



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός διατάξεων MOS με
μεταλλικούς νανοκρυστάλλους**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ελευθερία Χ. Κατσιούλα

Επιβλέπων : Δημήτρης Μ. Τσαμάκης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός διατάξεων MOS με
μεταλλικούς νανοκρυστάλλους**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ελευθερία Χ. Κατσιούλα

Επιβλέπων : Δημήτρης Μ. Τσαμάκης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή την-12-11

.....

.....

.....

Δ. Τσαμάκης

Ι. Ξανθάκης

Δ. Τσουκαλάς

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2011

.....

Ελευθερία Χ. Κατσιούλα

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π

Copyright © Ελευθερία Χ. Κατσιούλα, 2011

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εγκατάσταση συστήματος εξάχνωσης υψηλού κενού ($\sim 10^{-8}$ mbar) ώστε να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή δομών MOS με νανοκρυστάλλους. Οι δομές αυτές χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο τα τελευταία χρόνια στην κατασκευή μη πτητικών μνημών. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη αξιοπιστία τους που προκύπτει από το γεγονός ότι σε περίπτωση που δημιουργηθεί κάποιος αγώγιμος δρόμος μέσα στο λεπτό οξείδιο λόγω παρουσίας κάποιας ατέλειας, τότε δεν εκφορτίζεται όλο το “στρώμα” συγκράτησης φορτίων αλλά μόνο μερικοί νανοκρυσταλλοί ή μερικά σημειακά κέντρα τα οποία βρίσκονται κοντά στον αγώγιμο δρόμο. Αυτό προσφέρει ταυτόχρονα μεγαλύτερους χρόνους διατήρησης του φορτίου. Στη συνέχεια περιγράφονται τα δομικά μέρη του θαλάμου εξάχνωσης, το βασικότερο κομμάτι του οποίου είναι ο εξάχνωτής ηλεκτρονικής δέσμης (electron beam evaporator). Ο εξάχνωτής περιλαμβάνει τέσσερα κανόνια ηλεκτρονίων (e-guns), προσφέροντας τη δυνατότητα συνεξάχνωσης (co-evaporation) έως και τεσσάρων υλικών. Η πειραματική διαδικασία λαμβάνει χώρα σε συνθήκες πολύ υψηλού κενού (high vacuum) εξασφαλίζοντας την ελάχιστη δυνατή επιμόλυνση προς το δείγμα που πρόκειται να κατασκευαστεί. Ακολουθως γίνεται ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy-AFM) και την τεχνική της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης με αγώγιμη ακίδα (conductive Atomic Force Microscopy, c-AFM). Παρουσιάζονται επίσης, οι μετρήσεις χωρητικότητας-τάσης (C-V) και διαγωγιμότητας-τάσης σε υψηλές συχνότητες ($f=1$ MHz) ώστε να διαπιστωθεί το αν μπορούν οι παρασκευασθείσες δομές να χρησιμοποιηθούν ως στοιχεία μνήμης.

Λέξεις κλειδιά : MOS, νανοκρυσταλλοί, μη πτητικές μνήμες (non volatile memories), μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), μικροσκοπία ατομικής δύναμης με αγώγιμη ακίδα (c-AFM), μετρήσεις χωρητικότητας- τάσης (C-V) και διαγωγιμότητας- τάσης (G-V).

ABSTRACT

The purpose of this diploma thesis is the installation of a high vacuum (10^{-8} mbar) deposition chamber in order to fabricate MOS devices containing embedded nanocrystals. These devices are increasingly used at non volatile memory technology due to their reliability which originates from the fact that the presence of defects inside the oxide layer would not discharge all of the nanocrystals; instead they would only affect nanocrystals which are close to the defects. This fact results in higher charge retention times. The consisting parts of the vacuum chamber are also described. The fundamental part of the deposition chamber is the electron beam evaporator which consists of four electron-guns, that can be used for co-evaporation. The experimental procedure is carried out under high vacuum conditions assuring low contamination of the fabricated sample. Next, Atomic Force Microscopy (AFM) and conductive Atomic Force Microscopy (c-AFM) were used to characterize the structure of the produced samples. Moreover, high frequency ($f=1$ MHz) capacitance-voltage (C-V) and conductance-voltage (G-V) measurements were carried out in order to determine whereas the fabricated structures could be used as memory cells.

