστροφα το ρεύμα που οφείλεται στην ιοντική αγωγιμότητα μειώνεται συναρτήσει του χρόνου. Με την εξέλιξη του χρόνου τα ιόντα συγκεντρώνονται (εάν είναι αρνητικά) στην επαφή μέταλλου-διηλεκτρικού διαταράσσοντας την κατανομή δυναμικού μέσα στο διηλεκτρικό. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η πυκνότητα ρεύματος να είναι ανάλογη της διαφοράς των πιθανοτήτων άλματος προς τη μια και προς την άλλη κατεύθυνση. Η πυκνότητα σε αυτή την περίπτωση δίνεται από τον τύπο.

$$J = J_0 * \exp\left[\frac{-q*\phi_B}{k*T} - \frac{E*q*d}{2*k*T}\right], \quad (2.34) \quad \text{όπου}$$

J_0 ένας συντελεστής αναλογίας, $q\phi_B$ το ύψος του φραγμού, E το Ηλεκτρικό Πεδίο και d η απόσταση δύο γειτονικών αλμάτων (θέσεων). Αξίζει να σημειωθεί, ότι λόγω της μεγάλης μάζας των ιόντων ο μηχανισμός αυτός δεν συνίσταται για εφαρμογές στην τεχνολογία CMOS.



Εικόνα 2.10: Ενεργειακό διάγραμμα του μηχανισμού ιοντικής αγωγιμότητας χωρίς την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου και με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου.

2.4.7 Ωμική Αγωγιμότητα

Ο μηχανισμός αυτός προκαλείται από την θερμικά διεγερόμενη κίνηση ευκίνητων ηλεκτρονίων στην Ζώνη Αγωγιμότητας και οπών στην Ζώνη Σθένους, τα οποία κινούνται με την διαδικασία αλμάτων από μια θέση σε μια άλλη. Στην περίπτωση αυτή το ρεύμα είναι ευθέως ανάλογο της εφαρμοζόμενης τάσης και η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από τον τύπο:

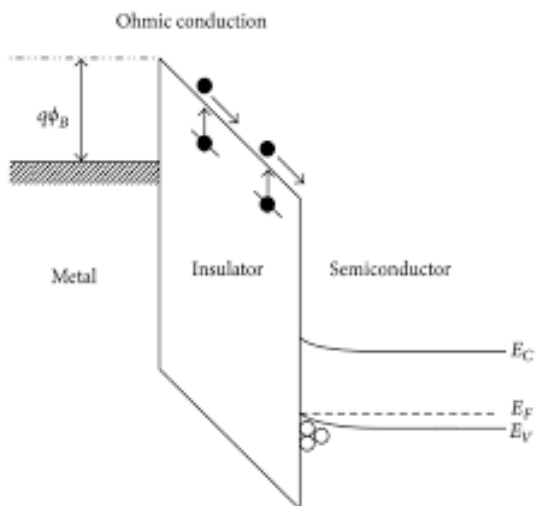
$$J = n * q * \mu * E, \text{ και } n = N_c * \exp\left[-\frac{E_c - E_F}{k * T}\right] \quad (2.35) \quad \text{όπου,}$$

σ η ηλεκτρική αγωγιμότητα, n ο αριθμός ηλεκτρονίων στην Ζώνη Αγωγιμότητας και N_c είναι η ενεργή πυκνότητα καταστάσεων στην Ζ.Α. Λόγω ότι το ενεργειακό χάσμα σε ένα διηλεκτρικό είναι σχετικά μεγάλο μπορούμε να υποθέσουμε ότι $E_c - E_F \rightarrow E_g/2$.

Στην περίπτωση αυτή η πυκνότητα ρεύματος

$$J = q * n * E * N_c * \exp\left(\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2.36)$$

Ο ωμικός μηχανισμός παρατηρείται στην περίπτωση που δεν υπάρχει σημαντική συνεισφορά από άλλους μηχανισμούς αγωγιμότητας. Επίσης, εξαιτίας της εξάρτησης του ρεύματος από τα ευκίνητα ηλεκτρόνια παρατηρείται κυρίως σε χαμηλές τάσεις και υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 2.11: Ενεργειακό διάγραμμα του μηχανισμού ωμικής αγωγιμότητας

2.4.8 Φαινόμενο Σήραγγος μέσω Ατελειών (Trap Assisted Tunneling-TAT)

Το φαινόμενο σήραγγος μέσω ατελειών αναφέρεται στη μετακίνηση ηλεκτρονίων από τον μεταλλικό οπλισμό σε μη κατειλημμένες ατελειών ή παγίδων του διηλεκτρικού, οι οποίες βρίσκονται κοντά στη διεπιφάνεια διηλεκτρικού-ηλεκτροδίου. Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε μεταβολή της συγκέντρωσης των μη κατειλημμένων καταστάσεων στο διηλεκτρικό και για το λόγο αυτό πρέπει να αντιμετωπιστεί ως χρονικά μεταβαλλόμενη [5].

Λαμβάνοντας υπόψη την προσέγγιση WKB η πιθανότητα μετάβασης των ηλεκτρονίων από το μέταλλο σε μη κατειλημμένες καταστάσεις του διηλεκτρικού μέσω φαινομένου σήραγγος θα δίνεται από τη σχέση:

$$P = \exp(-2 \int |k(x)| dx) \quad (2.37)$$

όπου η $k(x)$ ορίζεται ως:

$$k(x) = \left[\frac{2qm^*}{h^2} (\varphi_B - E * x - E_e) \right]^{1/2} \quad (2.38)$$

όπου m^* η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου, φ_B το ύψος του φραγμού δυναμικού, x η απόσταση των παγίδων από το ηλεκτρόδιο μέσα από το διηλεκτρικό υμένιο και E_e η συνολική ενέργεια των ηλεκτρονίων στο μέταλλο.

Στην περίπτωση που ο μόνος μηχανισμός αγωγιμότητας είναι το φαινόμενο σήραγγος μέσω ατελειών ο ρυθμός μεταβολής των παγιδευμένων ηλεκτρονίων του διηλεκτρικού από τις παγίδες θα δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{\partial n(x, E_t, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial n(x, E_t, t)}{\partial t} \right)_{metal \rightarrow dielectric} - \left(\frac{\partial n(x, E_t, t)}{\partial t} \right)_{dielectric \rightarrow metal} = A * [N(x, E_t) - n(x, E_t, t)] - B * n(x, E_t, t) \quad (2.39)$$

όπου E_t η ενέργεια της παγίδας μετρήσιμη από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας, $n(x, E_t, t)$ η χρονικά εξαρτημένη πυκνότητα κατανομής των παγιδευμένων ηλεκτρονίων και $N(x, E_t)$ είναι η πυκνότητα κατανομής των παγίδων. Οι κατανομές $n(x, E_t, t)$ και $N(x, E_t, t)$ μετρούνται σε μονάδες χώρου και ενέργειας και είναι οι συναρτήσεις κατανομής παρουσία ηλεκτρικού πεδίου. Με κοινή ενέργεια αναφοράς το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας του διηλεκτρικού. Αυτές μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των συναρτήσεων κατανομής χωρίς την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου ως:

$$n(x, E_t, t) = n^{ff}(x, E_t + qEx, t) \quad (2.40)$$

$$N(x, E_t) = N^{ff}(x, E_t + qEx) \quad (2.41)$$

Στον μηχανισμό αυτό η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από τον τύπο.

$$J_{TAT}^{only} = q \int_{x=0}^{\infty} \int_{E_t=-\infty}^{-qEx} \frac{\partial n(x, E_t, t)}{\partial t} * \frac{x}{L} * dE_t * dx = q \int_{x=0}^{\infty} \int_{E_t=-\infty}^{-qEx} N(x, E_t) * (f_{\infty} - f_0) * \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} * \frac{x}{L} * dE_t * dx \quad (2.42)$$

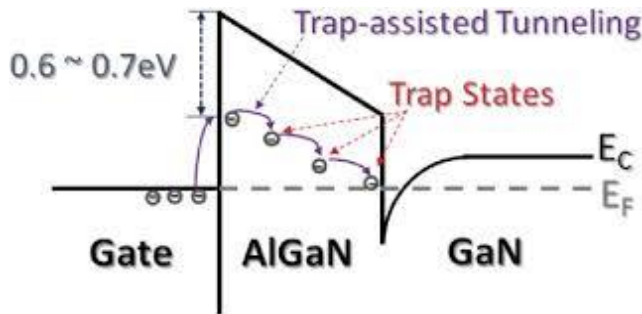
Λαμβάνοντας υπόψη και την σχέση N η ολική πυκνότητα ρεύματος όταν ο μόνος μηχανισμός αγωγιμότητας είναι μέσω του φαινομένου σήραγγος μέσω ατελειών δίνεται από την σχέση:

$$J_{TAT}^{only} = q \int_{x=0}^{\infty} \int_{E_t=-\infty}^{-qEx} N^{ff}(x, E_t + qEx) * (f_{\infty} - f_0) * \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} * \frac{x}{L} * dE_t * dx \quad (2.43)$$

όπου L το πάχος του διηλεκτρικού και f_0, f_{aperio} είναι οι συναρτήσεις Fermi:

$$f_0(x, E_t) = \left\{ 1 + \exp \left(\frac{E_t + qEx - E_F}{kT} \right) \right\}^{-1} \quad (2.44)$$

$$f_{\text{apeiro}}(E_t) = \{1 + \exp(\frac{E_t - E_F}{kT})\}^{-1} \quad (2.45)$$



Εικόνα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης του ηλεκτρονίου λόγω του μηχανισμού αγωγιμότητας μέσω ατελειών.

2.5 Πειραματική Μέθοδος

2.5.1 Εισαγωγή

Η βαθύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων των υλικών που χρησιμοποιούνται σε διατάξεις MIM, καθιστά αναγκαία την χρήση διαφόρων μεθόδων για την ολόπλευρη μελέτη των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων.

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται εκτενής αναφορά στις τεχνικές συνεχούς πεδίου που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ρευμάτων πόλωσης και αποπόλωσης που εμφανίζονται στα διηλεκτρικά υμένια των διατάξεων MIM. Ειδικότερα, αναλύεται η μέθοδος καταγραφής των μεταβατικών ρευμάτων φόρτισης (Charge Current Transient Spectroscopy-CCTs) και εκφόρτισης (Discharge Current Transient Spectroscopy-DCTs).

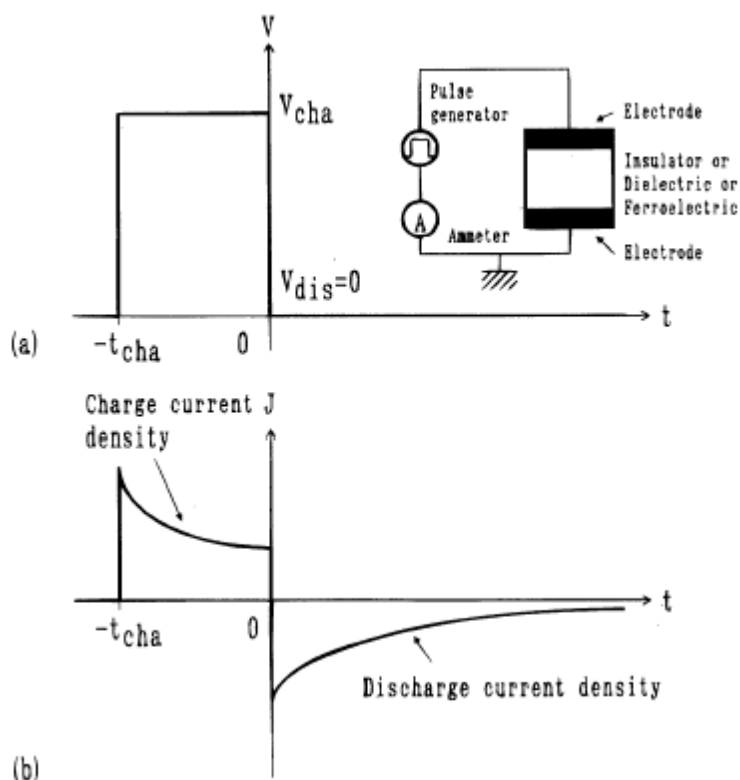
2.5.2 Μέθοδος των μεταβατικών ρευμάτων φόρτισης και εκφόρτισης (CCTs-DCTs)

Οι μέθοδοι CCTS και DCTS είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς μέθοδοι φασματοσκοπίας στη μελέτη της φόρτισης και εκφόρτισης των διηλεκτρικών υμενίων, καθώς δίνουν πληροφορίες για τους μηχανισμούς που διέπουν τις διαδικασίες πόλωσης και αποπόλωσης και την κατανομή των ατελειών-παγίδων στο εσωτερικό των υμενίων. Η πληροφορία αυτή μας ενδιαφέρει διότι, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε όχι μόνο τα ενεργειακά επίπεδα αλλά και την ενεργειακή κατανομή των παγίδων μέσα στο διηλεκτρικό υλικό.

Θεωρώντας ότι το διηλεκτρικό υμένιο βρίσκεται ανάμεσα στους οπλισμούς μιας διάταξης MIM εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού V_{cha} στους οπλισμούς για χρονικό διάστημα $t_{cha} < t < \infty$. Σ' αυτό το χρονικό διάστημα εμφανίζεται στον πυκνωτή ένα ρεύμα φόρτισης πυκνότητας $J_{cha}(t)$ το οποίο είναι ουσιαστικά το άθροισμα του ηλεκτρικού ρεύματος $J_c(t)$ για τη φόρτιση του πυκνωτή (που καθορίζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πυκνωτή) και του ρεύματος $J_{diel}(t)$ που διαρρέει το διηλεκτρικό. Το ρεύμα $J_{diel}(t)$ που εμφανίζεται στο διηλεκτρικό είναι το άθροισμα δυο συνεισφορών του ρεύματος απορρόφησης $J_{ab}(t)$ και του ρεύματος διαρροής $J_{leak}(t)$. Το ρεύμα απορρόφησης $J_{ab}(t)$ προέρχεται από την παγίδευση φορτίων σε παγίδες του υλικού ή και από τον προσανατολισμό των διπόλων. Το ρεύμα διαρροής είναι γενικά ανεξάρτητο του χρόνου, αλλά διάφορες διαδικασίες σχετικές με τις ιδιότητες του υλικού μπορεί να το μετατρέψουν σε χρονοεξαρτώμενο. Το ολικό ρεύμα φόρτισης συνεπώς είναι:

$$J_{cha}(t) = J_c(t) + J_{ab}(t) + J_{leak}(t)$$

Εφόσον το διηλεκτρικό έχει πολωθεί, στη συνέχεια μηδενίζεται η διαφορά δυναμικού των οπλισμών ($V_{dis}=0$) την χρονική στιγμή $t=0$. Τότε το ρεύμα διαρροής $J_{leak}(t)$ εξαφανίζεται και το μετρούμενο ρεύμα $J_{dis}(t)$ θα είναι το ρεύμα εκφόρτισης του πυκνωτή $J_c(t)$ και το ρεύμα λόγω της αποπόλωσης του διηλεκτρικού $J_{de}(t)$, δηλαδή $J_{dis}(t) = J_c(t) + J_{leak}(t)$. Επειδή η αντίσταση του εξωτερικού κυκλώματος είναι πολύ μικρή το ρεύμα εκφόρτισης του πυκνωτή $J_c(t)$ μηδενίζεται πολύ γρήγορα, οπότε το ρεύμα εκφόρτισης που καταγράφεται οφείλεται μόνο στην εκπομπή των φορτίων από τις παγίδες ή και από τον αποπροσανατολισμό των διπόλων.



Σχήμα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας(a), και χαρακτηριστικές καμπύλες $J-t$ τόσο για την διαδικασία της φόρτισης όσο και της εκφόρτισης

3. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟ ΕΞΕΤΑΣΗ ΥΛΙΚΩΝ

3.1 Εισαγωγή

Στο παρών κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα υπό εξέταση υλικά. Αρχικά, περιγράφεται η κρυσταλλική δομή του κάθε υλικού καθώς και ορισμένα γενικά χαρακτηριστικά τους. Κατόπιν, περιγράφονται οι βασικές ιδιότητες του κάθε υλικού. Τέλος, γίνεται μια αναφορά στις εφαρμογές που έχουν τα υπο μελέτη υλικά στη σύγχρονη Τεχνολογία.

3.2 Οξείδιο του Τιτανίου

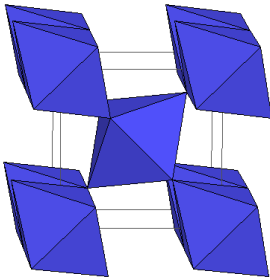
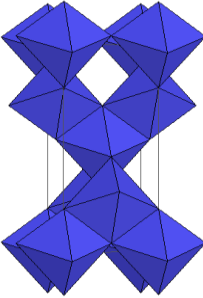
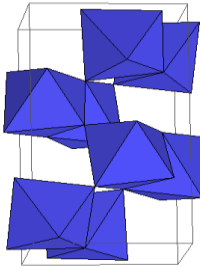
3.2.1 Γενικά

Το τιτάνιο μπορεί να απομονωθεί από πολλά ορυκτά με τα πιο αξιοποισιμα να είναι ο ιλμενίτης ($FeTiO_3$) και το ρουτίλιο. Το τιτάνιο σαν μέταλλο χρησιμοποιείται στην κατασκευή αεροσκαφών, υποβρυχίων, στην αρχιτεκτονική και στην ιατρική λόγω του συνδυασμού χαμηλού βάρους, πολύ μεγάλης μηχανικής αντοχής και αυτοπροστασίας από τη διάβρωση. Ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Ινδία και η Νότιος Αφρική είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί τιτανίου. Διαστημικές αποστολές έχουν δείξει ότι υπάρχουν αποθέματά του και στην Σελήνη [29],[30].

3.2.2 Κρυσταλλική Δομή

Το οξείδιο του τιτανίου έχει τρεις πολυμορφισμούς: το ανατάσιο, τον βρουκίτη και το ρουτίλιο. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι κρυσταλλικές δομές και οι βασικές τους ιδιότητες.

Πίνακας 3.1: Οι πολυμορφισμοί του TiO_2 και γενικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες τους.

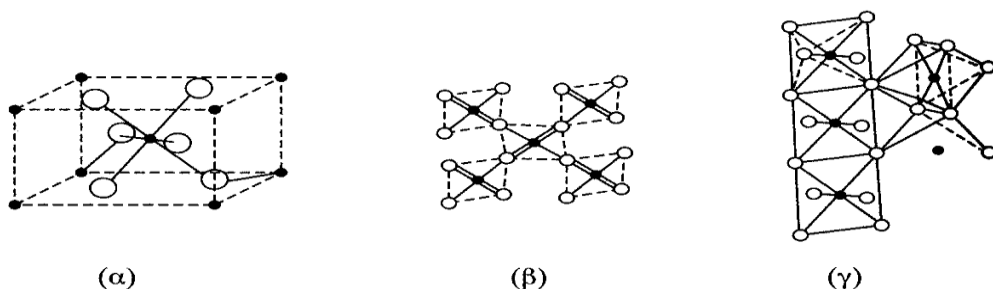
Πολυμορφισμός	Ρουτίλιο	Ανατάσης	Μπρουκίτης
Κρυσταλλική Σύστημα	Τετραγωνικό(tet)	Τετραγωνικό(tet)	Ορθορομβικό(orth)
Κρυσταλλική Δομή			
Μοριακό Βάρος	79,890	79,890	79,890
Αριθμός Σύνταξης	2	4	8
Ομάδα Σημείου	4/mmm	4/mmm	mmm
Ομάδα Χώρου	$P4_2/mmm$	$I4_1/amd$	Pbca
Όγκος(gr/lt)	62,07	136,25	257,38
Μοριακός Όγκος(mol/lt)	18,693	20,156	19,377
Πυκνότητα(g/cm^3)	4.23	3.78	4.133
Σκληρότητα Mohs	6 - 6.5	5.5 - 6	5.5 – 6

Το ρουτίλιο είναι ο πιο συνήθης και γνωστός πολυμορφισμός ενώ το ανατάσιο ο πιο σπάνιος. Σε υψηλές θερμοκρασίες κοντά στους $915^{\circ}C$, το ανατάσιο αρχίζει να μετατρέπεται αυτόματα σε ρουτίλιο. Το ίδιο φαινόμενο εκδηλώνεται και στο βρουκίτη στους $750^{\circ}C$. Οι κρύσταλλοι του ανατάσιου μοιράζονται αρκετές ιδιότητες με αυτούς του ρουτιλίου, όπως τη σιλιπνότητα, τη σκληρότητα και την πυκνότητα. Αν και έχουν διαφορετική κρυσταλλική δομή έχουν την ίδια συμμετρία (τετραγωνική $4/m\ 2/m\ 2/m$). Στο ρουτίλιο η δομή είναι βασισμένη σε οκτάεδρα TiO_2 τα οποία σχηματίζουν αλυσίδες

έχοντας κοινές ακμές. Στο ανατάσιο τα οκτάεδρα μοιράζονται τέσσερις ακμές. Από την άλλη ο βρουκίτης και το ρουτίλιο έχουν το ίδιο χρώμα και σπιλπνότητα, ενώ εμφανίζουν παρόμοια σκληρότητα και πυκνότητα. Ωστόσο, η κρυσταλλική δομή τους είναι εντελώς διαφορετική. Υπάρχουν αρκετοί τρόποι που μπορεί να παρασταθεί η δομή του ρουτιλίου, με σκοπό να δοθεί έμφαση στην παραμόρφωση που εμφανίζεται, επειδή τα ιόντα Ti^{4+} περιέχονται στο εσωτερικό μιας πυκνά δομημένης σειράς ιόντων O^{2-} . Στην πραγματικότητα δεν μπορεί να αναμένεται μια πλήρως ιοντική δομή σε ένα σύστημα που περιέχει ιόντα M^+ , και επομένως πρέπει να υπάρχει κάποιο ποσοστό ομοιοπολικότητας (μεικτός δεσμός). Προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική ομοιοπολικότητα με οξυγόνο sp^2 υβριδισμό, απαιτείται σημαντική παραμόρφωση από μια απλή κατάληψη οκταεδρικής θέσης σε μια πυκνά γεμισμένη δομή ανιόντων.

Μια απεικόνιση της δομής μπορεί να γίνει αρχίζοντας με μια πυκνά γεμισμένη εξαγωνική διάταξη των ανιόντων του οξειδίου. Σε μια τέτοια διάταξη, οι οκταεδρικές θέσεις, μια ανα ιόν του οξειδίου βρίσκονται η μια πάνω από την άλλη σε γενικές γραμμές παραλληλες στον άξονα. Η ένωση TiO_2 προσφέρεται για εναλλακτική κατάληψη των οκταεδρικών θέσεων από τα ιόντα Ti^{4+} αφού υπάρχουν διπλάσιες οκταεδρικές θέσεις από τα κατιόντα και με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιούνται οι ισχυρές απωθήσεις $Ti^{4+}-Ti^{4+}$. Επιπλέον, σταθεροποίηση μπορεί να γίνει εάν τα πυκνά δομημένα επίπεδα με ιόντα του οξειδίου παραμορφωθούν, έτσι ώστε να επιτραπεί σε οξυγόνα να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με το Ti^{4+} και να συνδεθούν σε μια sp^2 διάταξη που οδηγεί στην επίτευξη κάποιου βαθμού ομοιοπολικότητας, και στη σταθεροποίηση της δομής. Η κίνηση των ανιόντων του οξειδίου μ' αυτόν τον τρόπο εισάγει προφανώς μια παραμόρφωση στα οκτάεδρα που καταλαμβάνονται από κάθε ιόν Ti^{4+} . Έτσι το ρουτίλιο μπορεί να παρασταθεί σαν μια παραμορφωμένη άποψη της αρχικής ιδανικής δομής που φαίνεται. Μια παρασταση επίπεδων ιόντων Ti^{4+} και συρρικνωθέντων O^{2-} φαίνεται παρακάτω:

Αφού η δομή έχει δυο αναγνωρίσιμα πολέδρα, ελαφρώς παραμορφωμένα οκτάεδρα TiO_4 και σχεδόν ισόπλευρα τρίγωνα OTi_3 τότε αυτή μπορεί να περιγραφεί με το πρότυπο της πολυεδρικής συνεισφοράς. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, το ρουτίλιο έχει αλυσίδες οκτάεδρων που ενώνονται με τις ακμές τους με συνολική σύνθεση TiO_4 και αυτές οι αλυσίδες συνδέονται κατά τις ελεύθερες κορυφές όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1.



Εικόνα 3.1: Απόψεις της δομής του ρουτιλίου.

Εστιάζοντας την προσοχή στην επίπεδη διάταξη των μονάδων $Ti^{4+}O^{2-}_3$ που είναι χαρακτηριστικό της δομής αναπτύχθηκε ένα εποικοδομητικό πρότυπο σύνδεσης εφαρμόζοντας της αρχές της θεωρίας των μοριακών τροχιακών. Από την επικάλυψη των sp^2 υβριδικών τροχιακών με τα d^2sp^3 υβρίδια στο ιόν του μετάλλου προκύπτει ένα πλέγμα που συνδέεται με σ δεσμούς. Το παραμένον p τροχιακό κάθε ιόντος οξυγόνου σε γωνία 90° ως προς το επίπεδο των sp^2 υβριδίων σχηματίζει π δεσμό μοριακών τροχιακών με

δύο από τα παραμένοντα 3d τροχιακά με κατάλληλη συμμετρία. Το παραμένον d τροχιακό από τη δέσμη t_2 , με τους λοβούς κατευθυνόμενους κατά μήκος της c-κατεύθυνσης διατίθεται για το σχηματισμό δεσμού $Ti^{4+}-Ti^{4+}$ αν το επιτρέπει η απόσταση. Οι διακεκριμένες στάθμες των μονάδων $2Ti^{4+}$, $4O^{2-}$ διευρύνονται σε ζώνες στον κρύσταλλο και αυτές μπορούν να εξυπηρετήσουν 24 ηλεκτρόνια στο επίπεδο του σ-δεσμού Ti-O και επιπλέον 8 στο επίπεδο του π-δεσμού Ti-O. Για μια μονάδα Ti_2O_4 αφού το ιόν του Ti^{4+} δεν έχει ηλεκτρόνια σθένους και τα $4O^{2-}$ έχουν 32 ηλεκτρόνια σθένους όλα τα επίπεδα σύνδεσης είναι συμπληρωμένα και το TiO_2 είναι σταθερό και ηλεκτρικός μονωτής.