Key words : MOS, nanocrystals, non volatile memories, AFM, c-AFM, C-V measurements, G-V measurements

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ηλεκτρονικών Υλικών και Νανοηλεκτρονικών Διατάξεων της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Η/Υ του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Ε.Μ.Π. Δημήτρη Τσαμάκη.

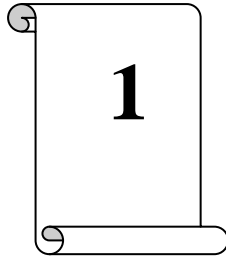
Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσοι βοήθησαν να πραγματοποιηθεί αυτή η εργασία, ξεκινώντας από τον επιβλέποντα Καθηγητή Δημήτρη Τσαμάκη. Τον ευχαριστώ θερμά για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα αλλά και για την ουσιαστική και αμέριστη υποστήριξη που μου παρείχε. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή Χρήστο Σαργέντη για την άψογη συνεργασία μας, την ανεκτίμητη βοήθεια, τη συνεχή καθοδήγηση που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια της πειραματικής και συγγραφικής διαδικασίας και την ουσιαστική συμβολή του στη διαμόρφωση αυτής της εργασίας. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια Διδάκτορα Μαρία Σταματάκη για την πολύτιμη επιστημονική βοήθεια και συνεργασία. Επίσης, ευχαριστώ τον τεχνικό υπεύθυνο του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικών Υλικών και Νανοηλεκτρονικών Διατάξεων της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, Κώστα Κονιδάρη, για τη βοήθεια στην αντιμετώπιση τεχνικών δυσκολιών κατά την πειραματική διαδικασία. Οφείλω, τέλος να ευχαριστήσω τον υποψήφιο Διδάκτορα της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Ε.Μ.Π. Emanuele Verrelli, για την ανάπτυξη των υμενίων HfO_2 .

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περίληψη.....	5
Abstract.....	6
Ευχαριστίες.....	7
Πίνακας Περιεχομένων.....	8
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	11
Κεφάλαιο 1 ^ο Δομές MOS.....	12
1.1 Εισαγωγή.....	12
1.2 Ιδανικός Πυκνωτής MOS.....	13
1.3 Κατάσταση μηδενικής πόλωσης ($V=0$).....	14
1.4 Κατάσταση πόλωσης ($V\neq 0$).....	15
1.5 Οι χαρακτηριστικές $C(V)$ καμπύλες ιδανικού πυκνωτή MOS.....	18
1.6 Πραγματικός Πυκνωτής MOS.....	24
1.7 Είδη φορτίων.....	25
Κεφάλαιο 2 ^ο Δομές MOS με νανοκρυστάλλους.....	30
2.1 Εισαγωγή.....	30
2.2 Είδη διατάξεων μνήμης.....	32
2.3 Διατάξεις μνήμης με νανοκρυστάλλους.....	35
2.4 Βασικοί μηχανισμοί έγχυσης ηλεκτρικού φορτίου.....	37
2.5 Μηχανισμοί φόρτισης νανοσωματιδίων.....	43
Κεφάλαιο 3 ^ο Μέθοδοι ανάπτυξης λεπτών υμενίων και νανοκρυστάλλων....	49
3.1 Εισαγωγή.....	49
3.2 Ιοντική εμφύτευση (ion implantation).....	49
3.3 Χημική εναπόθεση από ατμό (CVD).....	50
3.4 Φυσική εναπόθεση από ατμό (PVD).....	54
3.5 Χαρακτηριστικά μεγέθη της εξάχνωσης.....	61
3.5.1 Ρυθμός εξάχνωσης.....	61
3.5.2 Γεωμετρία της εναπόθεσης.....	62
3.6 Περιγραφή του μηχανισμού ανάπτυξης των νανοκρυστάλλων.....	63
Κεφάλαιο 4 ^ο Τεχνικές μορφολογικού χαρακτηρισμού νανοδομών.....	67
4.1 Εισαγωγή.....	67
4.2 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM)....	67

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	73
Κεφάλαιο 5 ^ο Παρασκευή των δομών.....	74
5.1 Σύστημα εξάχνωσης.....	74
5.1.1 Επισκόπηση του συστήματος εξάχνωσης υψηλού κενού.....	74
5.1.2 Εγκατάσταση της κεφαλής αισθητήρα (sensor head).....	76
5.1.3 SQM-160 Deposition Rate/Thickness Monitor.....	77
5.1.4 Εξαχνωτής ηλεκτρονικής δέσμης (electron beam evaporator).....	78
5.1.5 Συστήματα άντλησης αέρος από το σύστημα.....	81
5.2 Ρύθμιση των παραμέτρων εξάχνωσης.....	85
5.3 Προσδιορισμός πάχους εξαχνώμενου υλικού.....	87
5.3.1 Πιεζοηλεκτρισμός.....	87
5.3.2 Αρχή λειτουργίας thickness monitor.....	87
5.4 Πειραματική ανάπτυξη των δομών.....	89
Κεφάλαιο 6 ^ο Χαρακτηρισμός των δομών.....	92
6.1 Εισαγωγή.....	92
6.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των δομών.....	92
6.3 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δομών.....	99
Κεφάλαιο 7 ^ο Συμπεράσματα-Προοπτικές.....	107

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

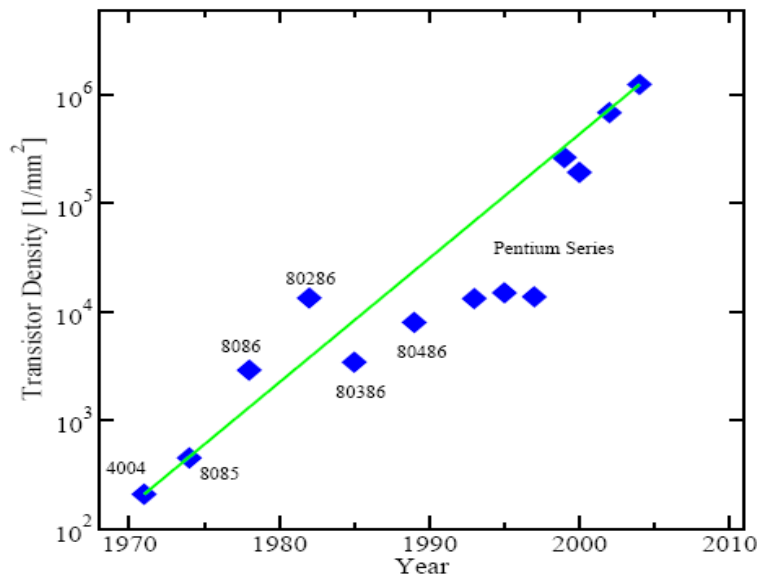


Δομές MOS

1.1 Εισαγωγή

Μια από τις σημαντικότερες διατάξεις που βρίσκει εφαρμογή στην τεχνολογία των ημιαγωγικών κυκλωμάτων είναι η δομή MIS (Metal-Insulator-Semiconductor). Όταν στο ενδιάμεσο στρώμα του μονωτή (Insulator) χρησιμοποιείται οξείδιο (συνήθως SiO_2), η διάταξη καλείται **δίοδος** ή **πυκνωτής MOS**, με οπλισμούς το μέταλλο και τον ημιαγωγό και με διηλεκτρικό το οξείδιο. Η δομή MIS προτάθηκε για πρώτη φορά το 1959 από τους Moll [1], Pfann και Garrett [2] ενώ τα χαρακτηριστικά της αναλύθηκαν στη συνέχεια από τους Frankl [3] και Lindner [4].