3.2.3 Ιδιότητες

3.2.3.1 Φυσικές Ιδιότητες

Οι φυσικές ιδιότητες του TiO_2 αποκαλύπτουν σε μεγάλο βαθμό γιατί το υλικό αυτό έχει κυριαρχήσει στην βιομηχανία χρωματων και καλλυντικών, στην ιατρική και σε άλλους τομείς.

Το TiO_2 έχει πολύ μεγάλο συντελεστή διάθλασης ($n=2,71$) και είναι χαμηλότερος μόνο από το διαμάντι. Η τιμή αυτή για το δείκτη διάθλασης συνεπάγεται ότι όταν το φως προσπίπτει πάνω του υφίσταται μεγάλη διάθλαση η οποία προκαλεί δευτερεύον κύμα τέτοιας συχνότητας ώστε να γίνεται αντιληπτό στο ανθρώπινο μάτι σαν λευκό χρώμα.

Επίσης οι κόκκοι του οξειδίου του τιτανίου έχουν πολύ μικρό μέγεθος το οποίο είναι περίπου από 200 έως 500 nm. Στην μορφή της νανοπούδρας το μεγέθός τους είναι ακόμα μικρότερο. Έτσι μπορεί να περάσει εύκολα να περάσει από τους πόρους του δέρματος και να εισχωρήσει στο εσωτερικό του ή να απορροφηθεί από τον οργανισμό αν γίνει εσωτερική χρήση. Αυτό σε συνδυασμό με την μη τοξικότητα του εξηγεί γιατί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μεταφέρει ουσίες σε συγκεκριμένα σημεία του σώματος και να συμβάλλει στην αποτελεσματική εφαρμογή μιας φαρμακευτικής αγωγής.

3.2.3.2 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Από την κρυσταλλική δομή του TiO_2 απορρέει το συμπέρασμα ότι αποτελεί έναν ηλεκτρικό μονωτή. Μπορεί, όμως να θεωρηθεί σαν ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (από 3eV έως 3.5eV ανάλογα με τη κρυσταλλική δομή). Χαρακτηρίζεται από υψηλή διηλεκτρική σταθερά 232.

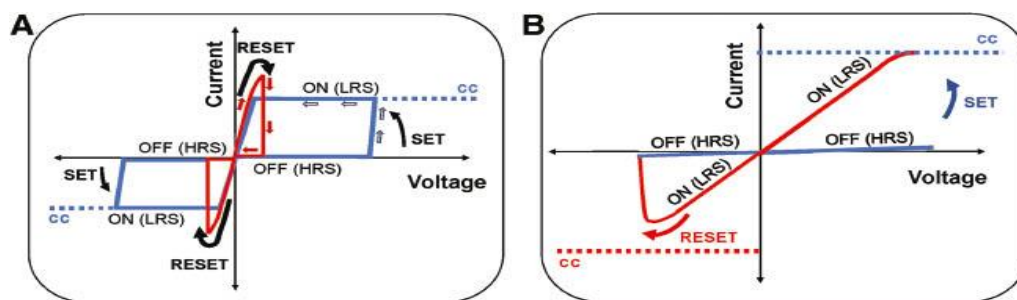
Η βασικότερη ηλεκτρική ιδιότητα που παρουσιάζει το διοξείδιο του Τιτανίου είναι το φαινόμενο του Switching Resistance για αυτό και η ανάλυση της βασικής αρχής λειτουργίας του μηχανισμού, καθώς και η κατηγοροποίηση των μηχανισμών κρίνεται απαραίτητη [12],[22],[23].

Η διακοπή αντίστασης επιδεικνύει ένα βρόγχο υστέρησης στην χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης με μια απότομη αλλαγή στην αντίσταση μεταξύ της κατάστασης χαμηλής αντίστασης (Low Resistance State-LRS) και της κατάστασης υψηλής αντίστασης (High Resistance State-HRS). Το φαινόμενο αυτό ελέγχεται είτε από το ρεύμα είτε από την

τάση. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας η εναλλαγή μεταξύ LRS και HRS καλείται reset process (διαδικασία επαναφοράς) ενώ η εναλλαγή HRS σε LRS καλείται set process (διαδικασία ρύθμισης).

Η λειτουργία της RS διακρίνεται σε δυο διαφορετικά σχέδια ανάλογα με την πολικότητα. Συγκεκριμένα, όταν η οι διαδικασίες εναλλαγών set και reset πραγματοποιούνται με την ίδια πολικότητα τάσης ή ρεύματος, τότε η RS χαρακτηρίζεται ως μονοπολική (unipolar). Στην περίπτωση αυτή, η διαδικασία μεταγωγής δεν εξαρτάται από την πολικότητα της τάσης, συνεπώς το ποσό της εφαρμοζόμενης τάσης ελέγχεται πλήρως. Για την εναλλαγή από κατάσταση υψηλής αντίστασης σε κατάσταση χαμηλής απαιτείται μια τάση κατωφλίου σε συγκεκριμένες τιμές ρεύματος, ώστε να προστατευτεί το δείγμα από καταρρευση. Από την στιγμή που το σύστημα μεταβεί στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης, η εκ νέου επαναφορά σε κατάσταση υψηλής αντίστασης πραγματοποιείται σε χαμηλότερη τάση από ότι η προηγούμενη αντίστροφη διαδικασία.

Σε αντίθεση, η διπολική μεταγωγή (εναλλαγή) δείχνει μόνο μια διαδικασία εναλλαγής (set ή reset) σε πολικότητα τάσης. Ειδικότερα, αν η διαδικασία ρύθμισης πραγματοποιείται σε θετική πολικότητα, τότε η διαδικασία επαναφοράς θα πραγματοποιηθεί στην αρνητική πολικότητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι απαιτούνται διαφορετικοί μηχανισμοί εναλλαγής για να μπορέσουν να αναλυθούν οι διαφορετικοί τρόποι εναλλαγής και η καμπύλη εναλλαγής μπορεί να εξαρτάται από το υλικό καθώς και από τις μεθόδους μέτρησης.



Εικόνα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση I-V χαρακτηριστικών καμπυλών σε memristor's (A) μονοπολική φάση (B) διπολική φάση [14].

Η κατηγοριοποίηση των μηχανισμών εναλλαγής αντίστασης αποτελεί ένα από τα πιο σύνθετα θέματα στον τομέα αυτό το οποίο ακόμα δεν έχει ξεκαθαριστεί πλήρως. Μέχρι σήμερα διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί, τα κυριότερα από τα οποία προτάθηκαν στο ITRS roadmap το 2010.

1. Ο πρώτος μηχανισμός είναι μηχανισμός αλλαγής φάσης. Η αντίσταση καθορίζεται από την μετάβαση μεταξύ της κρυσταλλικής και της άμορφης μορφής του υλικού, μέσα από μια θερμική διεργασία. Το υλικό GeSbTe (Γερμάνιο-Αντιμόνιο-Τελλούριο) είναι το πλέον χαρακτηριστικό υλικό αυτής της κατηγορίας που χρησιμοποιείται στις μνήμες RAM.
2. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι ένας θερμοχημικός μηχανισμός ο οποίος είναι γνωστός με τον όρο fuse-antifuse, με χαρακτηριστικό υλικό το οξείδιο του νικελίου (NiO). Η εφαρμοζόμενη τάση προκαλεί μερική κατάρρευση του switching material, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα το σύστημα να βρίσκεται σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Εν συνεχεία, το μονοπάτι αγωγιμότητας (υπο μορφή

- νήματος(filament)) διαταράσσεται από το φαινόμενο joule το οποίο προκαλείται από την υψηλή πυκνότητα ρεύματος δια μέσου του νήματος αγωγιμότητας.
3. Ο τρίτος μηχανισμός είναι μηχανισμός αλλαγής 'χημικού σθένους' και αναφέρεται στην μετακίνηση ανιόντων λόγω οξειδοαναγωγής. Σ' αυτό το μηχανισμό τα ανιόντα, συνήθως κενά οξυγόνου σε αρκετά μεταλλικά οξείδια μετάπτωσης, παρασέρνονται και συσσωρεύονται από την κάθοδο, και ως εκ τούτου η περιοχή που είναι ελλειπής σε οξυγόνο αρχίζει και μεγαλώνει και εξαπλώνεται προς την άνοδο. Οι κενές θέσεις οξυγόνου μειώνουν τις καταστάσεις σθένους των ανιόντων μετατρέποντας το οξείδιο σε μέταλλο, λόγω της δημιουργίας μεταλλικών μονοπατιών. Έτσι το μονοπάτι αγωγιμότητας αποτελείται από ανεπαρκές οξυγόνο σε μη-στοιχειομετρική φάση η οποία παρουσιάζει υψηλότερη αγωγιμότητα από την κανονική φάση. Συνεπώς, η συμπεριφορά των κενών οξυγόνου σε μεταλλικά οξείδια μετάπτωσης παίζει σημαντικό ρόλο στην εναλλαγή αντίστασης.
 4. Η ηλεκτροχημική μεταλλοποίηση αναφέρεται στην μετακίνηση κατιόντων τα οποία επάγονται κατά την διαδικασία της οξειδωαναγωγής. Κατά τη της ηλεκτροχημικής η οξείδωση λαμβάνει χώρα στην διεπαφή της ανόδου και μετά τα θετικά φορτισμένα μεταλλικά κατιόντα μεταναστεύουν στην κάθοδο και μειώνονται στην διεπαφή. Τα μειωμένα μεταλλικά άτομα κινούνται προς την άνοδο σχηματίζοντας ένα μεταλλικό μονοπάτι αγωγιμότητας, το οποίο πηγαίνει το σύστημα στην κατάσταση ON. Στη συνέχεια το αντίστροφο δυναμικό διαλύει αυτά τα μεταλλικά άτομα στην διεπαφή με συνέπεια την μετάβαση του συστήματος στην κατάσταση OFF. Χαρακτηριστικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται είναι ο χρυσός και χαλκός με κύριο υλικό αυτής της κατηγορίας το $GeSe_x$.

Ο τελευταίος μηχανισμός χαρακτηρίζεται ως ηλεκτροστατικός/ηλεκτρονικός μηχανισμός. Φορτία εγχύονται και παγιδεύονται σε κενές θέσεις στην διεπαφή, Το γεγονός αυτό επηρεάζει το φραγμό Schottky και αλλάζει την τιμή της αντίστασης. Η συμπεριφορά μερικών περοφσκιτών μπορεί να εξηγηθεί με αυτό το μηχανισμό.

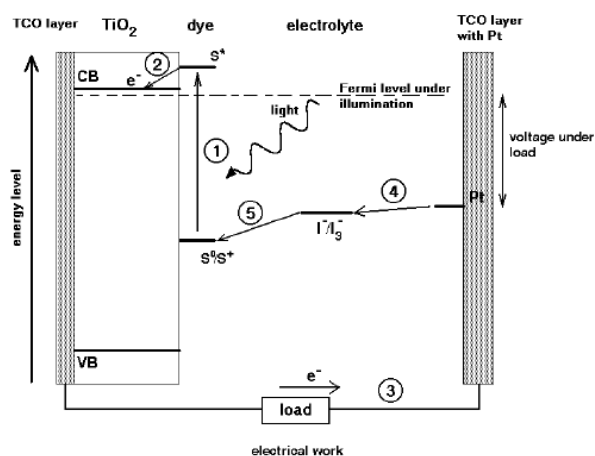
3.2.3.3 Μηχανικές Ιδιότητες

Αν και το οξείδιο του τιτανίου δεν χρησιμοποιείται σε καμία περίπτωση ως δομικό κεραμικό υλικό, έχουν γίνει μερικές μετρήσεις για να προσδιοριστούν οι επιδράσεις που έχουν στις αντοχές του η απότομη ψύξη και οι διάφορες χημικές κατεργασίες. Η μέση αντοχή ράβδων TiO_2 βρέθηκε $128,9 \text{ MNm}^{-2}$ και μπορεί να αυξηθεί σε 171 MNm^{-2} με απότομη ψύξη από τους $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, ή σε 179 MNm^{-2} όταν εφυσωθούν επιφανειακά. Μεγαλύτερη βελτίωση των αντοχών επιτυγχάνεται, όταν τα δείγματα εφυσωθούν και ψυχθούν απότομα, επειδή εφυσάλωση εισάγει ένα στρώμα θλιπτικών τάσεων πάνω στην επιφάνεια.

3.3 Ηλεκτρονικές Εφαρμογές

Φωτοβολταϊκά Συστήματα-DSSC: Το TiO_2 βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων που διεγείρονται με χρωστική ουσία (dye sensitized solar cells –DSSC). Στην εφαρμογή αυτή μια επίστρωση από ισχυρά απορροφητική χρωστική ουσία τοποθετείται σε έναν ημιαγωγό. Όταν η χρωστική ουσία διεγείρεται από τον ήλιο, παρέχει ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Έτσι η χρήση της ηλιακής ενέργειας δεν εξαρτάται από την ικανότητα απορρόφησής της από τον ίδιο τον ημιαγωγό.

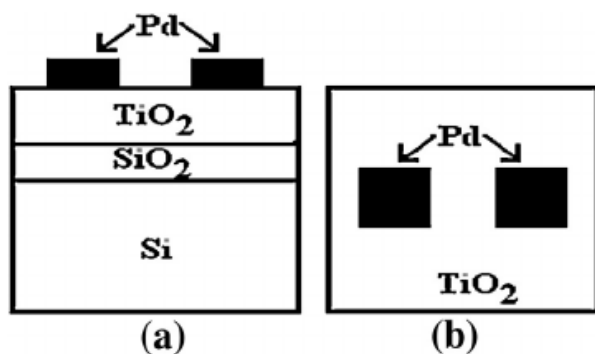
Καλύπτοντας ένα μεγάλο κρύσταλλο TiO_2 με κάποια ουσία δεν επιτυγχάνεται μεγάλη απορρόφηση ενέργειας. Όμως, μειώνοντας το μέγεθος του κρυστάλλου στην περιοχή των νανομέτρων αυξάνεται σημαντικά η συνολική επιφάνεια του ημιαγωγού και η απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου.



Εικόνα 3.3: Αρχή λειτουργίας των DSSC φωτοβολταϊκών.

Ολοκληρωμένα Κυκλώματα-MTOS: Από τις απαρχές της ανάπτυξης της μικροηλεκτρονικής το οξείδιο του πυριτίου ήταν το μονωτικό υλικό που μονοπωλούσε λόγω των ιδιοτήτων του της ευκολίας στην επεξεργασία του και της συμβατότητάς του με την τεχνολογία του πυριτίου. Η συνεχής εξέλιξη οδήγησε στην ανάγκη όλο και μικρότερων διαστάσεων στις διαστάσεις των κυκλωμάτων στο επίπεδο των nm. Ωστόσο, όταν το πάχος του SiO_2 μειώνεται κάτω από τα 3nm το υλικό καθίσταται ακατάλληλο, επειδή το ρεύμα διαρροής λόγω του φαινομένου σήραγγος είναι πολύ μεγάλο.

Η έρευνα λοιπόν στράφηκε στην ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών με υψηλή διηλεκτρική σταθερά (high-k dielectric materials) που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στα MOSFET σαν μονωτές πύλης και σε πυκνωτές μεγάλης χωρητικότητας. Από τα υλικά αυτά το TiO_2 και το Ta_2O_5 κέρδισαν την προσοχή λόγω της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς και του κατάλληλου ύψους του φραγμού δυναμικού. Τα τρανζίστορ που αναπτύχθηκαν με χρήση TiO_2 ονομάζονται MTOS. Τα πλεονεκτήματά τους είναι ότι εμφανίζουν μικρότερη τάση κατάρρευσης (breakdown voltage), μικρότερο ρεύμα διαρροής και συνεπώς μεγαλύτερη αξιοπιστία από τα MOS. Η χρήση τους είναι πολύ πιθανή στο κοντινό μέλλον σε μνήμες και άλλες λογικές ψηφιακές διατάξεις.



Εικόνα 3.4: Σχηματική απεικόνιση μιας MTOS δομής.

Αισθητήρες Υδρογόνου: Στην εφαρμογή αυτή το TiO_2 χρησιμοποιείται στην μορφή νανοσωλήνα. Είναι τουλάχιστον 1500 φορές πιο αποτελεσματικό από τα άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό. Εμφανίζει μεγάλη ευαισθησία και καλή απόκριση, παράγεται εύκολα και δεν φτάνει σε κορεσμό. Το στοιχείο που κάνει τη διαφορά δεν είναι η επιφάνεια αλλά η συνεκτικότητα μεταξύ των νανοσωλήνων, όπου η παρουσία του υδρογόνου προκαλεί μεγάλη αλλαγή στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού. Το φαινόμενο αποδίδεται στο γεγονός ότι όταν τα μόρια του υδρογόνου φτάσουν στην επιφάνεια του TiO_2 διασπώνται και καθώς εισχωρούν στο πλέγμα των νανοσωλήνων λειτουργούν σαν δότες ηλεκτρονίων αυξάνοντας την αγωγιμότητα του υλικού.

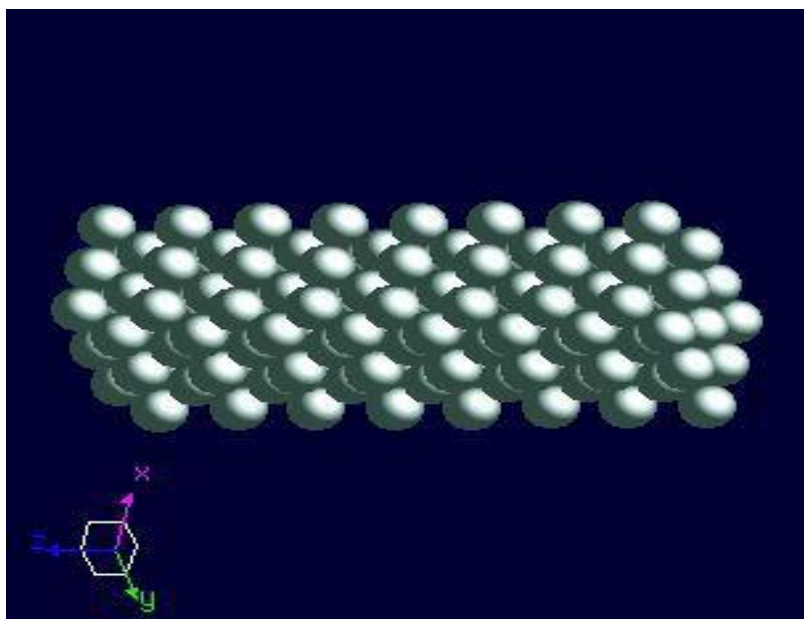
Σημαντικό πλεονέκτημα των αισθητήρων από νανοσωλήνες TiO_2 , είναι ότι σε σύγκριση με τους υπόλοιπους αισθητήρες οι οποίοι με την πάροδο του χρόνου μολύνονται, οι συγκεκριμένοι αυτοκαθαρίζονται και συνεπώς δεν επηρεάζεται η λειτουργία τους από παράγοντες όπως το διοξείδιο του άνθρακα και η αμμωνία. Χρησιμοποιούνται για έλεγχο ποιότητας σε εργοστάσια τροφίμων και για την μέτρηση των παραγόμενων ρύπων σε μηχανές καύσης.

3.4 Ύτριο

3.4.1 Γενικά Χαρακτηριστικά

Το ύτριο είναι χημικό στοιχείο με σύμβολο Y και ατομικό αριθμό 39. Είναι αργυρόχρωμο μέταλλο μετάπτωσης και κατηγοριοποιείται ως μια από τις σπάνιες γαίες. Το ύτριο βρίσκεται πάντα συνδεδεμένο με λανθανίδες σε ορυκτά σπανίων γαιών και δεν βρίσκεται ποτέ στη φύση ως ελεύθερο στοιχείο. Το μόνο σταθερό του ισότοπο είναι το ^{89}Y το οποίο είναι και το μοναδικό που μπορεί να βρεθεί στον φλοιό της Γης.

Το ύτριο δεν έχει γνωστό ρόλο ακόμα στον τομέα της Βιολογίας. Αντίθετα η έκθεση του ανθρώπου στο ύτριο μπορεί να προκαλέσει σοβαρή βλάβη στους πνεύμονες.



Εικόνα 3.5: Κρυσταλλική δομή του υτρίου.

3.4.2 Ιδιότητες

Το ύτριο είναι ένα μαλακό και αρκετά κρυσταλλικό μέταλλο το οποίο όπως προκύπτει και από τον περιοδικό πίνακα είναι αρκετά ηλεκτραρνητικό.

Επίσης, το υλικό αυτό είναι σχετικά σταθερό στον αέρα σε bulk μορφή, εξαιτίας της παθητικοποίησης από ένα στρώμα αζοξειδίου το οποίο δημιουργείται στην επιφάνεια (Y_2O_3). Η αφαίρεση αυτού του υμενίου κλανει το ύτριο πολύ ασταθές στον αέρα. Γρέζια του μετάλλου μπορούν να ανάψουν στον αέρα σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους $400^\circ C$. Αντίστοιχα νιτρίδιο του ιτρίου δημιουργείται όταν το μέταλλο θερμαίνεται σε αέριο αζώτου στους $1000^\circ C$.

3.4.3 Ενώσεις και Αντιδράσεις

Το ύτριο ως τρισθενές μέταλλο μετάπτωσης σχηματίζει διάφορες ανόργανες ενώσεις, κυρίως σε οξειδωτική κατάσταση δίνοντας και τα τρία ελεύθερα ηλεκτρονιά του.

Το ύτριο σχηματίζει φλουρίδια, υδροξειδία και ξφηκδσηφ τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό, αλλά και βρωμίδια, χλωρίδια, ιώδια και νιτρίδια τα οποία είναι διαλυτά στο νερό. Το νερό αντιδρά πρόθυμα με το ίτριο και τις ενώσεις του σχηματίζοντας Y_2O_3 .

Το ύτριο σχηματίζει φλουρίδια, υδροξειδία και οξαλικά οξέα τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό, αλλά και βρωμίδια, χλωρίδια, ιώδια, νιτρίδια τα οποία είναι διαλυτά στο νερό. Το νερό σχηματίζει αντιδρά πρόθυμα με το ύτριο και τις ενώσεις του σχηματίζοντας Y_2O_3 .

3.4.4 Που εντοπίζεται

Το ύτριο εντοπίζεται στα περισσότερα υλικά σπανίων γαιών , καθώς και σε κάποια μεταλλεύματα ουρανίου αλλά δεν εντοπίζεται ποτέ ως ελεύθερο στοιχείο στον φλοιό της γης. Περίπου 31 ppm του φλοιού της γης είναι ύτριο. Στο έδαφος η συγκέντρωση του υτρίου κυμαίνεται μεταξύ του 10 και 150 ppm, και στο νερό της θάλασσας 9ppb. Δείγματα από πέτρες που συλλέχθηκαν από την Σελήνη παρουσιάζουν μια σχετικά μεγάλη συγκέντρωση υτρίου.

3.5 Οξείδιο του Υτρίου

Το οξείδιο του υτρίου το οποίο είναι γνωστό και ως ύττρια είναι μια στέρεη ουσία λευκού χρώματος και η οποία είναι σταθερή στον αέρα. Μαζί με την αλουμίνα(Al_2O_3) είναι τα δύο σημαντικότερα sesquioxides μέσα στην γενική τάξη των πυρίμαχων κεραμικών. Αξίζει να σημειωθεί ότι ορισμένες από τις ιδιότητες του Y_2O_3 εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από τις ατέλειες και την συγκέντρωση αυτών στην κρυσταλλική δομή του, καθώς και από τον σχηματισμό ενδιάμεσων φάσεων με άλλα υλικά.

Πίνακας 3.2: Γενικά χαρακτηριστικά και ιδότητες του Y_2O_3 .

Μοριακή Μάζα (g/mol)	225.81
Πυκνότητα (g/cm ³)	5.010
Κρυσταλλική Δομή	Κυβική
Μοριακό Βάρος	226
Διηλεκτρική Σταθερά	14-18
Ομάδα Χώρου	Ia-3-(T^7_h)
Γεωμετρία Προσανατολισμού	Οκταεδρική
Ενεργειακό Χάσμα	5.8eV

3.6 Πεδία Εφαρμογών

Επιστήμη Υλικών: Ως η πλέον σημαντική χημική ένωση του υπρίου, το οξείδιο του υπρίου χρησιμοποιείται ευρέως στην τεχνολογία των τηλεοράσεων, καθώς λόγω του φαινομένου του φωσφορισμού ευθύνεται για την εμφάνιση του κόκκινου χρώματος στην οθόνη της τηλεόρασης.

Το Y_2O_3 χρησιμοποιείται επίσης, για την κατασκευή μεταλλικών γρανατών, οι οποίοι βρίσκουν εφαρμογή στην φυσική μικροκυμάτων, στην ακουστική και στην μαγνητο-οπτική φυσική.

Τέλος, το οξείδιο του υπρίου αποτελεί βασικό συστατικό για την κατασκευή του υπεραγωγού υψηλής θερμοκρασίας $YBa_2Cu_3O_7$, ο οποίος βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς τομείς της φυσικής όπως στην Ηλεκτρονική, στην Πυρηνική ακόμα και στην Ιατρική.

Ανόργανη Χημεία: Το οξείδιο του υπρίου αποτελεί την αφετηρία για την παρασκευή ανόργανων ενώσεων. Στην οργανομεταλλική χημεία μετατρέπεται στην άνυδρη ένωση YCl_3 ή στην άνυδρη μορφή $YCl_3((H_2O)_6)$. Τέτοιες ενώσεις χρησιμοποιούνται στην χημική βιομηχανία ώστε να αφαιρείται το νερό που παράγεται από τις διάφορες χημικές ενώσεις.

Lasers: Υποψήφιο υλικό για την κατασκευή laser στερεάς κατάστασης αποτελεί το οξείδιο του υπρίου. Ειδικότερα, laser Y_2O_3 εμπλουτισμένα με Yb λειτουργούν εξίσου αποτελεσματικά τόσο κάτω από συνεχή λειτουργία (σταθερή συχνότητα και πλάτος), όσο και στην περίπτωση μεταβαλλόμενης λειτουργίας. Σημαντικά πλεονεκτήματα είναι το ευρύ φάσμα εκπομπής και απορρόφησης καθώς και το γεγονός ότι έχουν μικρές κβαντικές ατέλειες και ως εκ τούτου το θερμικό φορτίο μειώνεται, με αποτέλεσμα την αποδοτικότερη λειτουργία του laser[11].

4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ Y_2O_3

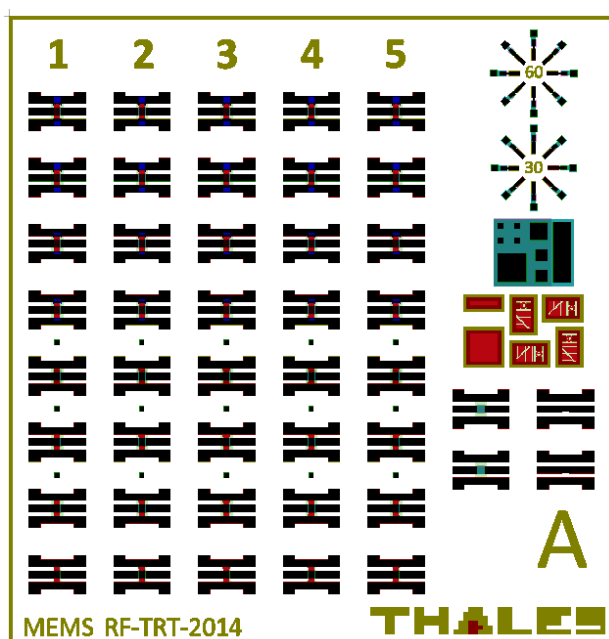
4.1 Εισαγωγή

Στο παρών κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά η διαδικασία επεξεργασίας και ανάλυσης των πειραματικών αποτελεσμάτων. Αρχικά, περιγράφονται τα χαρακτηριστικά της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και η πειραματική διάταξη και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πάρθηκαν τα πειραματικά δεδομένα. Κατόπιν, εξετάζεται λεπτομερώς η συμπεριφορά του Y_2O_3 στις διάφορες συνθήκες πόλωσης και θερμοκρασίας και εξάγονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής.

4.2 Χαρακτηριστικά Δειγμάτων

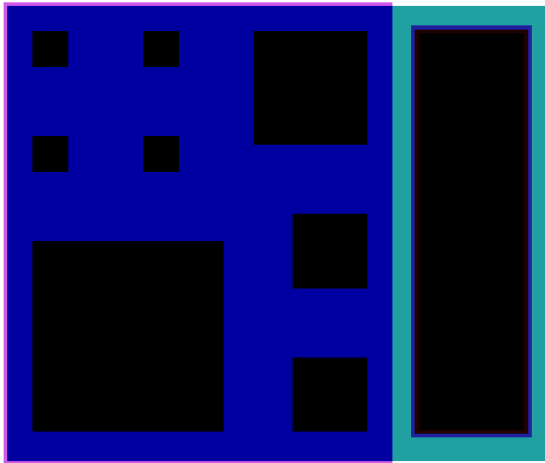
Η συγκεκριμένη ομάδα δειγμάτων κατασκευάστηκε στο ινστιτούτο Thales Research and Technology (TRT) στην Γαλλία στο πλαίσιο του ερευνητικού προγράμματος Nanotec.

Τα σχήματα που ακολουθούν δίνουν μια εμπειριστατωμένη εικόνα για την διάταξη που χρησιμοποιήθηκε. Το πάχος του οξειδίου του υπρίου είναι 250nm και τα μέταλλα των επαφών είναι ένα κράμα από Βολφράμιο-Τιτάνιο (TiW). Η γεωμετρία των πυκνωτών που μελετήθηκαν είναι $100 \times 100 \mu m^2$ και αντιστοιχούν στα μικρότερα τετράγωνα της διάταξης που φαίνεται και στο σχήμα 4.2. Η χωρητικότητα του πυκνωτή μετρήθηκε $C_{Y_2O_3} \approx 5 \text{ pF}$.

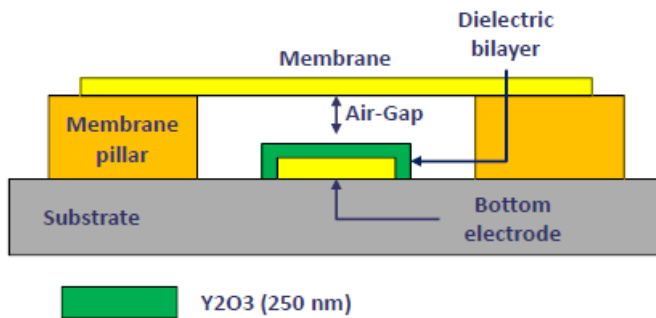


Εικόνα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της επιφάνειας του δισκίου και της δομής των διάφορων ηλεκτρονικών στοιχείων.

Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



Εικόνα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση της υπό μελέτης διάταξης MIM.



Εικόνα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση της δομής σε επίπεδο δομής του πυκνωτή MIM.

4.3 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη μέσω της οποίας πραγματοποιήθηκε η διαδικασία λήψης των μετρήσεων βρίσκεται στο Εργαστήριο Ημιαγωγών και Ημιαγωγικών διατάξεων του τομέα Φυσική Στερεάς Κατάστασης. Τα όργανα που αποτελούν την πειραματική διάταξη φαίνονται στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 4.4):

(α) Αμπερόμετρο/Πηγή τάσης Keithley 6487: Πρόκειται για όργανο που έχει διπλή λειτουργία. Από τη μια λειτουργεί ως πηγή τάσης για την πόλωση του διηλεκτρικού και από την άλλη ως όργανο καταγραφής του ηλεκτρικού ρεύματος.

(β) Μετρητής χωρητικότητας Boonton 72B: Συνδέεται με τον κρουστάτη για την επιβεβαίωση των επαφών με τους σπλισμούς του δείγματος και για την καταγραφή της χωρητικότητας του πυκνωτή.

(γ) Αντλία ατμοσφαιρικού κενού Alcatel Pascal 2010 SD: Συνδέεται με τον κρουστάτη ώστε να δημιουργεί στο εσωτερικό του συνθήκες κενού, ώστε οι μετρήσεις να μην επηρεάζονται από την ατμοσφαιρική πίεση και από παράγοντες όπως η υγρασία που μπορεί να βρίσκονται στην επιφάνεια του δείγματος. Η τιμή της πίεσης εντός του κρουστάτη καταγράφεται από την συσκευή Combitron CM 330.

(δ) Κρουστάτης: Στο εσωτερικό του κρουστάτη τοποθετείται το δείγμα ώστε να διατηρείται σε συνθήκες κενού και να προστατεύεται από την Η/Μ. Αξίζει να σημειωθεί ότι εντός του κρουστάτη γίνονται και οι επαφές στους σπλισμούς του πυκνωτή.

(ε) Θερμοστατικό West 5010: Η συσκευή αυτή καθορίζει την θερμοκρασία του δείγματος μέσα στον κρουστάτη θερμαίνοντας ή ψύχοντας την πλάκα όπου τοποθετείται το δείγμα.

(στ) LabVIEW: Για την πραγματοποίηση των διαφόρων μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το εγκατεστημένο στον Η/Υ λογισμικό της National Instruments.



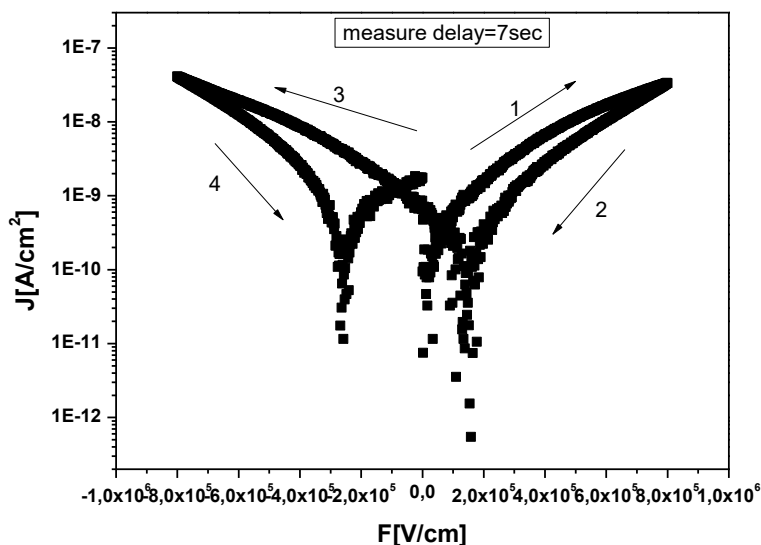
Εικόνα 4.4: Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.

4.4 Μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης (I-V).

Για την εξαγωγή των χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος-τάσης οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μορφή βρόγχου υστέρησης. Ειδικότερα, το εύρος του βρόγχου υστέρησης εκτεινόταν από τα 20V έως και τα -20V. Η διαδρομή που ακολουθήθηκε ήταν $0V \rightarrow +20V \rightarrow 20V \rightarrow 0V$ και αυτό διότι είναι σημαντικό να γνωρίζουμε την συμπεριφορά ενός διηλεκτρικού κατά την μετάβαση του από θετικές σε αρνητικές τάσεις. Η παράμετρος που διαφοροποιείται σε κάθε περίπτωση είναι η χρονική καθυστέρηση (measure delay) από την μια μέτρηση στην επόμενη. Οι χρονικές καθυστερήσεις που μετρήθηκαν κυμαίνονται από 0.5sec έως και 10 sec. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα (σχήμα 4.1 και 4.2).

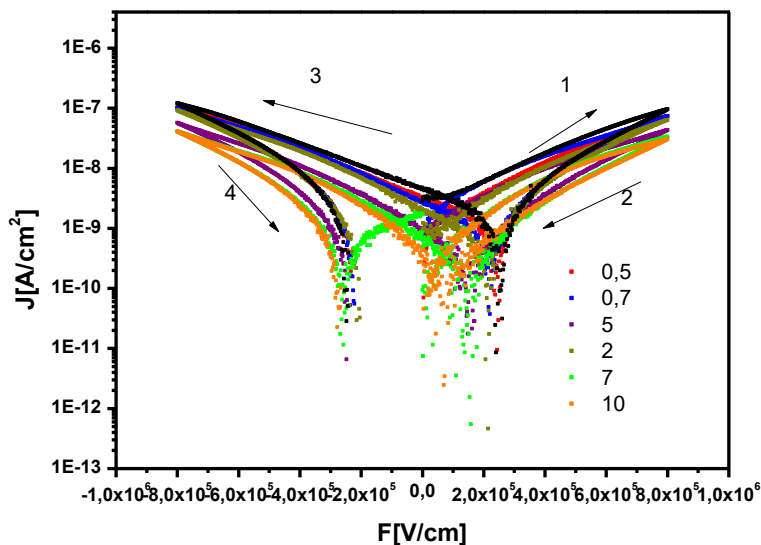
Από το παρακάτω σχήμα μπορούμε να βγάλουμε αρκετά συμπεράσματα. Αρχικά, παρατηρούμε ότι αυξάνοντας την χρονική καθυστέρηση μειώνεται η τιμή της πυκνότητας ρεύματος από $7,45e-8$ για $time\ delay=0.5sec$ σε $3,06e-8$ για $time\ delay=10sec$. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το ρεύμα που μετριέται είναι το άθροισμα του ρεύματος διαρροής και του μεταβατικού ρεύματος. Όσο πιο γρήγορα γίνεται η εναλλαγή τόσο πιο μεγάλο είναι και το μεταβατικό ρεύμα και κατ' επέκταση η συνολική τιμή του ρεύματος, άρα και υψηλότερη κορυφή. Αντίστοιχο συμπέρασμα προκύπτει και για την τιμή του ρεύματος διαρροής, το οποίο μειώνεται σε μεγαλύτερα $delay$, γεγονός που σημαίνει ότι το ρεύμα σε μεγαλύτερους χρόνους εναλλαγής διέρχεται μέσω των επιθυμητών μονοπατιών αγωγιμότητας. Παρότι η διαφορά δεν είναι τόσο μεγάλη εντούτοις η παράμετρος του ρεύματος διαρροής είναι σημαντική εφόσον μιλάμε για εφαρμογές στην Μικροηλεκτρονική. Επίσης, για τις τιμές του $delay=5,7$ και 10 δεν παρατηρούμε τόσο μεγάλες αλλαγές κάτι που σημαίνει ότι οι εναλλαγές που γίνονται δεν επηρεάζονται σημαντικά από τον χρόνο καθυστέρησης μεταξύ των μετρήσεων. Με βάση αυτό επιλέχθηκε ως βέλτιστο $delay$ τα $7sec$ για την συνέχιση των παρακατω μετρήσεων.

Σημαντικό αποτέλεσμα που προκύπτει από τις παραπάνω γραφικές είναι η φορά του βρόγχου υστέρησης. Στα παραπάνω σχήματα σημειώνεται με αριθμούς η φορά που ακολουθεί το ρεύμα. Στο συγκεκριμένο οξείδιο ο βρόγχος υστέρησης είναι δεξιόστροφος. Αυτό σημαίνει, όπως και προκύπτει και στο σχήμα, ότι το ρεύμα κατά την επιστροφή είναι μικρότερο γεγονός που πιθανότατα οφείλεται σε φαινόμενα φόρτισης/πόλωσης. Θεωρητικά αναμέναμε τέτοια συμπεριφορά, καθώς το οξείδιο του υπτρίου έχει συμπεριφορά που παραπέμπει στην συμπεριφορά ενός "κλασσικού" διηλεκτρικού όπως το SiO_2 , στο οποίο ο βρόγχος υστέρησης είναι δεξιόστροφος.

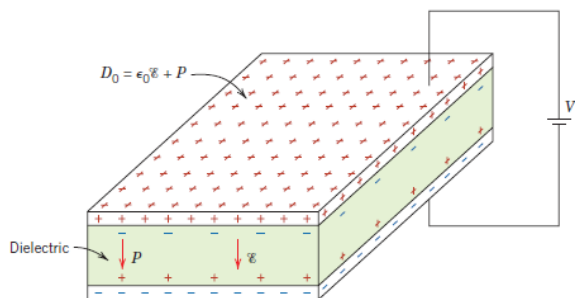


Σχήμα 4.1: Χαρακτηριστική J-F για $time\ delay=7\ sec$.

Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπτρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



Σχήμα 4.2:Χαρακτηριστικές J-F για διάφορα time delays.



Εικόνα 4.5: Απεικόνιση της πόλωσης ενδοεπιφάνειας [16].

· Σχετικά με την πόλωση που εμφανίζεται μεταξύ του διηλεκτρικού και των μεταλλικών επαφών, το επικρατέστερο είδος πόλωσης είναι η πόλωση ενδοεπιφάνειας. Συνεπώς, η πόλωση εμφανίζεται είτε λόγω διαφοράς στο έργο εξαγωγής μεταξύ μετάλλου και οξειδίου είτε λόγω έγχυσης φορτίου και παγίδευσης του σε κάποια ατέλεια στο bulk του υλικού [31],[32],[38],[41].

Αναφορικά με το shift που παρατηρείται: Το shift αυτό οφείλεται στην παραμένουσα πόλωση. Συγκεκριμένα, λόγω των ατελειών στην διεπιφάνεια μετάλλου και οξειδίου το φορτίο παγιδεύεται με αποτέλεσμα να παρατηρούμε αυτή την μετακίνηση, δηλαδή η πυκνότητα ρεύματος μηδενίζεται σε ποιό θετικές τιμές του πεδίου και όχι στο 0. Επίσης, παρατηρούμε ότι το shift είναι πιο έντονο προς τις αρνητικές τιμές του πεδίου. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην πυκνότητα των ατελειών στην συγκεκριμένη περιοχή του υλικού, η οποία οδηγεί σε μεγαλύτερο shift στην I-V.

· Σχετικά με την εξάρτηση από τον χρόνο της παραμένουσας πόλωσης.

Αναλύοντας το διάγραμμα που περιέχει όλες τις γραφικές μπορούμε να εξάγουμε το εξής συμπέρασμα.

Πίνακας 4.1: Η μετακίνηση της τάσης για μηδενικό ρεύμα για θετικά και αρνητικά πεδία.

Delay (sec)	P-Electric field at zero current (V/cm)	N-Electric field at zero current (V/cm)
0,7	244000	-234000
1	220000	-214000
2	214000	-214000
3	240000	-248000
5	148000	-248000
7	158000	-258000
10	70000	-278000

Αρχικά παρατηρούμε ότι η διασπορά των τιμών είναι αρκετά μεγάλη στην περίπτωση που έχουμε το shift προς τα δεξιά, ενώ στην αντίθετη περίπτωση η διασπορά είναι πολύ μικρή.

Επιπλέον, από τους παραπάνω πίνακες παρατηρούμε ότι το βήμα που χρησιμοποιήθηκε για κάθε μέτρηση παίζει σημαντικό ρόλο. Ειδικότερα, προκύπτει ότι η αύξηση του βήματος οδηγεί στην μείωση της παραμένουσας πόλωσης. Το φαινόμενο αυτό, ενδέχεται να οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνοντας το βήμα οι φορείς μπορούν να ακολουθήσουν τις αλλαγές του πεδίου, σε αντίθεση με τα μικρότερα βήματα όπου οι φορείς λόγω της γρήγορης μεταβολής δεν μπορούν να ακολουθήσουν με αποτέλεσμα να βλέπουμε αυτό το έντονο shift.

4.5 Μετρήσεις Φόρτισης και Εκφόρτισης στο υμένιο του οξειδίου του υπτρίου(CCT-DCT).

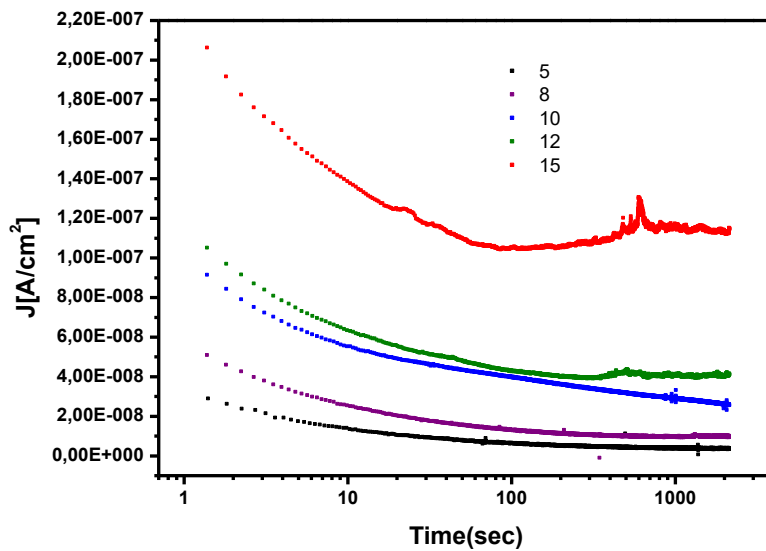
Για τις μετρήσεις φόρτισης και εκφόρτισης πραγματοποιήθηκε μια σειρά μετρήσεων για διάφορες τιμές πεδίων τόσο θετικές όσο και αρνητικές για να μελετηθεί λεπτομερώς η συμπεριφορά του υλικού στις αλλαγές αυτές. Συγκεκριμένα, οι τάσεις που εφαρμόστηκαν στο υμένιο ήταν 5,8,10,12 και 15V και οι αντίστοιχες αρνητικές. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα και στους αντίστοιχους πίνακες.

Για το κομμάτι της προσαρμογής που έγινε στις παρακάτω γραφικές τόσο για το CCT όσο και για το DCT χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση:

$$I = I_0 * \frac{\beta}{\tau^\beta} * t^{\beta-1} * \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] + I_{leak} \quad (4.1), \text{ όπου}$$

- I_0 : Η αρχική τιμή του ρεύματος.
- $1/\tau$: Το αντίστροφο του χρόνου αποκατάστασης. Σαν αρχική τιμή δόθηκε $1/\tau=1E-3$
- β : Σταθερά πολυπλοκότητας μεταξύ $0.1 < \beta < 1$. Για την παρούσα εργασία θεωρήσαμε την σταθερά β ίση με 0.5.
- I_{leak} : Η αρχική τιμή του ρεύματος διαρροής.

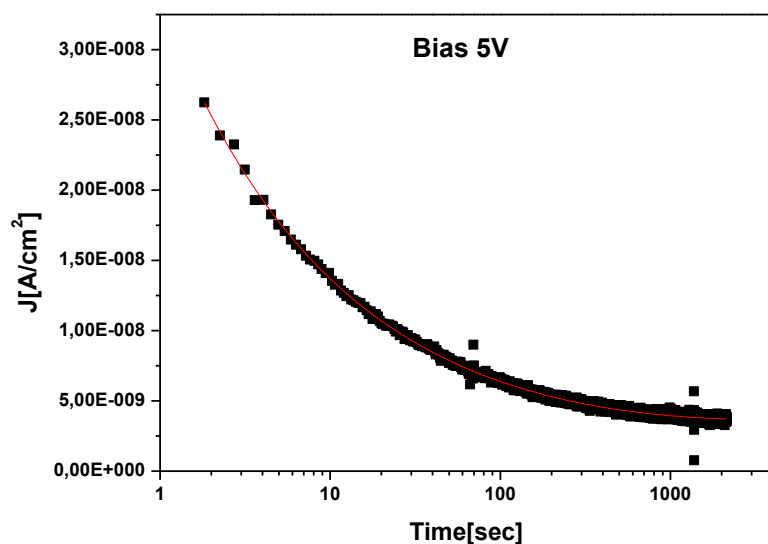
POSITIVE CCT



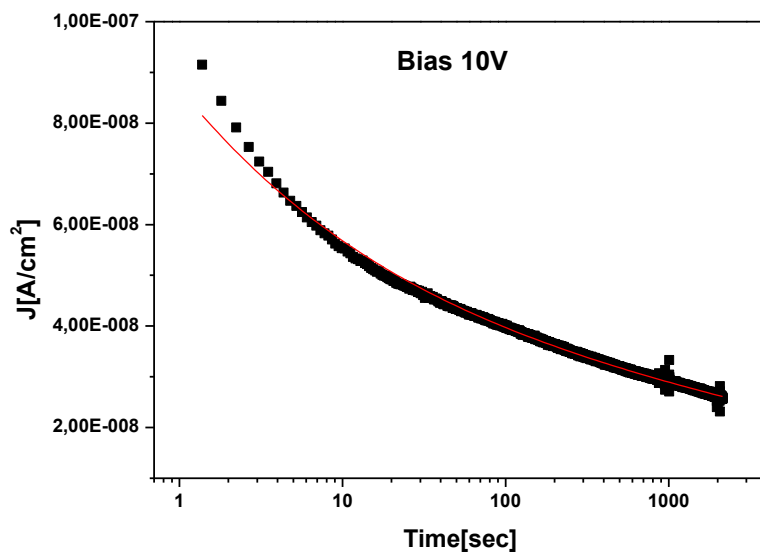
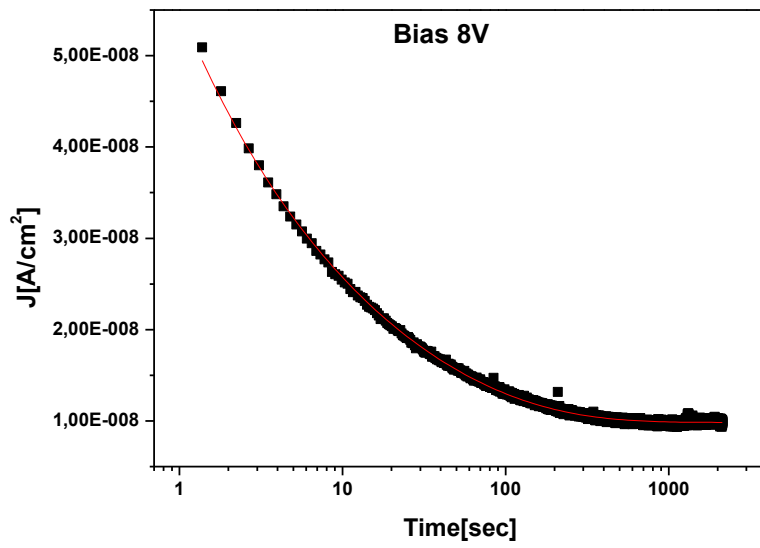
Σχήμα 4.3: Σχήματική αναπαράσταση της διαδικασίας CCT για τις διάφορες θετικές τιμές τάσης που εφαρμόστηκαν.