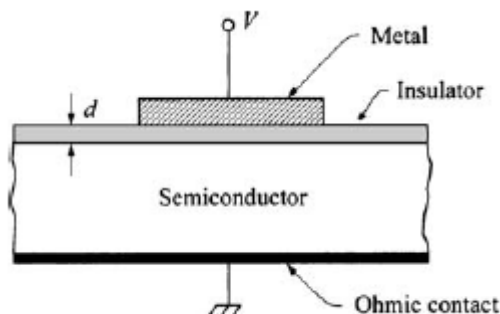
Τα πλεονεκτήματα στα οποία οφείλεται η διαδεδομένη χρήση των MOS είναι η συνεχής σμίκρυνση των διαστάσεων καθώς και η βελτιστοποίηση των συνθηκών παρασκευής και σχεδιασμού των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Η συνεχής ανάπτυξη και βελτιστοποίηση των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων αντικατοπτρίζεται με το νόμο του Moore (1979) σύμφωνα με τον οποίο, το κόστος που απαιτείται για το σχεδιασμό τους αυξάνεται με ανάλογο ρυθμό με την πολυπλοκότητά τους. Επιπλέον, σύμφωνα με το νόμο του Moore, ο αριθμός των transistors ανά chip μιας μονάδας CPU διπλασιάζεται κάθε 18 μήνες (ή κάθε 2 χρόνια), όπως φαίνεται και στο σχήμα 1 [5].



Σχήμα 1.1 : Νόμος του Moore

1.2 Ιδανικός πυκνωτής MOS

Η δομή ενός ιδανικού πυκνωτή MOS απεικονίζεται στο σχήμα 1.1. Ως ημιαγωγός χρησιμοποιείται κυρίως το πυρίτιο (Si) εξαιτίας των καλών ηλεκτρικών ιδιοτήτων του και λόγω του σταθερού οξειδίου (SiO₂) που σχηματίζει. Στο πάνω μέρος του διηλεκτρικού χρησιμοποιείται μεταλλική επαφή αλουμινίου (Al). Η μεταλλική αυτή επαφή της διάταξης ονομάζεται πύλη (gate). Στην κάτω επιφάνεια του ημιαγωγού υπάρχει επίσης, ωμική επαφή Al κατάλληλη για της εφαρμογή εξωτερικής πόλωσης. Ο ημιαγωγός ανάλογα με την εμφύτευση που έχει (φορείς πλειονότητας) μπορεί να είναι p-τύπου όπου έχει περίσσεια οπών ή n-τύπου όπου έχει περίσσεια ηλεκτρονίων.



Σχήμα 1.2 Πυκνωτής MOS

όπου,

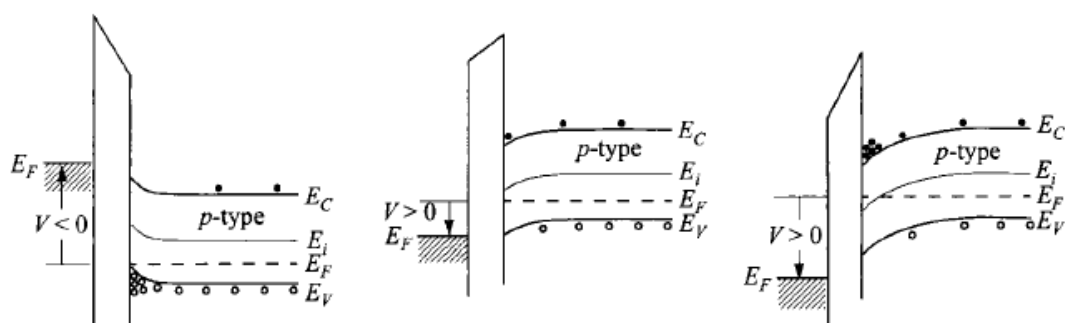
χ : είναι η ηλεκτρονική συγγένεια (affinity) του ημιαγωγού, η οποία ορίζεται ως η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στη στάθμη κενού και τη ζώνη αγωγιμότητας