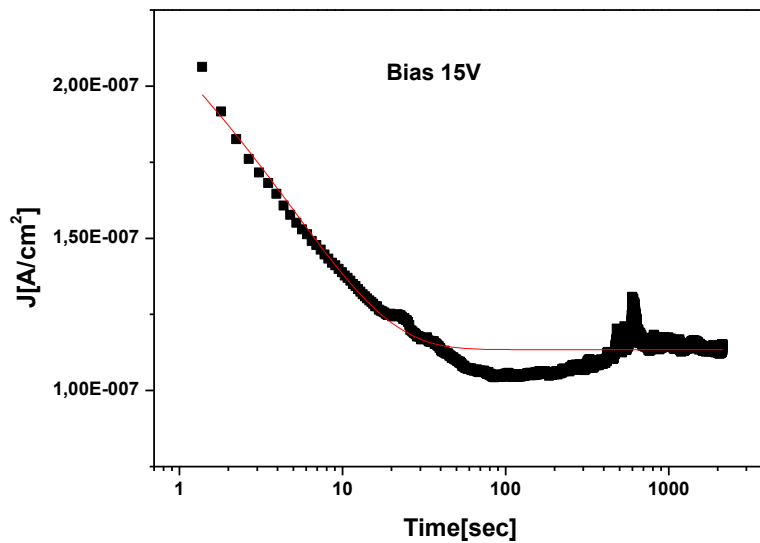
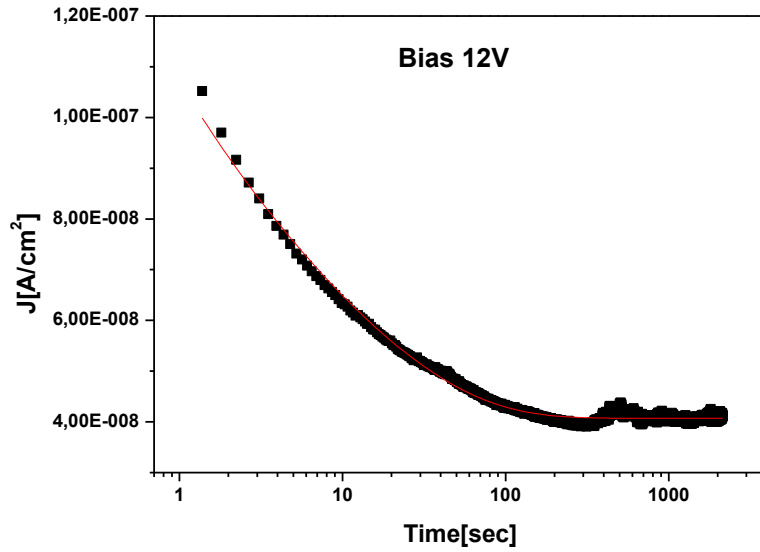
Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτικά στοιχεία για τις παραμέτρους της εξίσωσης 1 για την φόρτιση με θετικές τάσεις.

Bias	I_0	$1/\tau$	β	I_{leak}	Q
5	1,86E-10	0,00191	0,56	3,59E-9	1,59E-6
8	1,37E-10	0,00975	0,62	9,83E-9	1,28E-6
10	5,70E-9	1,67371E-4	0,74	2,03E-8	2,11E-5
12	1,24E-10	0,02919	0,71	4,07E-8	1,12E-6
15	7,91E-11	0,11775	0,86	1,13E-7	2,43E-4



Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υππρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.

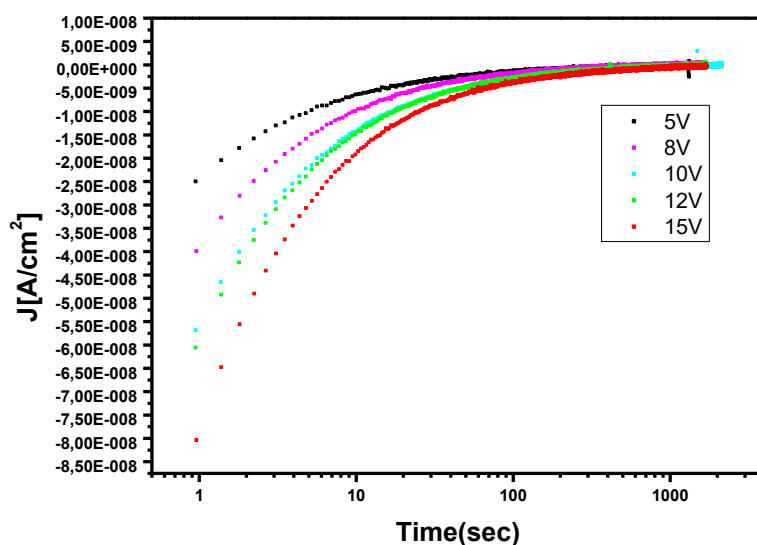




Σχήμα 4.4: Γραφικές παραστάσεις και οι αντίστοιχες προσαρμογές(κόκκινη γραμμή) για τις διάφορες τάσεις για το CCT.

Για την περίπτωση της φόρτισης με εφαρμογή θετικής τάσης μπορούμε να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα τόσο από τα σχήματα όδο και από τα αποτελέσματα που καταγράφονται στον πίνακα 4.2. Αρχικά, παρατηρούμε ότι με την αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης αυξάνεται σημαντικά η πυκνότητα ρεύματος, ενώ παράλληλα αυξάνεται και το ρεύμα διαρροής. Συγκεκριμένα, η διαφορά μεταξύ 5V και 15V είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους. Επίσης, σημαντική παρατήρηση που προκύπτει και από τον πίνακα 4.2, είναι το γεγονός ότι με την αύξηση της τάσης ο χρόνος αποκατάστασης γίνεται πιο αργός, συνεπώς το διηλεκτρικό καθυστερεί να φορτιστεί πλήρως.

POSITIVE DCT

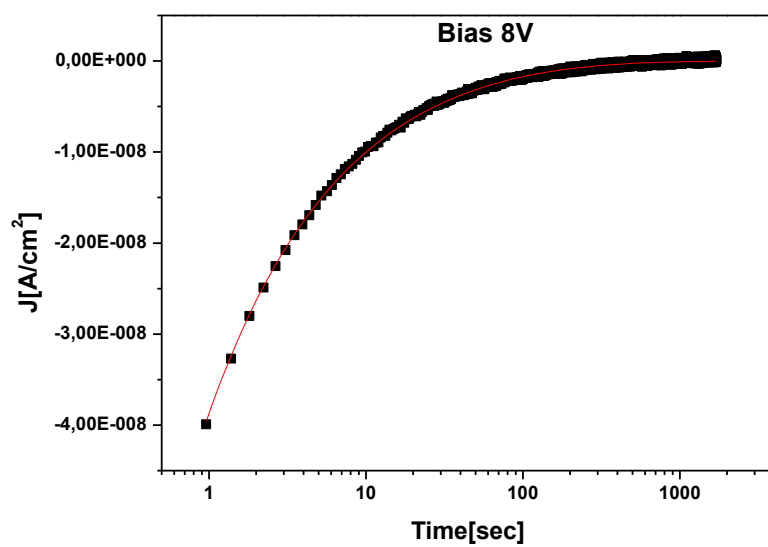
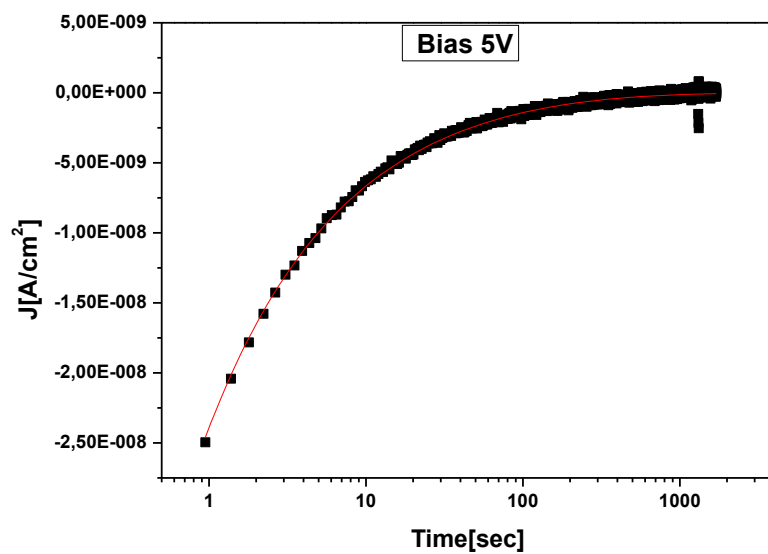


Σχήμα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας DCT για τις διάφορες θετικές τιμές τάσης που εφαρμόστηκαν.

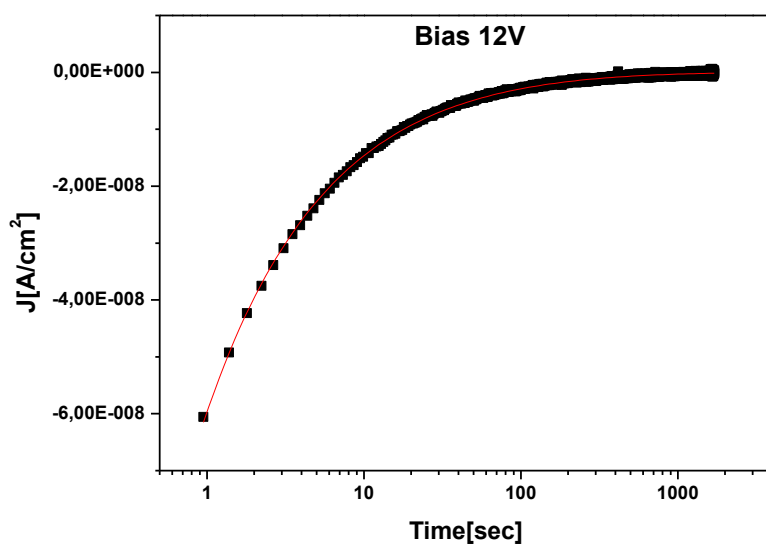
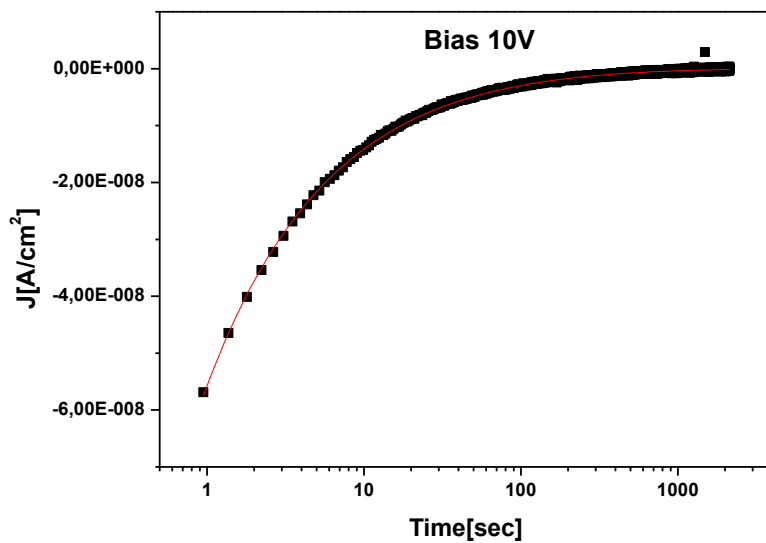
Πίνακας 4.3: Συγκενρωτικά στοιχεία για τις παραμέτρους της εξίσωσης 1 για την εκφόρτιση σε θετικές τάσεις

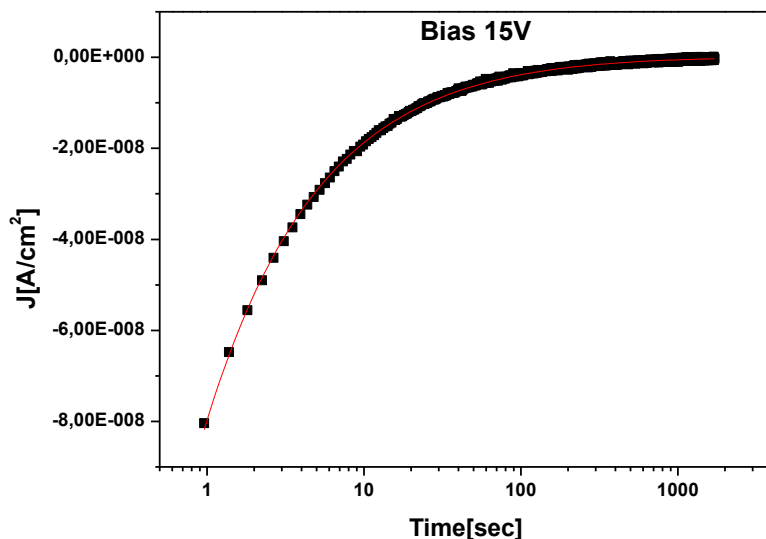
Bias	I_0	$1/\tau$	β	I_{leak}	Q/cm^2
5	-8,79E-11	0,00329	0,50	0	-7,24E-7
8	-9,61E-11	0,00759	0,00459	0	-7,75E-7
10	-2,32E-10	0,00165	0,445	0	-1,79E-6
12	-2,07E-10	0,00244	0,44	0	-1,64E-6
15	-3,71E-10	8,47544E-4	0,40	0	-2,39E-6

Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπτρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπτρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.

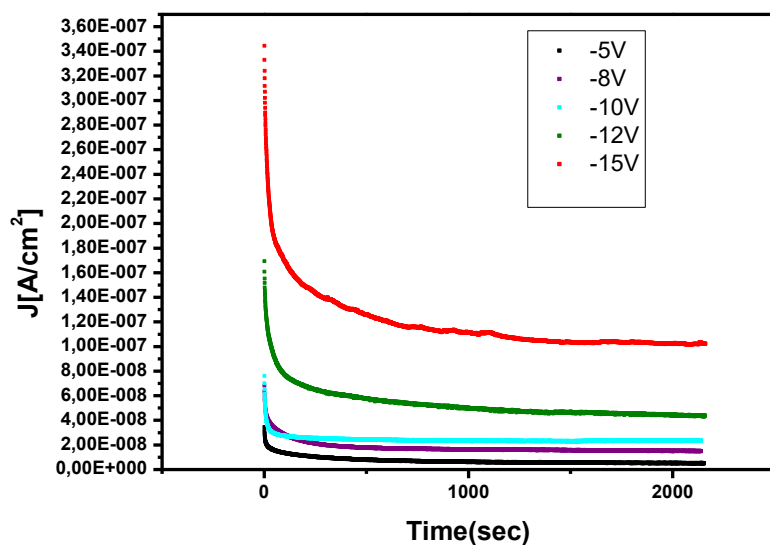




Σχήμα 4.6: Γραφικές παραστάσεις και οι αντίστοιχες προσαρμογές(κόκκινη γραμμή) για τις διάφορες τάσεις για το DCT.

Αναλύοντας τις γραφικές παραστάσεις και τον αντίστοιχο πίνακα εξάγονται ορισμένα συμπεράσματα. Αρχικά, αυξάνοντας την εφαρμοζόμενη τάση ,μειώνεται η αρχική τιμή του ρεύματος από $2,5 \cdot 10^{-8}$ A/cm^2 σε $8 \cdot 10^{-8}$ A/cm^2 . Επίσης, για τον χρόνο αποκατάστασης προκύπτει ότι αυξανόμενης της τάση το υλικό “καθυστερεί” αρκετά να εκφορτιστεί και ειδικά συγκρίνοντας την τιμή για 5V και 15V η διαφορά είναι αρκετά σημαντική. Τέλος, αύξηση παρουσιάζει και το φορτίο το οποίο διατηρεί το διηλεκτρικό με την αύξηση της τάσης.

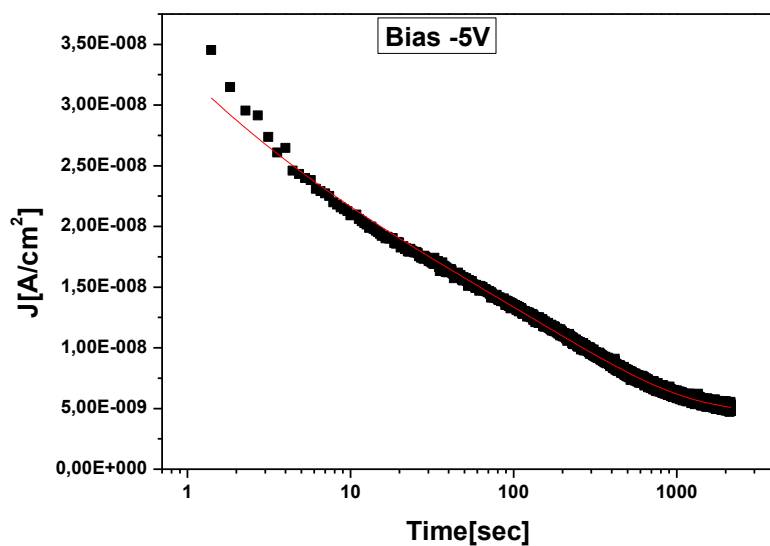
NEGATIVE CCT



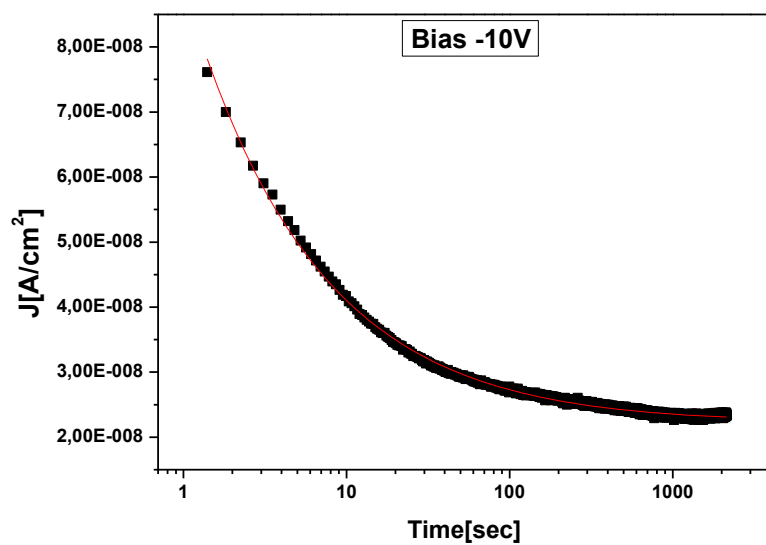
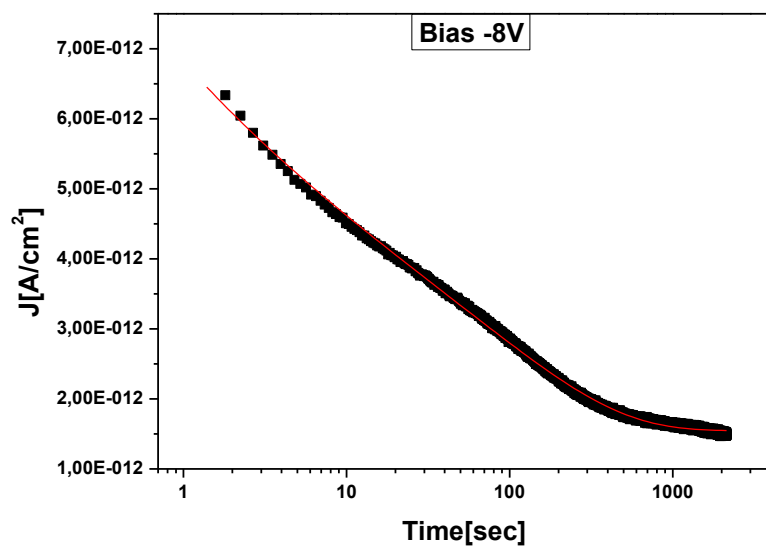
Σχήμα 4.7: Σχήματική αναπαράσταση της διαδικασίας CCT για τις διάφορες αρνητικές τιμές τάσης που εφαρμόστηκαν.

Πίνακας 4.4: Συγκεντρωτικά στοιχεία για τις παραμέτρους της εξίσωσης 1 για την φόρτιση σε αρνητικές τάσεις.

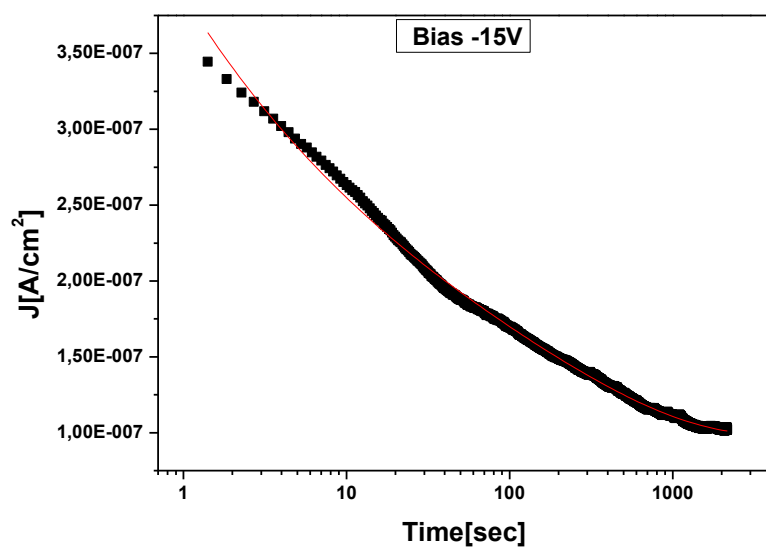
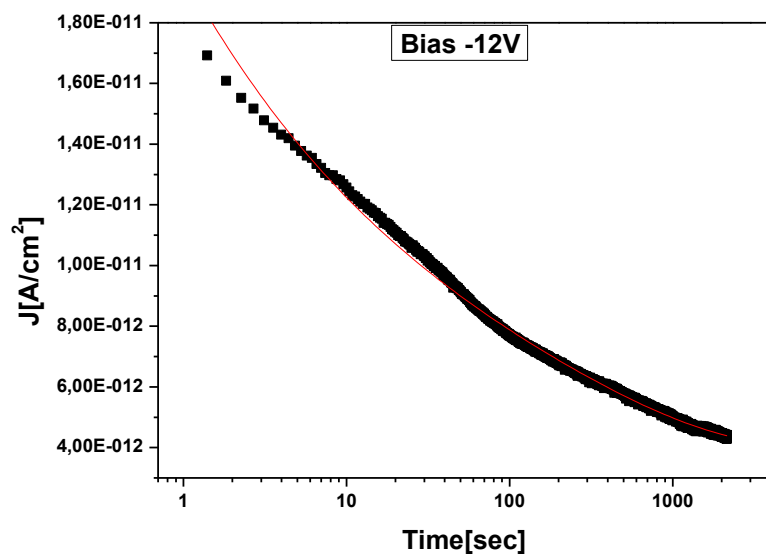
Bias	I_0	$1/\tau$	β	I_{leak}	Q/cm^2
-5	5.425E-10	0.00181	0.799	4.796E-13	5.098E-6
-8	5.165E-10	0.00425	0.795	1.545E-12	5.040E-6
-10	7.329E-10	2.005E-4	0.456	2.255E-12	3.441E-6
-12	3.698E-9	8,937E-4	0.733	3.987E-12	2.938E-5
-15	5.215E-9	0.00146	0.749	9.701E-12	4.675E-5



Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υππρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



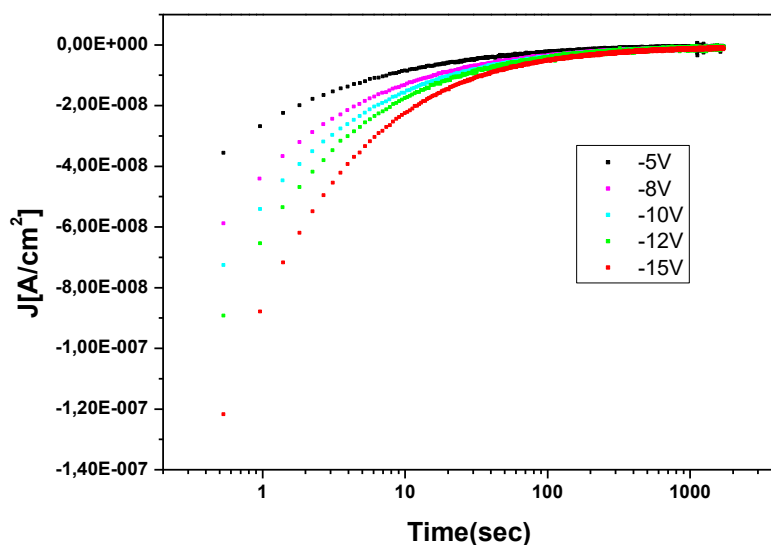
Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπτρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



Σχήμα 4.8: Γραφικές παραστάσεις και οι αντίστοιχες προσαρμογές(κόκκινη γραμμή) για τις διάφορες τάσεις για το CCT.

Για την περίπτωση της φόρτισης για αρνητικό δυναμικό, προκύπτει ότι η αύξηση της τάσης οδηγεί σε αύξηση τόσο της αρχικής τιμής του ρεύματος όσο και του ρεύματος διαρροής. Επιπλέον, αυξάνεται ο χρόνος αποκατάστασης όσο και το φορτίο που παραμένει στο διηλεκτρικό κατά την διαδικασία της φόρτισης.

NEGATIVE DCT

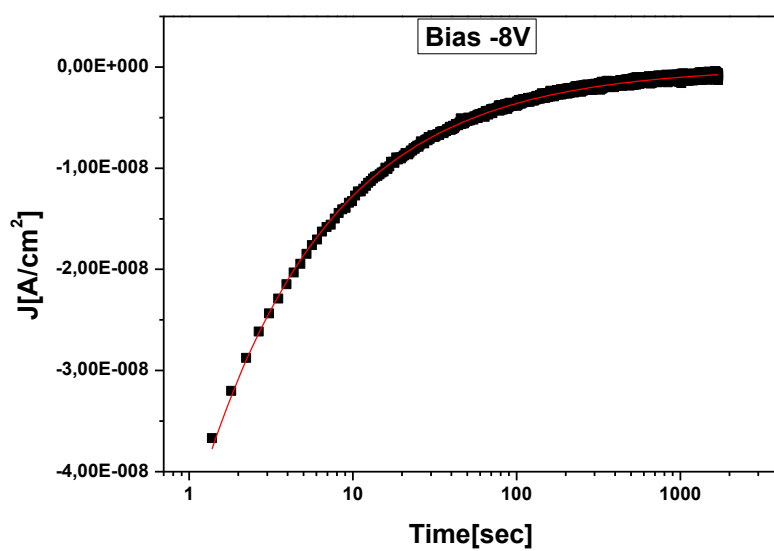
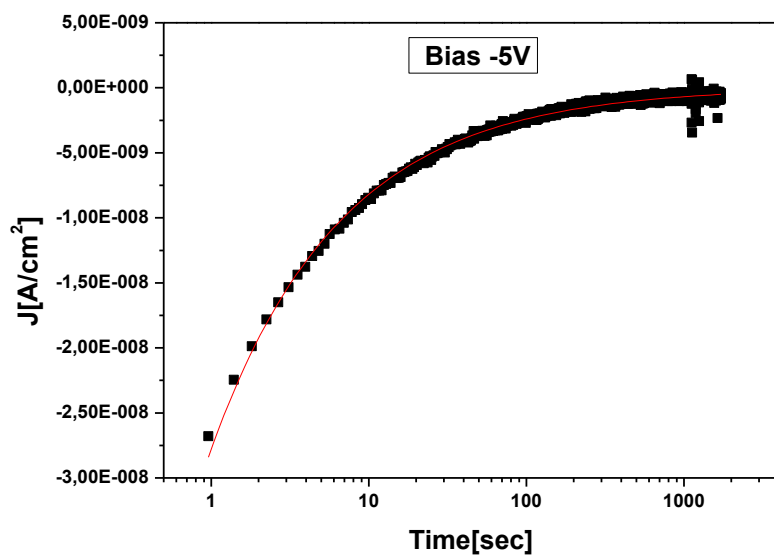


Σχήμα 4.9: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας DCT για τις διάφορες αρνητικές τιμές τάσης που εφαρμόστηκαν.

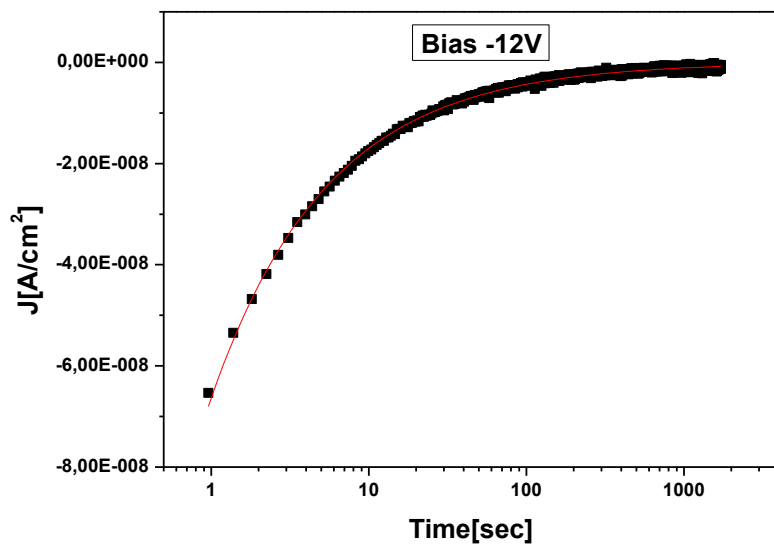
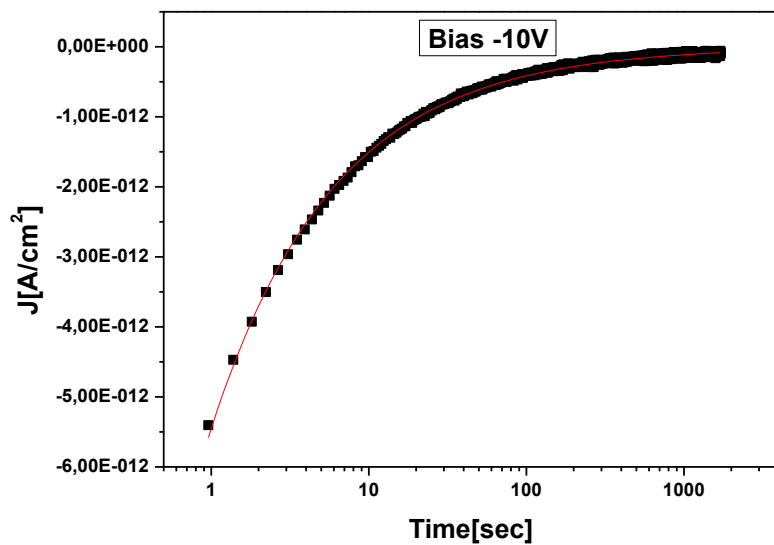
Πίνακας 4.5: Συγκεντρωτικά στοιχεία για τις παραμέτρους της εξίσωσης 1 για την εκφόρτιση σε αρνητικές τάσεις.

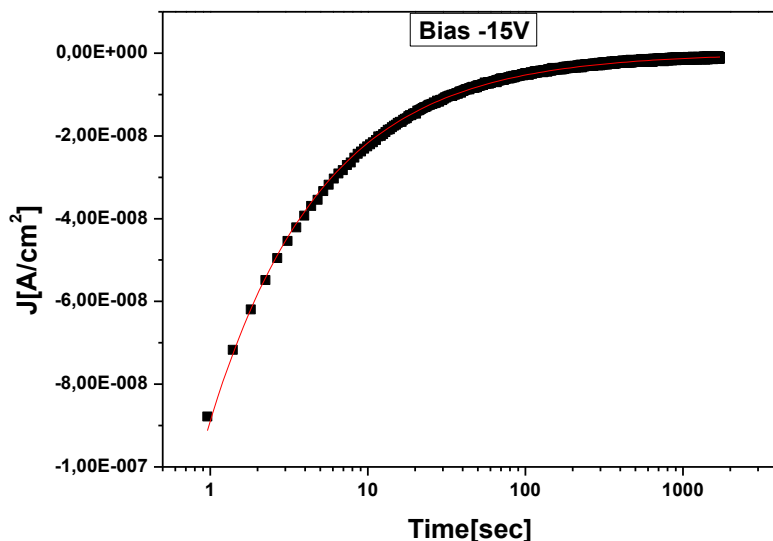
Bias	I_0	$1/\tau$	β	I_{leak}	Q
-5	-3.27E-9	1.494E-6	0.47	0	-1.873E-6
-8	-5.74E-8	4.732E-9	0.45	0	-2.782E-6
-10	-9.24E-8	1.622E-9	0.44	0	-3.212E-6
-12	-1.54E-8	5.183E-8	0.40	0	-3.259E-6
-15	-4.91E-8	2.604E-9	0.38	0	-3.958E-6

Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υππρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.





Σχήμα 4.10: Γραφικές παραστάσεις και οι αντίστοιχες προσαρμογές(κόκκινη γραμμή) για τις διάφορες τάσεις για το DCT.

Στην περίπτωση της αποφόρτισης του διηλεκτρικού για αρνητικό δυναμικό, παρατηρούνται και εδώ παρόμοια αποτελέσματα. Ειδικότερα, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις η αύξηση της τάσης οδηγεί σε αύξηση της αρχικής τιμής του ρεύματος (κατα απόλυτη τιμή) και συνεπώς και στην αύξηση του φορτίου που παραμένει στο υμένιο κατά την εκφόρτιση. Τέλος, παρατηρείται και μια αύξηση του χρόνου αποκατάστασης με την αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού.

Τέλος, στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζεται το καθαρό φορτίο που δημιουργείται στο διηλεκτρικό και προκύπτει από την διαφορά $[Q_{CCT} - Q_{DCT}]$.

Πίνακας 4.6: Το καθαρό φορτίο στο διηλεκτρικό για θετικό δυναμικό.

Bias	$[Q_{CCT} - Q_{DCT}]$
5	8,08363E-7
8	4,65422E-7
10	1,93521E-5
12	6,13542E-7
15	1,92312E-4

Πίνακας 4.7: Το καθαρό φορτίο στο διηλεκτρικό για αρνητικό δυναμικό.

Bias	$[Q_{CCT} - Q_{DCT}]$
-5	3,04234E-6
-8	2,37379E-6
-10	1,24045E-7
-12	2,41095E-5
-15	4,27921E-5

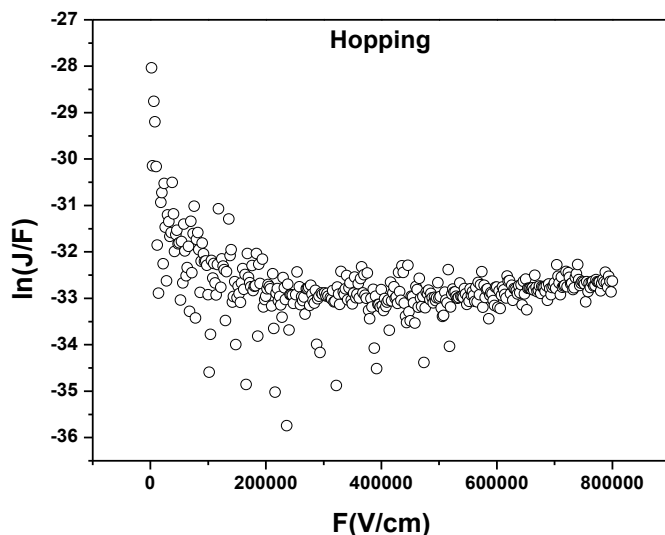
Από τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι η αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης οδηγεί σε αύξηση του καθαρού φορτίου που παραμένει τελικά μέσα στο διηλεκτικό, το οποίο συμφωνεί με το γεγονός ότι παράλληλα αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο από τα διαγράμματα όσο και από τις τιμές που προκύπτουν από τους αντίστοιχους πίνακες σημαντικό ρόλο παίζει η διαδοχική λήψη μετρήσεων, η οποία φαίνεται να επηρεάζει σε κάποιο βαθμό τα αποτελέσματα.

4.6 Μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης(I-V) συναρτήσει της Θερμοκρασίας.

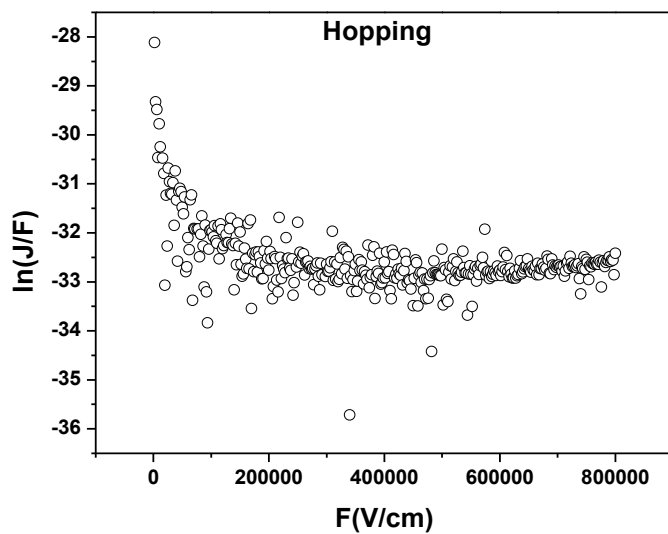
Στην συγκεκριμένη ενότητα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης(I-V) συναρτήσει της θερμοκρασίας για εύρος θερμοκρασιών από 300K έως και 430K, ώστε να μελετηθούν οι μηχανισμοί αγωγιμότητας που εμφανίζονται στο οξείδιο του υτρίου. Για την αποτελεσματικότερη ανάλυση και εξαγωγή συμπερασμάτων η μελέτη των διαγραμμάτων περιορίστηκε μόνο στην παρθενική καμπύλη ρεύματος-τάσης δηλαδή για το εύρος τάσεων από 0V έως 20V. Ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας ανά μέτρηση ήταν 10K.

·Για τους 300K



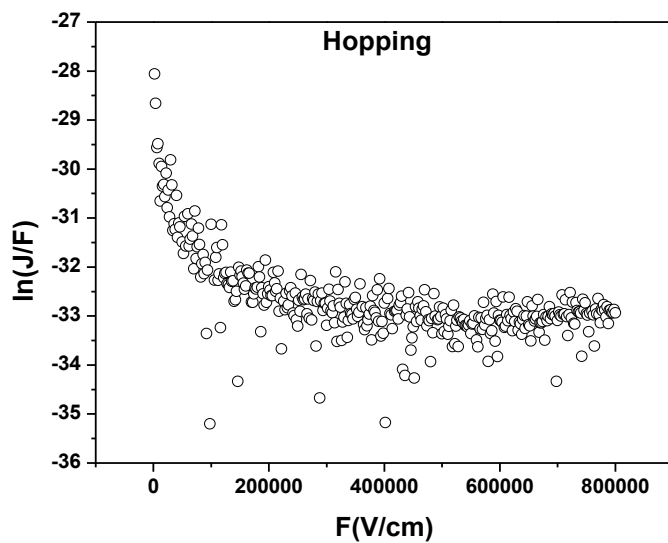
Σχήμα 4.11: Διάγραμμα για τον μηχανισμό Hopping για τους 300K.

· Για τους 310K



Σχήμα 4.12: Διάγραμμα για τον μηχανισμό Hopping για τους 310K.

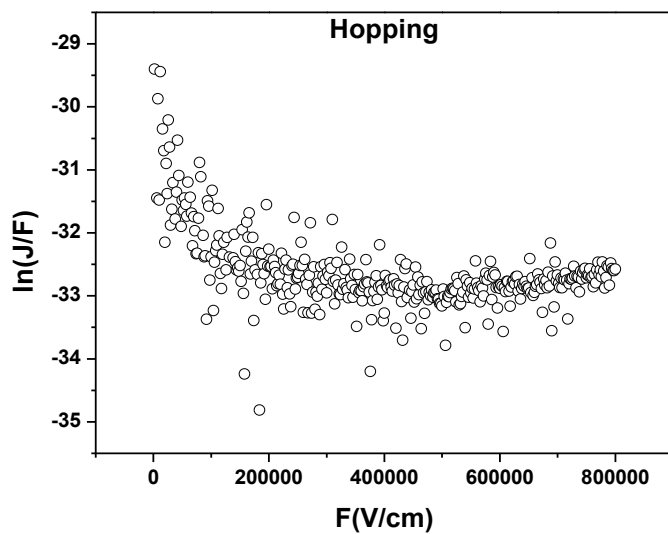
· Για τους 320K.



Σχήμα 4.13: Διάγραμμα για τον μηχανισμό Hopping για τους 320K.

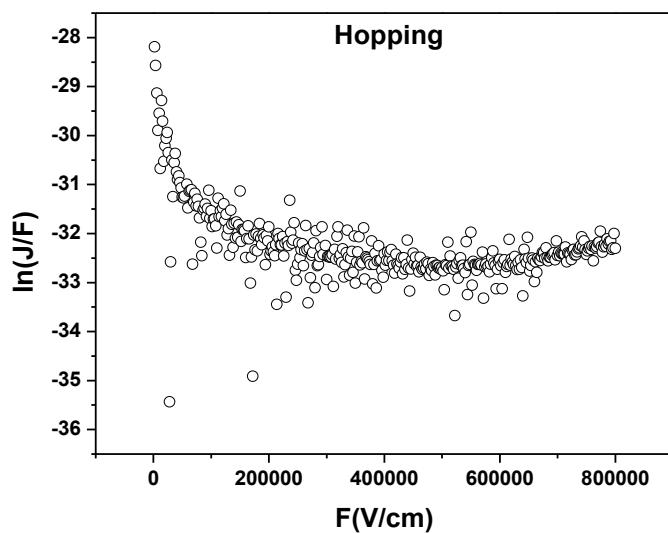
Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υτρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.

· Για τους 330K.



Σχήμα 4.14: Διάγραμμα για τον μηχανισμό Hopping για τους 330K.

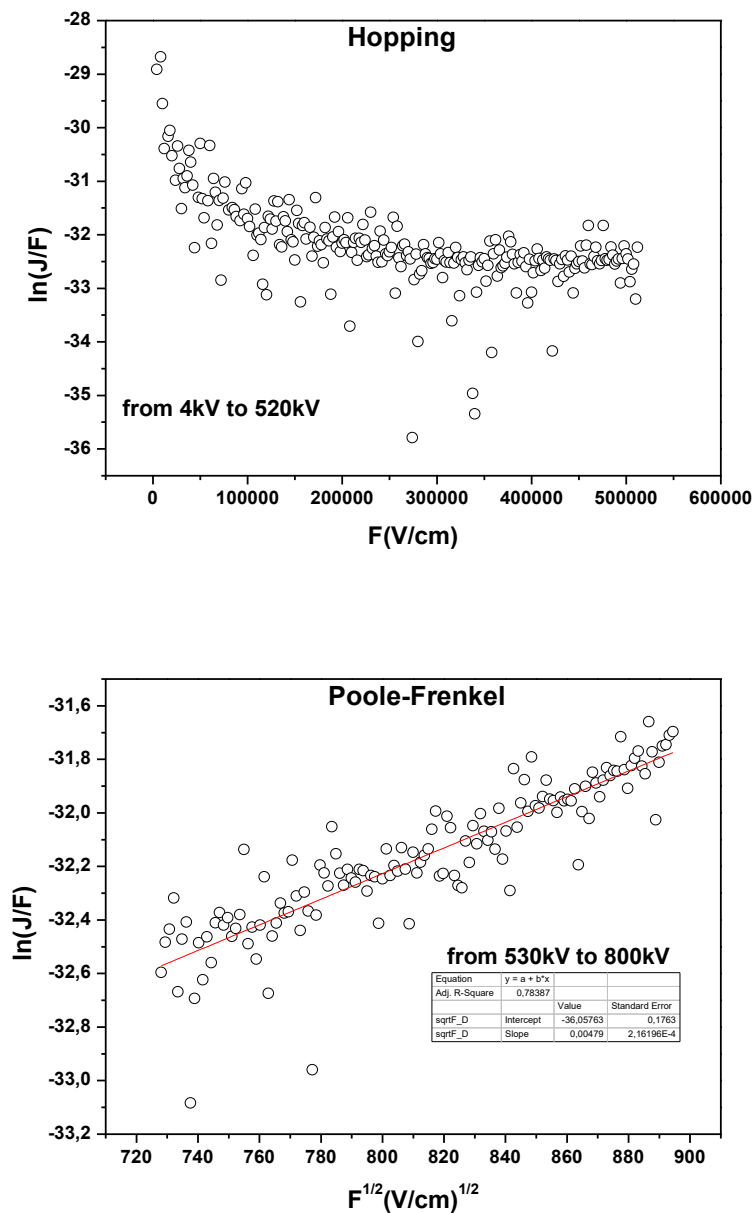
· Για τους 340K.



Σχήμα 4.15: Διάγραμμα για τον μηχανισμό Hopping για τους 340K.

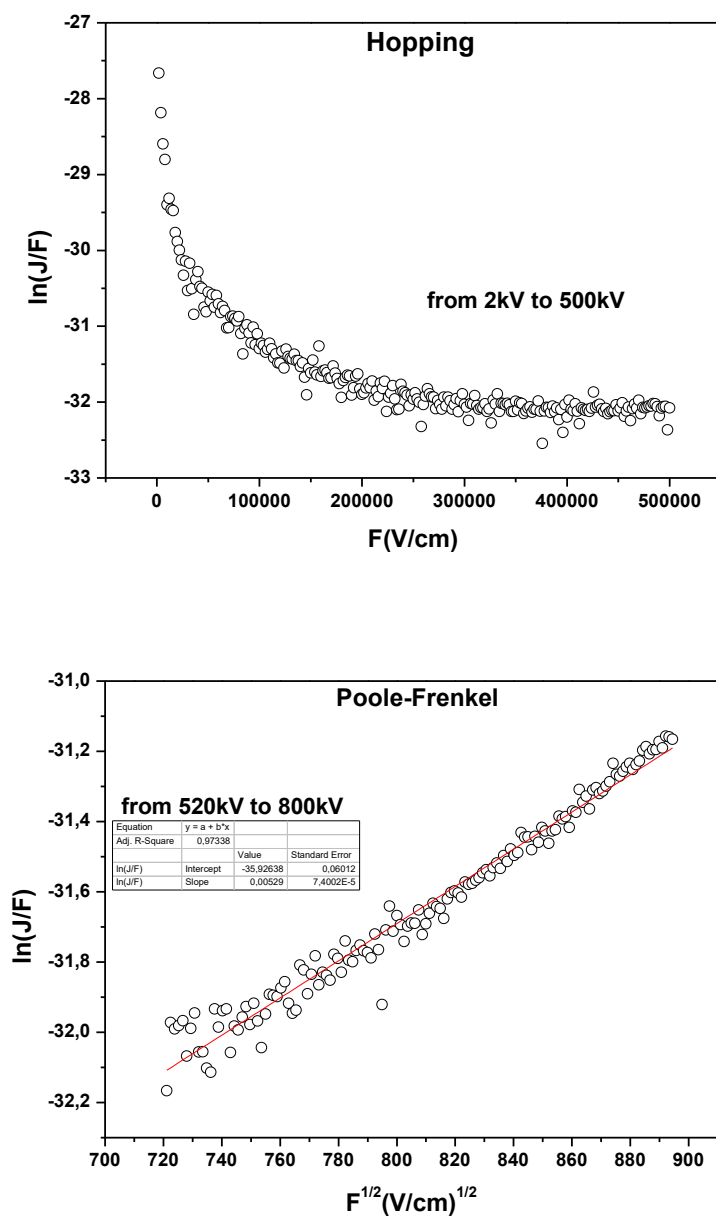
Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.

·Για τους 350K.



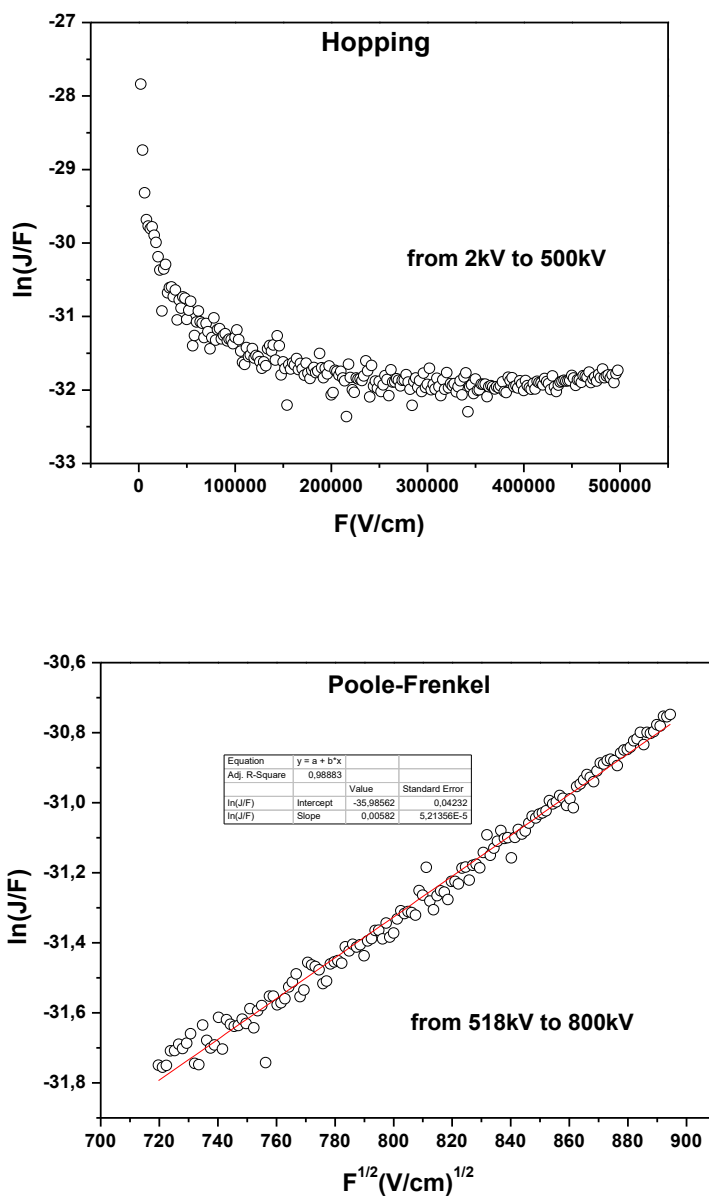
Σχήμα 4.16: Α) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.

·Για τους 360K.



Σχήμα 4.17: Α) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.

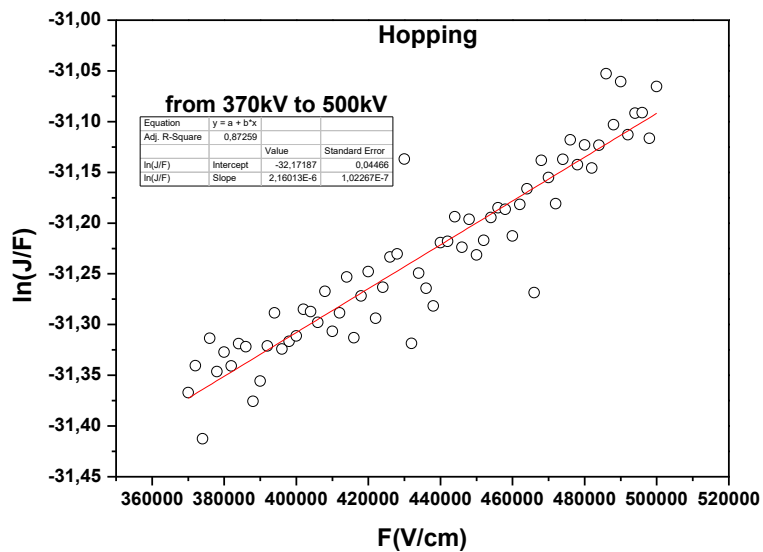
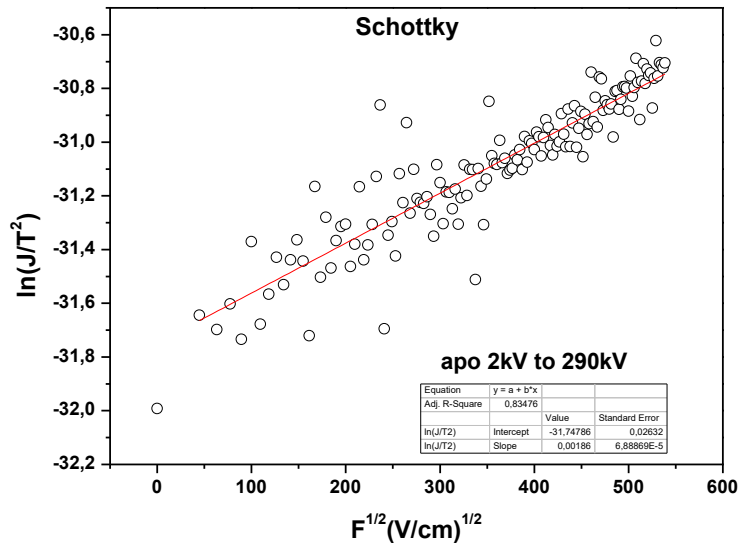
·Για τους 370K.



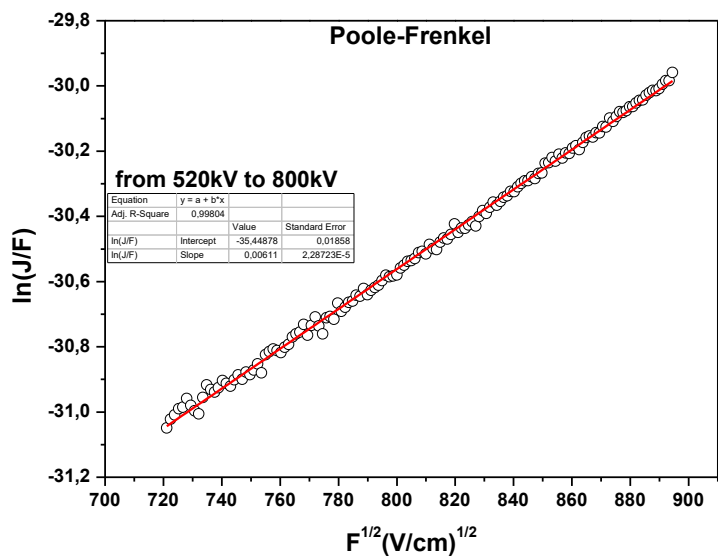
Σχήμα 4.18: Α) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.

Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπτρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.

· Για τους 380K.

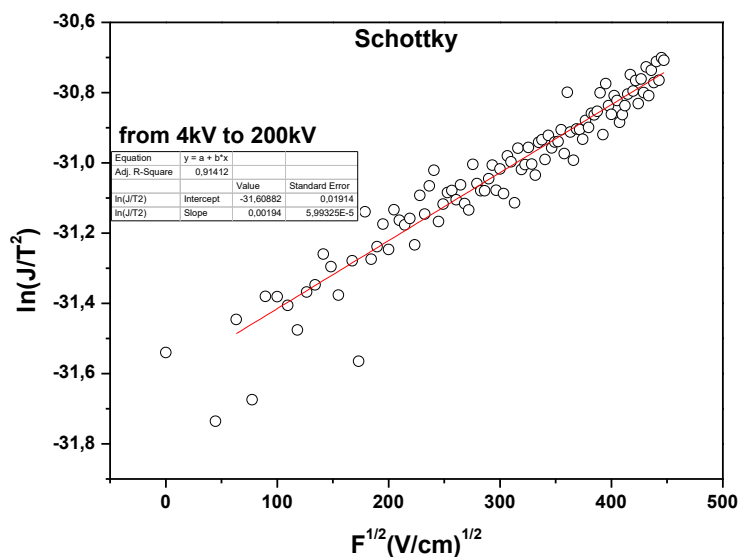


Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.

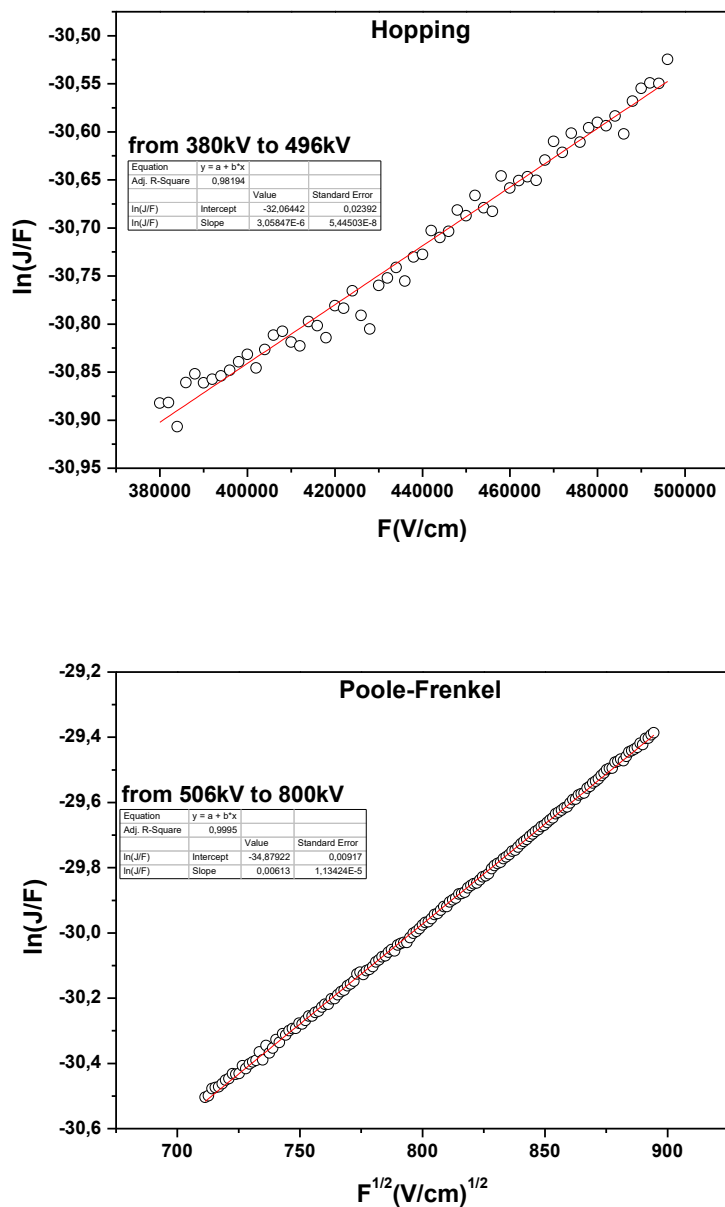


Σχήμα 4.19: Α) Ο μηχανισμός Schottky στο πάνω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Hopping στο ενδιάμεσο διάγραμμα και Γ) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.

· Για τους 390K.



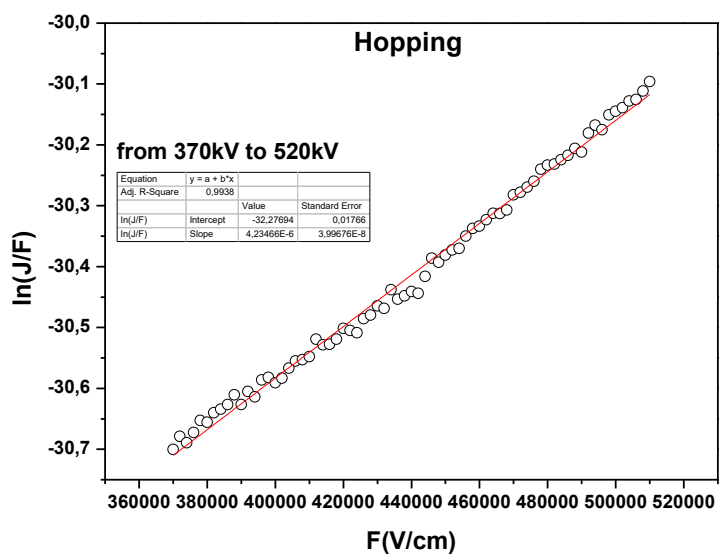
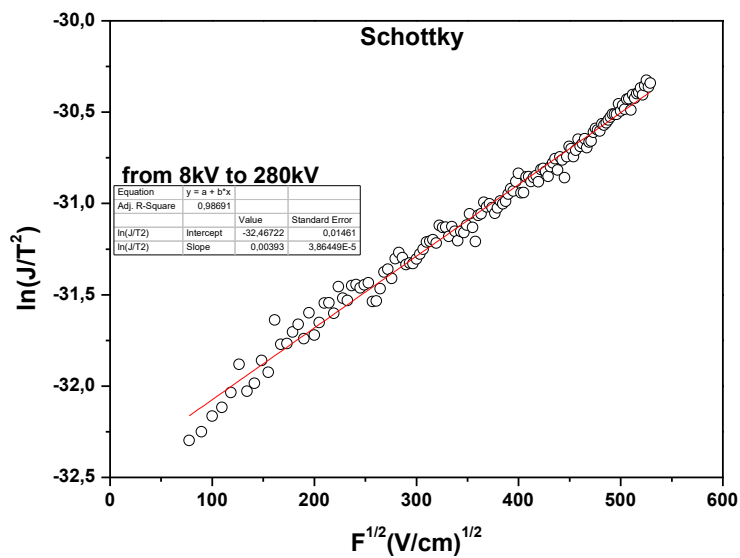
Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπριίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



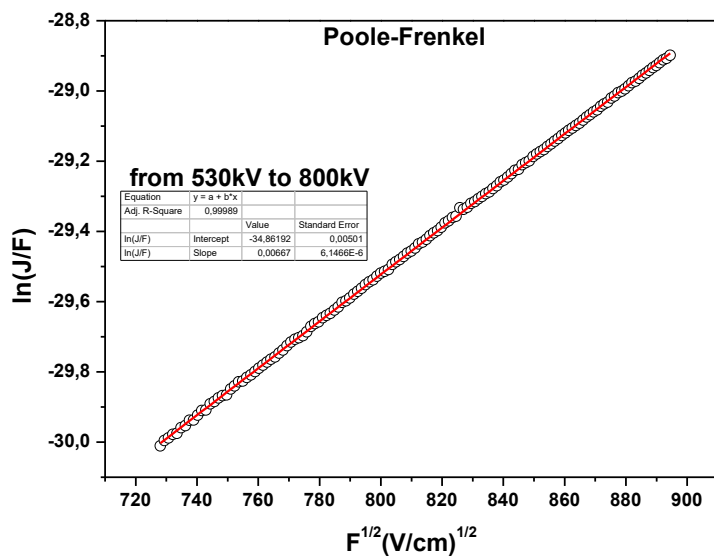
Σχήμα 4.20: Α) Ο μηχανισμός Schottky στο πάνω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Hopping στο ενδιάμεσο διάγραμμα και Γ) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.

Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπτρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.

·Για τους 400K.

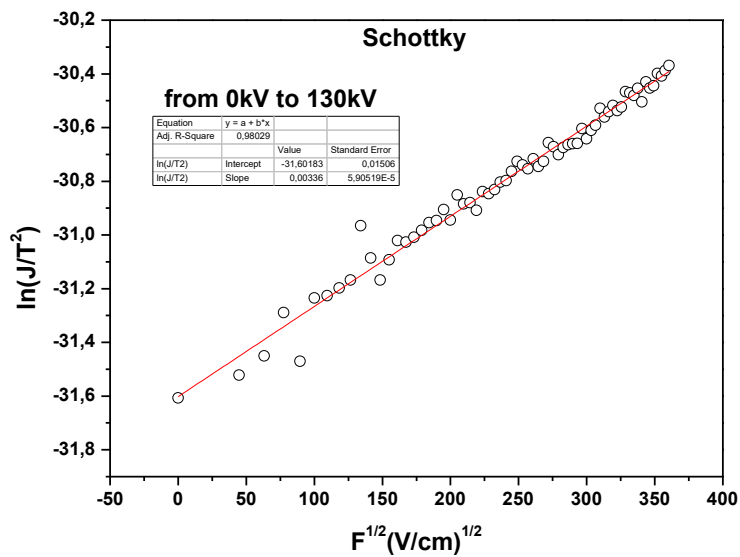


Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) σε διατάξεις MIM.

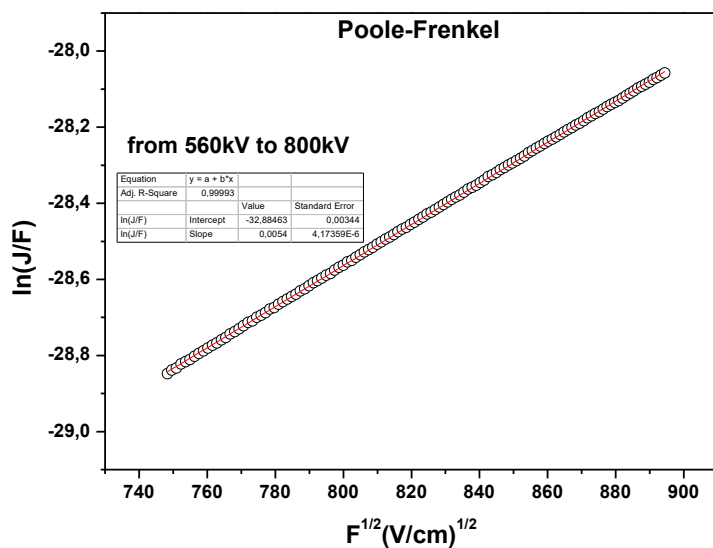
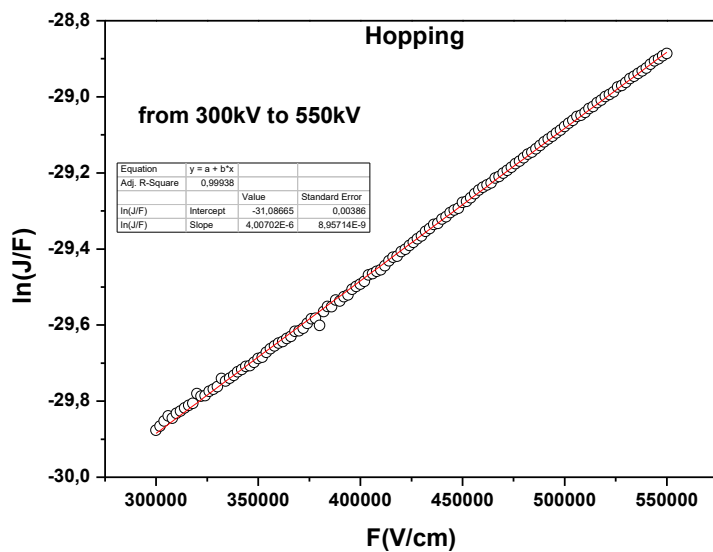


Σχήμα 4.21: Α) Ο μηχανισμός Schottky στο πάνω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Hopping στο ενδιάμεσο διάγραμμα και Γ) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.

· Για τους 410K.



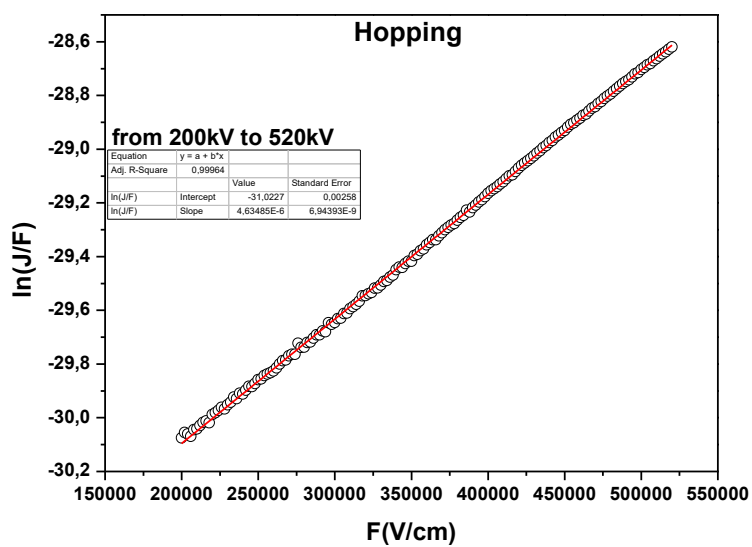
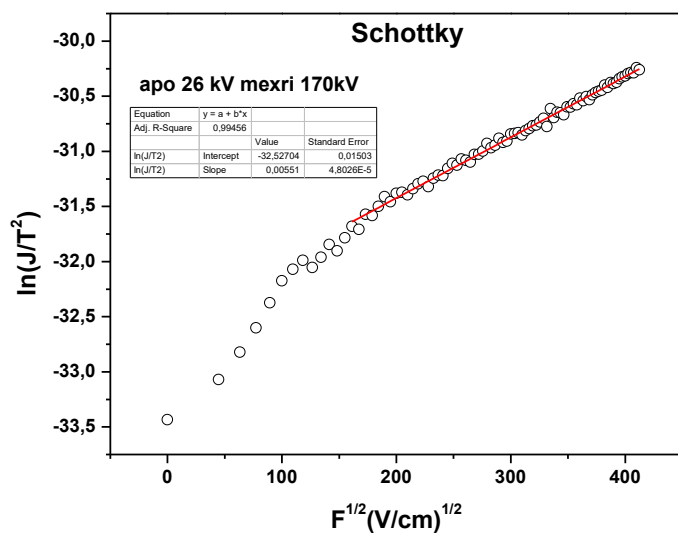
Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



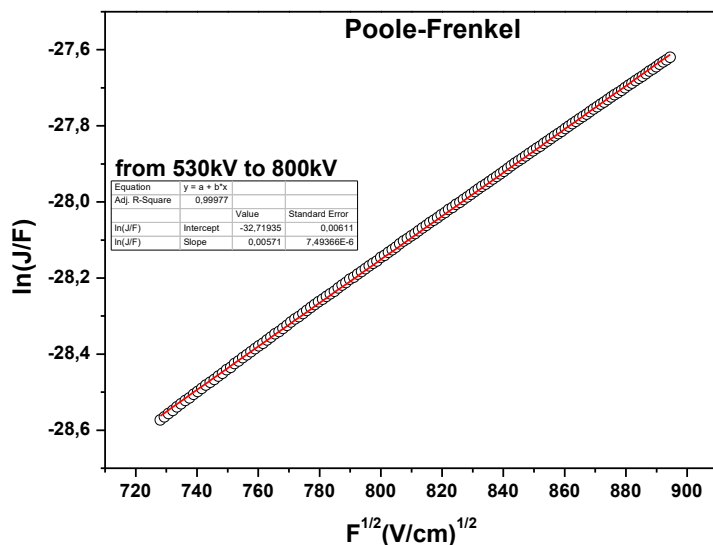
Σχήμα 4.22: Α) Ο μηχανισμός Schottky στο πάνω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Hopping στο ενδιάμεσο διάγραμμα και Γ) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.

Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.

·Για τους 420K.



Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπριίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



Σχήμα 4.23: Α) Ο μηχανισμός Schottky στο πάνω διάγραμμα, Β) ο μηχανισμός Hopping στο ενδιάμεσο διάγραμμα και Γ) ο μηχανισμός Poole-Frenkel στο κάτω διάγραμμα.

Αναλύοντας τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτουν ενδιαφέροντα συμπεράσματα για τους μηχανισμούς αγωγιμότητας που λαμβάνουν χώρα στο Y_2O_3 . Αρχικά, για το εύρος θερμοκρασιών από 300K έως 340K ο μηχανισμός που κυριαρχεί είναι ο μηχανισμός Hopping [34],[39]. Η μορφή που έχουν οι γραφικές παραστάσεις δεν είναι οι χαρακτηριστικές για τον μηχανισμό αυτό, ωστόσο σύμφωνα με την εργασία του L.V.Gonor [2] μπορεί να υπάρξει τέτοιου είδους υπερβολική εξάρτηση για τον μηχανισμό Hopping.

Για το εύρος από 350K έως 370K, παρατηρείται η ύπαρξη δύο μηχανισμών αγωγιμότητας. Ειδικότερα, για πεδία μικρότερα περίπου του 0.5 MV/cm ο μηχανισμός που κυριαρχεί είναι ο μηχανισμός Hopping. Αντίστοιχα, για υψηλότερα πεδία ο βασικός μηχανισμός αγωγιμότητας είναι ο μηχανισμός Poole-Frenkel [33],[35],[36],[37].

Πιο σύνθετα αποτελέσματα εξάγονται για το εύρος θερμοκρασιών 380K έως 420K. Συγκεκριμένα, για τις θερμοκρασίες αυτές σε χαμηλά πεδία γίνεται έντονη η εμφάνιση του μηχανισμού Schottky[40], φαινόμενο το οποίο δεν φαινόταν στις προηγούμενες περιπτώσεις. Συνεπώς, για τις προαναφερθείσες θερμοκρασίες μπορεί να γίνει λόγος για την ύπαρξη τριών μηχανισμών αγωγιμότητας. Πιο αναλυτικά για χαμηλά πεδία έως και 290kV(για την περίπτωση 380K) ο μηχανισμός Schottky φαίνεται να προσφέρει στην συνολική αγωγιμότητα όντας μηχανισμός θερμικά ενεργοποιούμενος. Στη συνέχεια για τα μεσαία πεδία ο μηχανισμός που συνεχίζει να κυριαρχεί είναι ο μηχανισμός Hopping. Τέλος, για υψηλά πεδία παραμένει ο μηχανισμός Poole-Frenkel να καθορίζει την αγωγιμότητα του Y_2O_3 .

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι στις ενδιάμεσες τιμές πεδίου μεταξύ των μηχανισμών αγωγιμότητας που δεν είναι ξεκάθαρος ο κυρίαρχος μηχανισμός μπορεί να γίνει λόγος για μια συνύπαρξη των διαφορετικών αυτών μηχανισμών. Επιπλέον, για το εύρος των θερμοκρασιών από 300K έως 370K δεν ήταν ξεκάθαρη η ύπαρξη του μηχανισμού Schottky για χαμηλά πεδία γι' αυτό δεν έγινε λόγος. Αντίθετα, για τις παραπάνω θερμοκρασίες φαίνεται πιο καθαρά η ύπαρξη του καθώς ο μηχανισμός αυτός είναι θερμικά ενεργοποιούμενος.

Τέλος, θα ήθελα να αναφέρω και την άποψή μου σχετικά με τα συγκεκριμένα αποτελέσματα που εξήχθησαν. Ο τρόπος που εξαγονται τα αποτελέσματα φαντάζει πιο ορθολογικός, με την εννοια της συνέχειας και τη σειράς που εμφανίζονται οι μηχανισμοί. Δηλαδή, πέρασμα του φραγμού δυναμικού (Schottky) → πτώση σε κάποια παγίδα μέσα στο υλικό και κίνηση του μέσα από αυτές (Hopping) → τέλος μετάβαση του ηλεκτρονίου από παγίδα στην ζώνη αγωγιμότητας (Poole-Frenkel).

5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ(TiO_2).

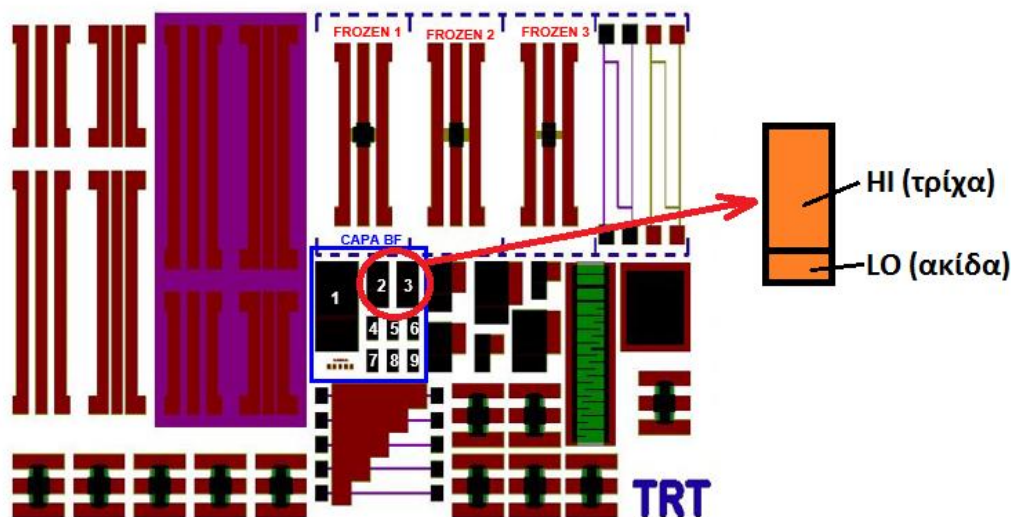
5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αναλυτικά η διαδικασία επεξεργασίας και ανάλυσης των πειραματικών αποτελεσμάτων για το διοξείδιο του Τιτανίου. Αρχικά ,περιγράφονται τα χαρακτηριστικά της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε, και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πάρθηκαν τα πειραματικά δεδομένα.Κατόπιν,εξετάζεται λεπτομερώς η συμπεριφορά του TiO_2 στις διάφορες συνθήκες πόλωσης και θερμοκρασίας και εξάγονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής.Αξίζει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιήθηκε η ίδια πειραματική διάταξη με την περίπτωση του οξειδίου του υτρίου.

5.2 Χαρακτηριστικά Δειγμάτων

Η συγκεκριμένη ομάδα δειγμάτων κατασκευάστηκε στο ινστιτούτο Thales Research and Technology(TRT) στην Γαλλία στο πλαίσιο του ερευνητικού προγράμματος Nanocom.

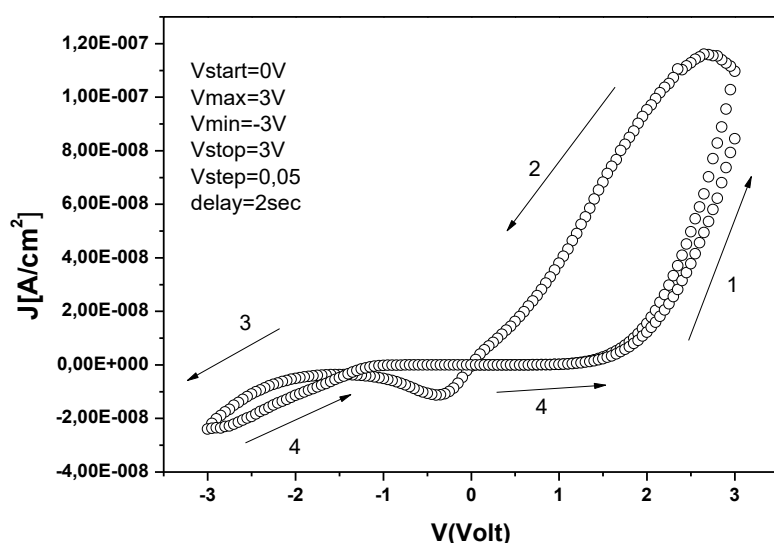
Το σχήμα που ακολουθεί δίνει μια εμπειριστατωμένη εικόνα για την διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.Το πάχος του διοξειδίου του τιτανίου είναι 200nm και τα μέταλλα των επαφών είναι ένα κράμα από Βολφράμιο-Τιτάνιο(TiW).Η γεωμετρία των πυκνωτών που μελετήθηκαν είναι $210*210 \mu m^2$ και αντιστοιχούν στα ορθογώνια της διάταξης που φαίνεται στο σχήμα 5.1 και σημειώνονται με τους αριθμούς 2 και 3 . Επίσης, στο σχήμα σημειώνονται και τα σημεία στα οποία θα γίνουν οι επαφές των ηλεκτροδίων. Η χωρητικότητα του πυκνωτή μετρήθηκε $C_{TiO_2} \approx 48 \text{ pF}$.



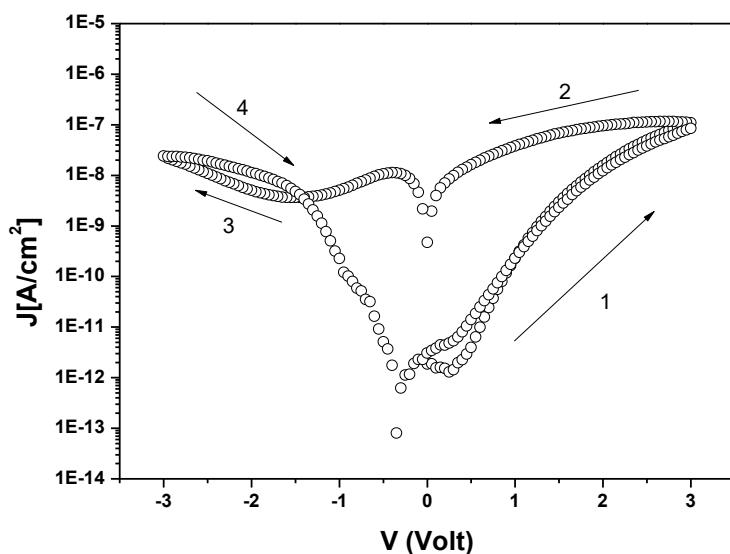
Εικόνα 5.1:Σχηματική αναπαράσταση της υπό μελέτης διάταξης MIM.

5.3 Μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης (I-V)

Για την εξαγωγή των χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος-τάσης οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μορφή βρόγχου υστέρησης. Ειδικότερα, το εύρος του βρόγχου υστέρησης εκτεινόταν από 3V έως και -3V. Οι διαδρομές που ακολουθήθηκαν ήταν $0V \rightarrow +3V \rightarrow -3V \rightarrow +3V$ και αντίστοιχα $0V \rightarrow -3V \rightarrow +3V \rightarrow -3V$. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με αυτόν τον τρόπο, διότι είναι σημαντικό να γνωρίζουμε την συμπεριφορά ενός διηλεκτρικού, και ειδικότερα του διοξειδίου του τιτανίου που παρουσιάζει ορισμένες ιδιαίτερες ιδιότητες, τόσο κατά την εκκίνηση όσο και κατά την μετάβαση του από θετικές σε αρνητικές τάσεις και το αντίστροφο. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα (σχήμα 5.1 και 5.3).

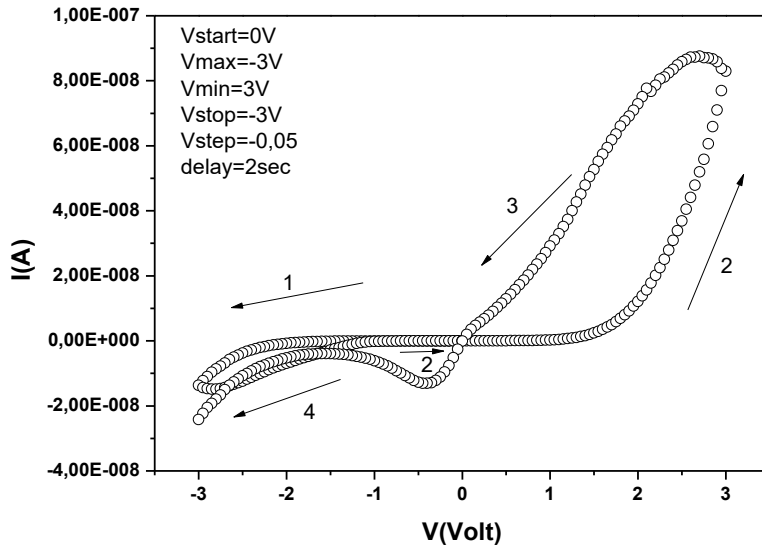


Σχήμα 5.1: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης για θετική πολικότητα.

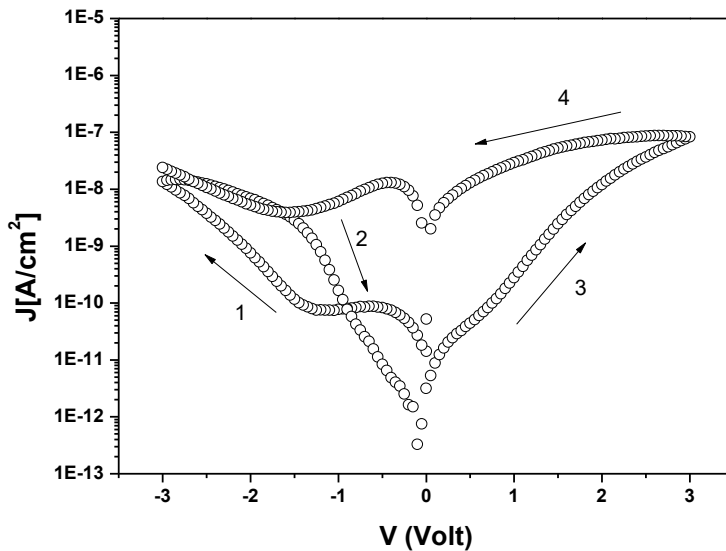


Σχήμα 5.2: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης για θετική πολικότητα με την απόλυτη τιμή του ρεύματος.

Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



Σχήμα 5.3: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης για αρνητική πολικότητα.



Σχήμα 5.4: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης για αρνητική πολικότητα με την απόλυτη τιμή του ρεύματος.

Η ανάλυση των παραπάνω διαγραμμάτων δίνει μια σαφή εικόνα σχετικά με τις ιδιότητες που παρατηρούνται στο TiO_2 ως ένα memristive υλικό. Ειδικότερα, από τις γραφικές παραστάσεις φαίνονται οι περιοχές στις οποίες πραγματοποιείται το set και αντίστοιχα το reset. Για την συγκεκριμένη περίπτωση μπορεί να γίνει λόγος για Bipolar Resistance Switching (BRS), καθώς το set και το reset πραγματοποιούνται σε διαφορετικές πολικότητες [13],[18],[28].

Επίσης, από τις παραπάνω γραφικές γίνεται ξεκάθαρη και η διαφορά που υπάρχει όταν μεταβάλλεται η πολικότητα. Συγκεκριμένα, το φαινόμενο του set-reset για θετικές τάσεις είναι πολύ πιο έντονο όταν κινούμαστε από θετικές σε αρνητικές τάσεις. Αυτό έχει σαν

αποτέλεσμα η ηλεκτρική ενέργεια να είναι μεγαλύτερη στην περιοχή των θετικών τάσεων από ότι στην περιοχή των αρνητικών τάσεων, καθώς το εμβαδόν είναι σαφώς μεγαλύτερο στην περιοχή των θετικών τάσεων.

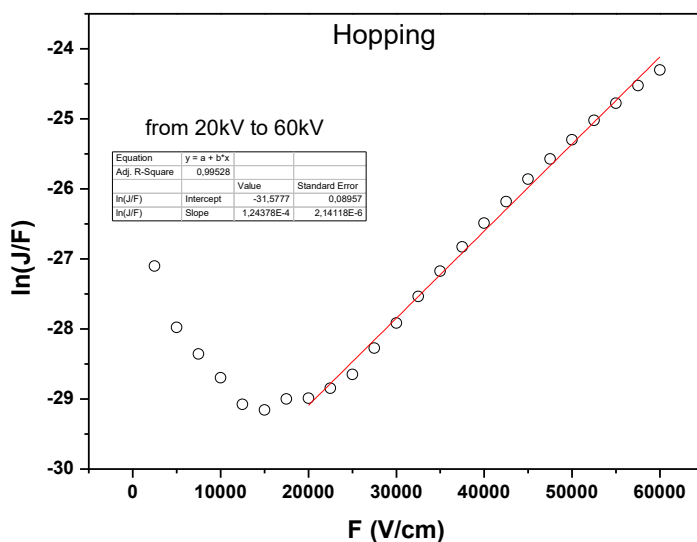
5.4 Μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης συναρτήσει της Θερμοκρασίας

Στην συγκεκριμένη ενότητα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης(I-V) συναρτήσει της θερμοκρασίας για εύρος θερμοκρασιών από 300K έως και 440K, ώστε να μελετηθούν οι μηχανισμοί αγωγιμότητας που εμφανίζονται στο υλικό. Για την όσο γίνεται καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών η εξαγωγή των αποτελεσμάτων περιελάμβανε μόνο τον πρώτο κλάδο δηλαδή για εύρος τάσεων από 0V έως 3V. Ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας ανά μέτρηση είναι 20K.

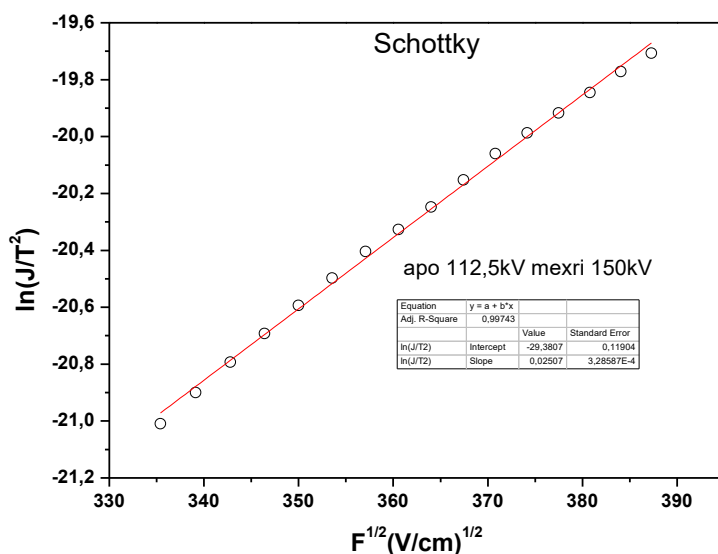
· Για τους 300K

Από την ανάλυση των γραφικών παραστάσεων μπορεί να γίνει λόγος για την ύπαρξη τουλάχιστον δυο μηχανισμών αγωγιμότητας που εμφανίζονται στο υλικό. Αρχικά, για το εύρος πεδίου από 20kV έως 60kV ο μηχανισμός που παρατηρείται είναι ο μηχανισμός Hopping που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα

Ο δεύτερος μηχανισμός που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα ότι εμφανίζεται μεταξύ των πεδίων 112.5kV έως 150kV είναι ο μηχανισμός Schottky.



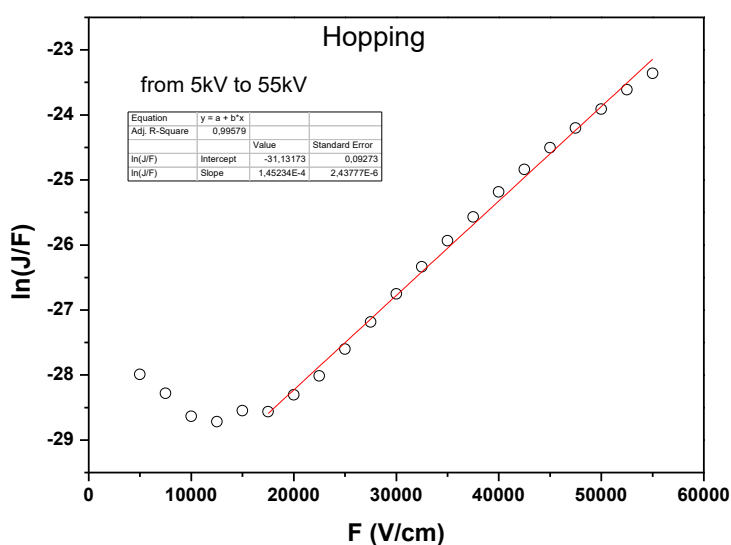
Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



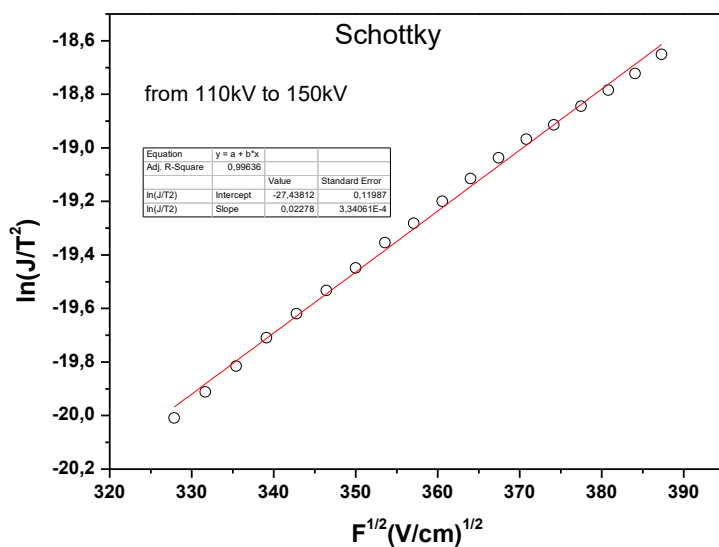
Σχήμα 5.5: A) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , B) Ο μηχανισμός Schottky στο κάτω διάγραμμα.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι στην περιοχή πεδίου μεταξύ των δυο αυτών μηχανισμών δεν είναι βέβαιο ότι προκύπτει και ύπαρξη ενός τρίτου μηχανισμού αγωγιμότητας. Συνεπώς, είναι πιο πιθανό να γίνει λόγος για μια συνύπαρξη αυτών των δυο μηχανισμών στο ενδιάμεσο εύρος πεδίου.

· Για τους 320K.

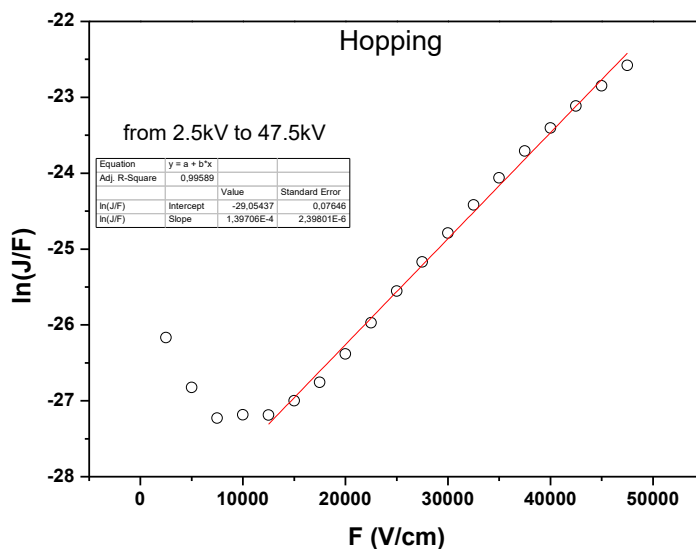


Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.

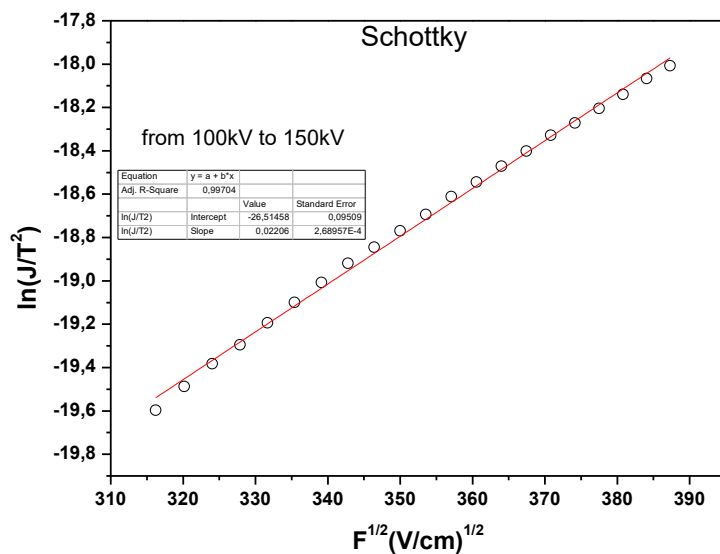


Σχήμα 5.6: Α) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , Β) Ο μηχανισμός Schottky στο κάτω διάγραμμα.

·Για τους 340K

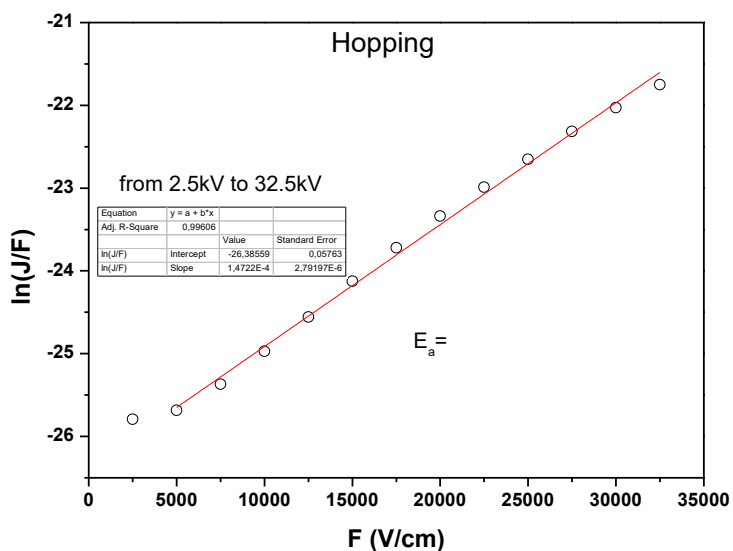


Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.

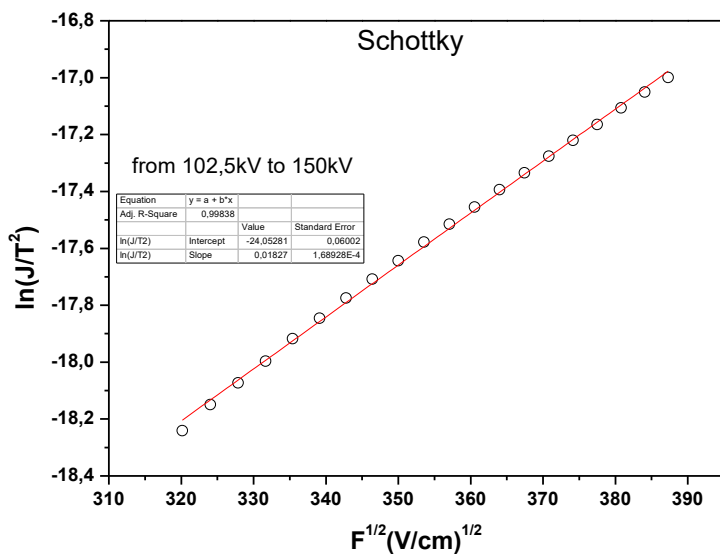


Σχήμα 5.7: Α) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , Β) Ο μηχανισμός Schottky στο κάτω διάγραμμα.

· Για τους 360K

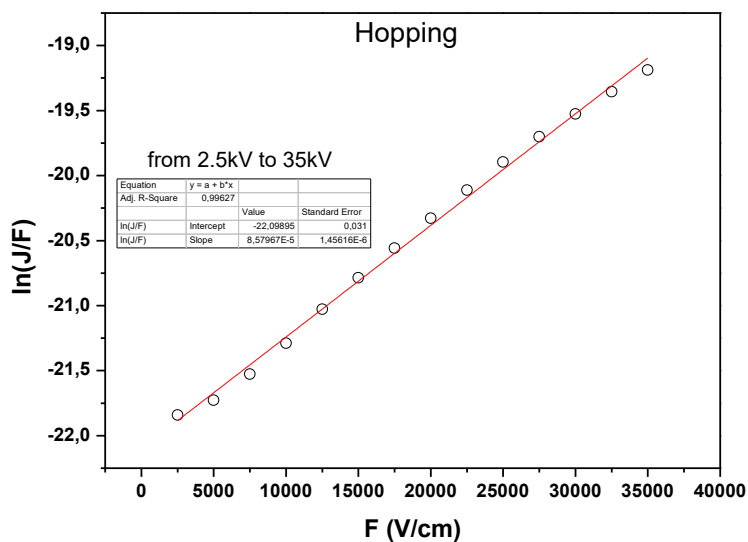


Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.

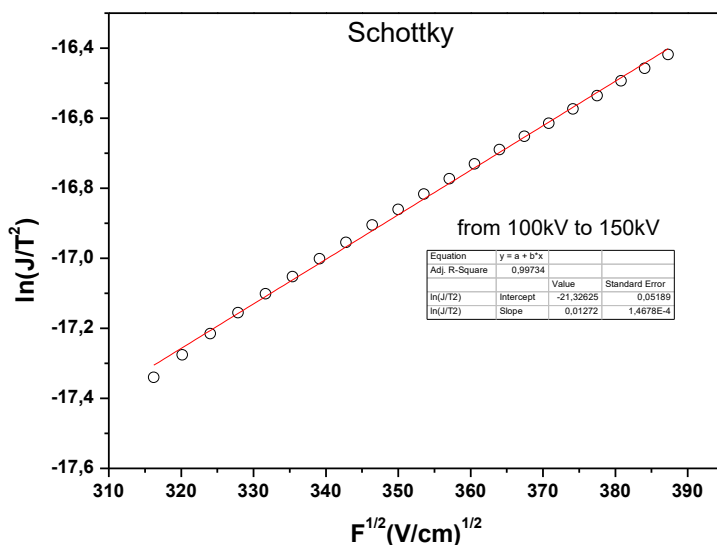


Σχήμα 5.8: Α) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , Β) Ο μηχανισμός Schottky στο κάτω διάγραμμα.

· Για τους 380K



Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπτρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.

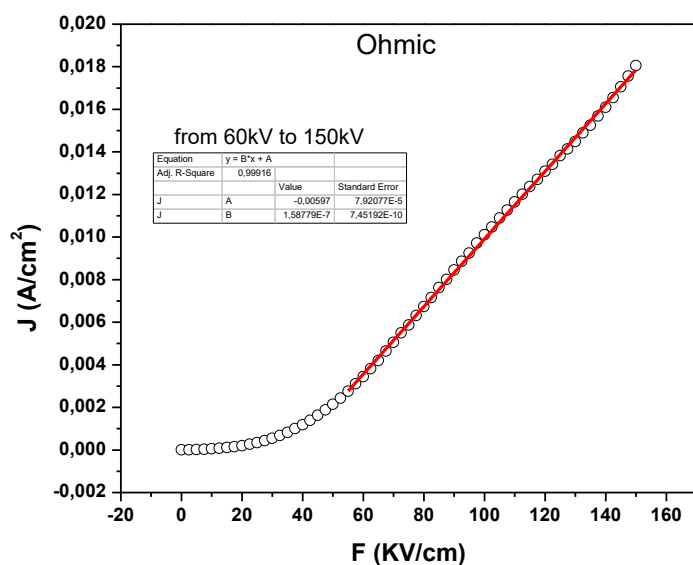
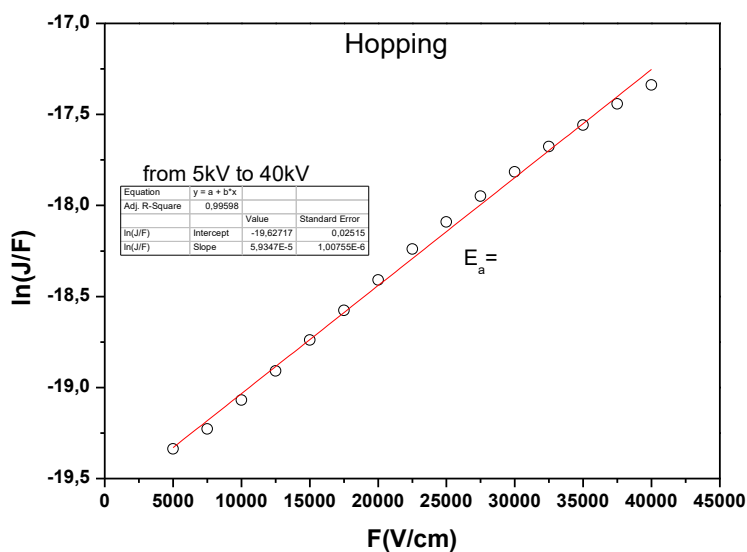


Σχήμα 5.9: A) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , B) Ο μηχανισμός Schottky στο κάτω διάγραμμα.

· Για τους 400K

Στην συγκεκριμένη θερμοκρασία απο την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων μπορεί να γίνει ξεκάθαρα λόγος για την ύπαρξη και σε αυτήν την περίπτωση δύο μηχανισμών αγωγιμότητας. Ωστόσο, σε αυτήν την περίπτωση παρατηρούμε μια αλλαγή του μηχανισμού αγωγιμότητας στα υψηλά πεδία σε σχέση με τις προηγούμενες θερμοκρασίες. Ειδικότερα, για χαμηλές τιμές πεδίου ο μηχανισμός που εμφανίζεται είναι όπως και πριν ο μηχανισμός Hopping. Αντίστοιχα, για υψηλότερα πεδία με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι ο μηχανισμός αγωγιμότητας που κυριαρχεί είναι ο ωμικός μηχανισμός, σε σχέση με τις προηγούμενες θερμοκρασίες που κυριαρχούσε η μηχανισμός Schottky. Για την ενδιάμεση περιοχή δεν είναι εμφανής η ύπαρξη ενός τρίτου μηχανισμού αγωγιμότητας συνεπώς, μπορεί να γίνει λόγος για συνύπαρξη μεταξύ των δυο προαναφερθέντων μηχανισμών.

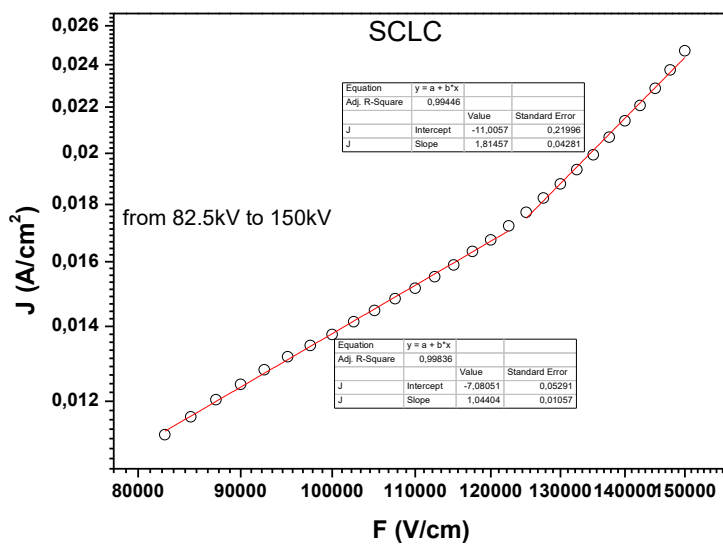
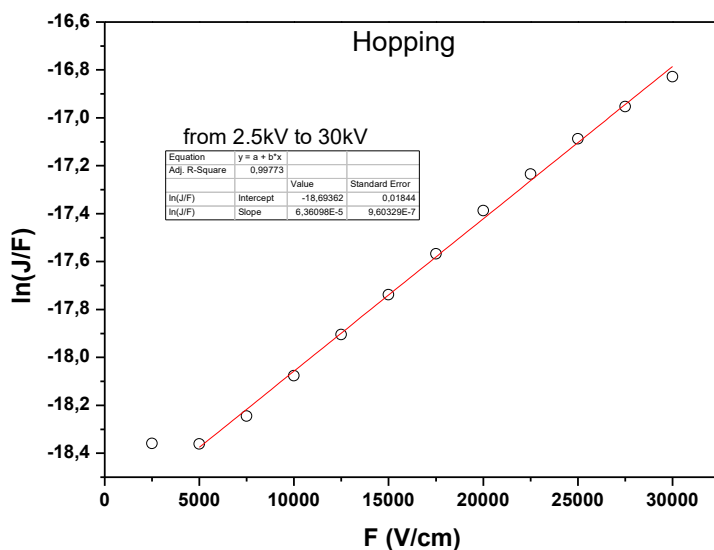
Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας(Y_2O_3/TiO_2) σε διατάξεις MIM.



Σχήμα 5.10: Α) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , Β) Ο μηχανισμός Ohm στο κάτω διάγραμμα.

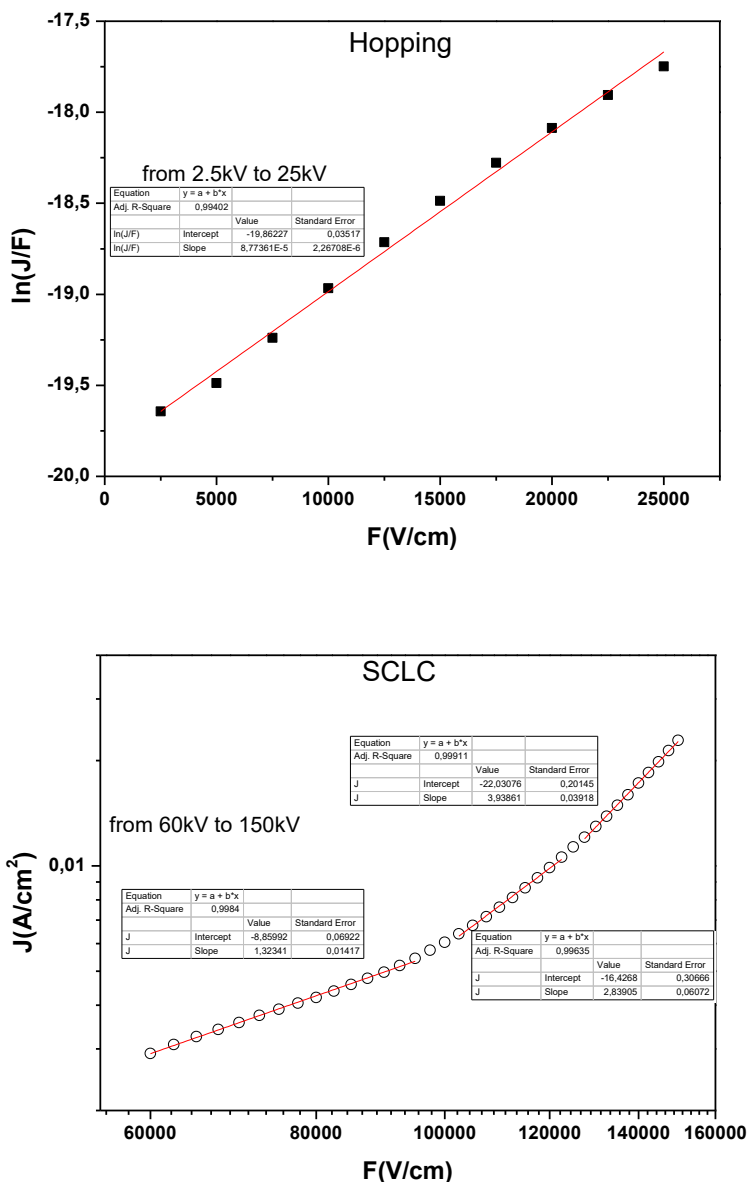
Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός του Οξειδίου του Υπρίου(Y_2O_3), του Οξειδίου του Τιτανίου(TiO_2) και της Διεπιφάνειας($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) σε διατάξεις MIM.

· Για τους 420K



Σχήμα 5.11: Α) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , Β) Ο μηχανισμός SCLC στο κάτω διάγραμμα.

·Για τους 440K



Σχήμα 5.12: Α) Ο μηχανισμός Hopping στο πάνω διάγραμμα , Β) Ο μηχανισμός SCLC στο κάτω διάγραμμα.

Αναλύοντας τα παραπάνω διαγράμματα αξίζει να γίνουν ορισμένες παρατηρήσεις σχετικά με τα αποτελέσματα. Για το εύρος θερμοκρασιών από 300K έως και 380K δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή ως προς τους μηχανισμούς αγωγιμότητας. Τόσο ο μηχανισμός Hopping[12],[20],[21],[25] για χαμηλά πεδία όσο και ο μηχανισμός Schottky [17] για υψηλά πεδία φαίνεται ότι κυριαρχούν για αυτές τις θερμοκρασίες. Ένα σημείο που αξίζει να σημειωθεί για το εύρος των θερμοκρασιών αυτών είναι το γεγονός ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μια μείωση της περιοχής που εμφανίζεται ο μηχανισμός Hopping ενώ παράλληλα αυξάνεται η περιοχή που εμφανίζεται ο μηχανισμός Schottky.

Ενδιαφέροντα συμπεράσματα προκύπτουν και για το εύρος θερμοκρασιών από 400K έως και 440K. Αρχικά, για χαμηλά πεδία και σε αυτές τις θερμοκρασίες κυριαρχεί ο μηχανισμός Hopping ο οποίος όπως και πριν, φαίνεται ότι το εύρος του εξασθενεί αυξάνοντας την θερμοκρασία. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον ωστόσο παρουσιάζει η συμπεριφορά του υλικού στα υψηλά πεδία στις θερμοκρασίες αυτές, καθώς φαίνεται ξεκαθαρα η αλλαγή του κυριάρχου μηχανισμού αγωγιμότητας από Schottky σταδιακά σε SCLC[13],[18],[19],[24][26-27]. Ξεκινώντας για τους 400K παρατηρείται η εμφάνιση της ωμικής περιοχής. Εν συνεχεία για τους 420K γίνεται εμφανής και η δεύτερη περιοχή του μηχανισμού SCLC και εν τέλει στους 440K παρατηρείται όλο το εύρος των περιοχών του SCLC. Σε κάθε περίπτωση η ύπαρξη του μηχανισμού Schottky δεν μπορεί να απορριφθεί στα υψηλά πεδία, ωστόσο δεν φαίνεται να κυριαρχεί σε σύγκριση με τον προαναφερθέν μηχανισμό αγωγιμότητας.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ηλεκτρική συμπεριφορά υμενίων του οξειδίου του υπτρίου και του διοξειδίου του τιτανίου σε δομές MIM, κάτω από διάφορες συνθήκες πόλωσης και θερμοκρασίας. Τα βασικότερα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας συνοψίζονται στη συνέχεια.

- Η μεταβολή της χρονικής καθυστέρησης (measurement delay) μεταξύ της κάθε μέτρησης προέκυψε ότι επηρεάζει την συνολική τιμή της πυκνότητας ρεύματος στο Y_2O_3 , η οποία μειώνεται αυξάνοντας τον χρόνο. Επίσης, η δεξιόστροφη φορά του βρόγχου υστέρησης επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι το συγκεκριμένο διηλεκτρικό παρουσιάζει μια κλασσική συμπεριφορά, όπως αυτή του πλέον διαδεδομένου SiO_2 .
- Για την διαδικασία της φόρτισης του υμενίου (CCT) παρατηρήθηκε τόσο για θετικές τάσεις όσο και για αρνητικές, ότι η αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και του ρεύματος διαρροής, αλλά και αύξηση του χρόνου αποκατάστασης. Αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν και για την διαδικασία της εκφόρτισης (DCT). Επιπλέον, η αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης οδηγεί σε αύξηση του καθαρού φορτίου που παραμένει στον όγκο του υμενίου.
- Ο κυριάρχος μηχανισμός αγωγιμότητας για θερμοκρασίες 300K έως 340K προέκυψε ότι είναι ο μηχανισμός Hopping, ο οποίος χαρακτηρίζεται από μια υπερβολική σχέση. Για το εύρος θερμοκρασιών από 350K έως 370K για χαμηλά πεδία έως και 0.5MV/cm κυριαρχεί ο μηχανισμός Hopping, ενώ για υψηλότερα πεδία την αγωγιμότητα την καθορίζει ο μηχανισμός Poole-Frenkel. Τέλος, για τις θερμοκρασίες από 380K έως 420K για χαμηλά πεδία εμφανίζεται ο μηχανισμός Schottky ως θερμικά ενεργοποιούμενος μηχανισμός. Για τα μεσαία πεδία ο μηχανισμός Hopping με την γνωστή γραμμική του σχέση κυριαρχεί, ενώ για τα υψηλά πεδία ο μηχανισμός Poole-Frenkel καθορίζει την αγωγιμότητα.
- Η ανάλυση των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης για το TiO_2 δίνει μια ξεκάθαρη εικόνα σχετικά με το φαινόμενο του Switching Resistance. Στην συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρείται η διπολική εναλλαγή (BRS), καθώς το set και το reset γίνεται σε διαφορετικές πολικότητες. Επίσης, το φαινόμενο του set και reset είναι αρκετά πιο έντονο στις θετικές τάσεις από ότι στις αρνητικές, με αποτέλεσμα η ηλεκτρική ενέργεια στον θετικό κλάδο να είναι μεγαλύτερη, το οποίο και γίνεται αντιληπτό από το εμβαδόν που περικλείει η κάθε μια περιοχή.
- Οι κυριάρχοι μηχανισμοί αγωγιμότητας για θερμοκρασίες από 300K έως 380K περιορίζονται σε δύο βασικούς. Για χαμηλά πεδία κυριαρχεί ο μηχανισμός Hopping, ενώ για υψηλά πεδία ο μηχανισμός Schottky. Διαφορετική συμπεριφορά παρατηρείται στο εύρος από 400K έως 440K. Η ωμική περιοχή εμφανίζεται για 400K και επεκτείνεται στην δεύτερη περιοχή του μηχανισμού SCLC για 420K και ολοκληρώνεται η πλήρη εμφάνιση του συγκεκριμένου μηχανισμού για θερμοκρασία 440K.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Time delay	Χρονική καθυστέρηση
Relaxation time	Χρόνος Αποκατάστασης
Switching Resistance	Εναλλαγή Αντίστασης
Reset process	Διαδικασία Επαναφοράς
Set process	Διαδικασία Ρύθμισης
bulk	όγκος
laser	λείζερ
shift	μετακίνηση
sesquioxides	σεσκιοξείδια
filament	νήμα

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

MIM	Metal-Insulator-Metal
Z.A.	Ζώνη Αγωγιμότητας
CCT	Charge Current Transient
DCT	Discharge Current Transient
LRS	Low Resistance State
HRS	High Resistance State
RS	Resistance Switching
RAM	Random Access Memory
CMOS	Complementary metal-oxide-semiconductor
MTOS	Metal-Thick Oxide-Semiconductor
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor field-effect transistor
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor
DSSC	Dye Sensitized Solar Cells
F-N	Fowler-Nordheim
SCLC	Space-Charge-Limited-Conduction
WKB	Wentzel-Kramers-Brillouin

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] ΣΟΦΙΑ Φ.ΠΟΤΑΜΙΑΝΟΥ, « Ανάπτυξη υπολογιστικού μοντέλου για την μελέτη της μεταβατικής αγωγιμότητας διηλεκτρικών (σε διάταξη MIM) υπό την επίδραση συνεχούς εξωτερικής τάσης», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 1994.
- [2] L.V.Govor, I.A.Bashmakov, K.Boehme and J.Parisi, "Electrical field dependence of hopping in self-organized carbon networks", J.Appl.Phy.91, 739, 2002.
- [3] K.C Kao, Dielectric Phenomena in Solids, Chapter 2 , Elsevier Academic Press, 2004
- [4] F.C. Chiu, "Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films"
- [5] R.Ramprasad, "Phenomenological theory to model leakage currents in metal-insulator-metal capacitor systems", phys.stat.sol.(b) 239, No.1, pp 59-70, 2003.
- [6] Μ.Θεοδοωροπούλου, «ΜΕΛΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΠΥΡΥΤΙΟΥ», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2006,
- [7] Μ.Κουτσουρέλη, «Μελέτη και Βελτιστοποίηση των Ηλεκτρικών Ιδιοτήτων Λεπτών Μονωτικών Υμενίων που Χρησιμοποιούνται σε Μικρο-Ηλεκτρο-Μηχανικά Συστήματα (MEMS) », Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φυσικής, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2014,
- [8] Π.Κλώνος, «ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΑΛΛΑΓΕΣ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΑ ΣΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικής, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2009.
- [9] Γ.Κοντός, «Φαινόμενα ηλεκτρικής χαλάρωσης σε σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης-κεραμικού TiO_2 », Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2008.
- [10] Μ.Μποτζακάκη, «Ανάπτυξη & Χαρακτηρισμός Οξειδίων Υψηλής Διηλεκτρικής Σταθεράς σε Διατάξεις MOS p-Ge», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2015
- [11] M.Tokurakawa, K.Takaichi, A.Shirakawa, K.Ueda, H.Yagi, T.Yanagitani and A.A.Kaminskii, "Diode-pumped 188 fs mode-locked Yb 3+; Y2O3 ceramic laser", Applied Physics Letters 90, 071101, 2007.
- [12] S.G.Park, «RESISTANCE SWITCHING MECHANISM IN TiO_2 », Doctoral Thesis, Stanford University, May 2011.
- [13] K.M.Kim, B.J.Choi, M.H.Lee, G.H.Kim, S.J.Song, J.Y.Seok, J.H.Yoon, S.Han, C.S.Hwang, "A detailed understanding of the electronic bipolar resistance switching behavior Pt/ TiO_2 /Pt structure". IOP Publishing, Nanotechnology 22, 8pp, 2011.
- [14] B.Mohammad, M.A.Jaoyde, V.Kumar, D.M.A.Homouz, H.A.Nahla, M.Al-Qutaryi and N.Christoforou, "State of the art of metal oxide memristor devices" Nanotechnology Reviews, January 2015.
- [15] A.Prakash, D.Jana and S.Maikap, "TaO_x-based resistive switching memories: prospective and challenges", Nanoscale Research Letters, 2013.
- [16] William D.Callister, Jr, " Materials Science and Engineering, An Introduction", Department of Metallurgical Engineering, The University of Utah, Seventh Edition.
- [17] S.Chakraborty, M.K. Bera, S.Bhattacharya, C.K. Maiti, "Current conduction in TiO_2 gate dielectrics", Microelectronic Engineering 81 (2005) 188-193.
- [18] Hu Young Jeong, Jeong Yong Lee, Min-Ki Ryu and Sung-Yool Choi, " Bipolar resistive switching in amorphous titanium oxide thin films", Phys. Status Solidi RRL 4, No. 1-2, 28-30 (2010).
- [19] Albert Juma, Hona Oja Acik, Avro Mere, Malle Krunks, " Dielectric relaxation and conduction mechanisms in sprayed TiO_2 thin films as a function of the annealing temperature", Appl. Phys. A (2016) 122:359.
- [20] Hieu H.Pham and Lin-Wang Wang, " Oxygen Vacancy and Hole Conduction in Amorphous TiO_2 ", Physical Chemistry Chemical Physics, 2014.
- [21] N.Aaron Deskins and Michel Dupuis, "Electron transport via polaron hopping in bulk TiO_2 : A density function theory characterization", Physical Review B 75, 195212 (2007).
- [22] Doo Seok Jeong, "Resistive switching in Pt/ TiO_2 /Pt", 2008.
- [23] Seval Aksoy, Yasemin Caglar, " Structural transformations of TiO_2 films with deposition and electrical properties of nanostructure n- TiO_2 /p-Si heterojunction diode", Journal of Alloys and Compounds 613 (2014) 330-337.
- [24] A.Bengi, U.Aydemir, S.Antindal, Y.Ozen, S Ozcelilk, " A comparative study on the electrical characteristics of Au/n-Si structures with anatase and rutile phase TiO_2 interfacial insulator layer", Journal Alloys Compounds 505 (2010) 628-633.

- [25] A.YILDIZ, S.B. LİSESİVDİN, M.KASAP, D.MARDARE, “High temperature variable-range hopping conductivity in undoped TiO_2 thin film”, OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS-RAPID COMMUNICATIONS Vol.1, No, October 2007, p.531-533.
- [26] Marius D.Stamate, “On the dielectrics properties of dc magnetron TiO_2 thin films”, Applied Surface Science 218 (2003) 317-322.
- [27] Marius D.Stamate, “ On the non-linear characteristics of dc magnetron sputtered TiO_2 thin films”, Applied Surface Science 205 (2003) 353-357.
- [28] Kim Ngoc Pham, Van Dung Hoang, Cao Vihn Tran and Bach Thang Phan, “ TiO_2 thin film based transparent flexible resistive switching random access memory”, Adv.Nat.Sci.: Nanosci.Nanotechnol. 7 (2016) 015017 (3pp).
- [29] Αριστείδης Α.Χρονόπουλος, «Επίδραση υγρασίας σε Νανοδιηλεκτρικά Υλικά Εφαρμογή: Διοξείδιο του Τιτανίου», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2008.
- [30] Κ.Α. Κουτσοκώστας, « Διηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μιγμάτων Διοξειδίου του Τιτανίου και του Τριοξειδίου του Σαμαρίου», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2006. [apo katw gia ittrio](#)
- [31] V.Ioannou-Sougleridis, G.Vellianitis and A.Dimoulas, “Electrical properties of Y_2O_3 high-k gate dielectric on Si(001) postmetallization annealing”, Journal of Applied Physics 93,3982 (2003).
- [32] T.S.KALKUR, R.KWOR AND A.PAZ.DE ARAUJO, “YTTRIUM OXIDE BASED METAL-INSULATOR-SEMICONDUCTOR STRUCTURES ON SILICON”, Thin Solid Films, 170 (1989) 185-189.
- [33] E.Riemann and L.Young, “ Conduction, Permittivity, internal photoemission, and structure of electron-beam-evaporated yttrium oxide films”, Journal of Applied Physics 44, 1044 (1973).
- [34] F.Jollet, C.Noguera, N.Thormat, M.Gautier and J.P.Duraud, “ Electronic structure of yttrium oxide”, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 42 NUMBER 12, 1990.
- [35] R.N.SHARMA, S.T.LAKSHMIKUMAR AND A.C.RASTOGI, “ ELECTRICAL BEHAVIOUR OF ELECTRON-BEAM-EVAPORATED YTTRIUM OXIDE THIN FILMS ON SILICON”, Thin Solid Films, 199(1991) 1-8.
- [36] C.H.Ling, J.Bhaskaran nad W.K.Choi, “ Characterization of rf-sputtered yttrium oxide films”, Vacuum, volume 43, numbers 5-7, pages 753 to 755, 1992.
- [37] A.C.Rastogi and R.N.Sharma, “ Structural and electrical characteristics of metal insulator semiconductor diodes based on Y_2O_3 dielectric thin films on silicon”, Journal of Applied Physics 71, 5041(1992).
- [38] E.K. Evagelou, C.Wierner, M.Fanciulli, M.Sethu and W.Cranton, “ Electrical and structural characteristics oxide films deposited by rf-magnetron sputtering on-Si”, Journal of Applied Physics 94, 318 (2003).
- [39] V.H.Mudavakkat, M. Noor-A-Alam, K.Kamala Bharathi, S. AlFaify, A.Dissanayake, A.Kayani, C.V. Ramana, “ Structure and AC conductivity of nanocrystalline Yttrium oxide thin films”, Thin Solid Films 519 (2011), 7949-7950.
- [40] D.BASAK and S.K.SEN, “ Electrical Conduction in Aluminum/Yttrium Oxide/Aluminium Sandwich Structure”, phys.stat.sol (a) 142, K37, (1994).
- [41] “MODELING OF CV CHARACTERISTICS OF HIGH-k MIM CAPACITORS” Chapter 6
- [42] GARRET R.HYDE, “ Dielectric Properties of Sintered Yttrium Oxide”, Journal of the American Ceramic Society, VOL.54 NO.11, November 1971.