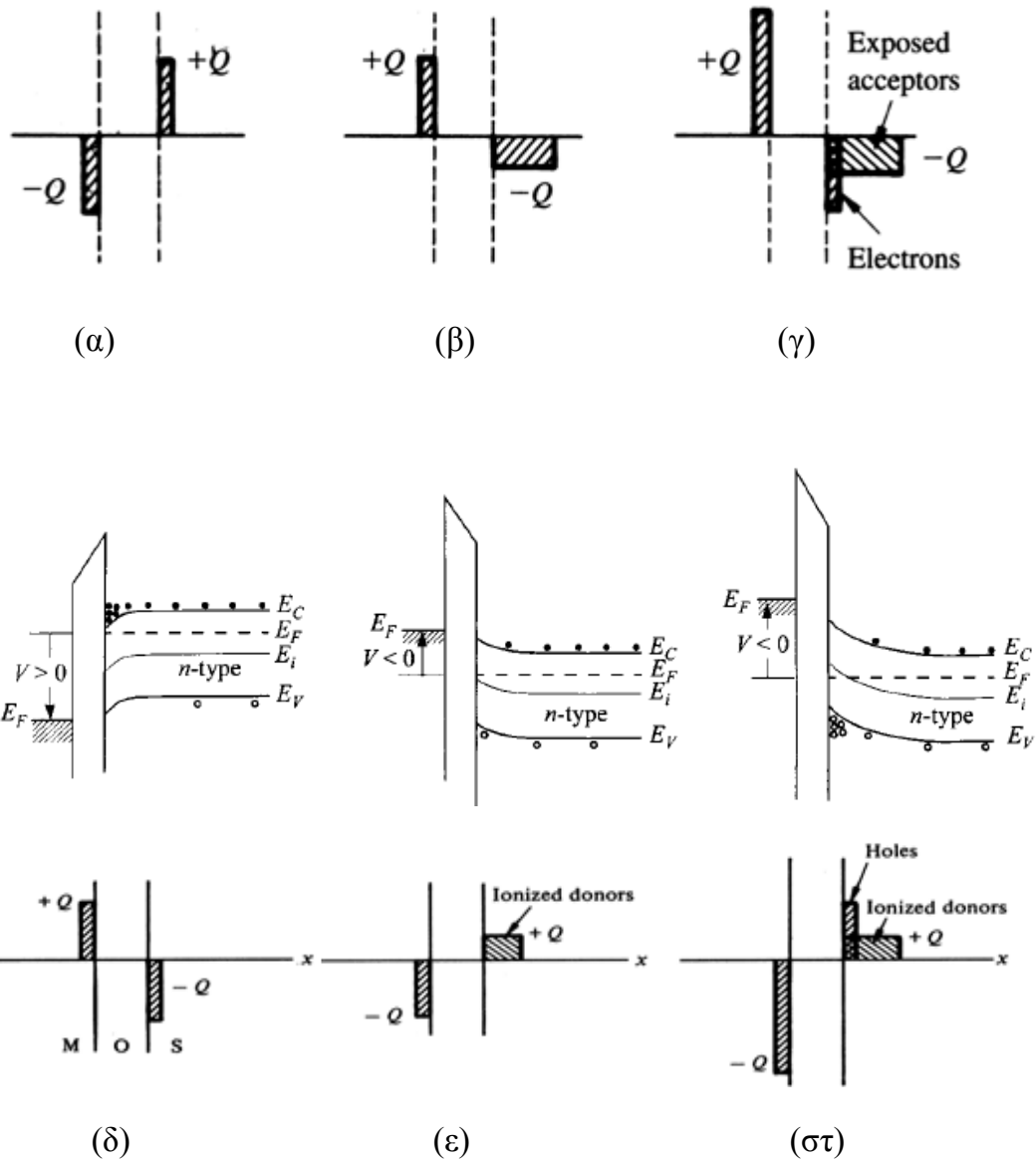
$q\psi_B$: είναι η ενεργειακή διαφορά της στάθμης Fermi του ενδογενούς ημιαγωγού από το επίπεδο Fermi του p-ημιαγωγού δηλαδή $E_i - E_F$. Η στάθμη Fermi για τον ενδογενή ημιαγωγό βρίσκεται στο μέσον του ενεργειακού διακένου και ισούται με $E_g/2$.

Επομένως, στην κατάσταση μηδενικής πόλωσης ($V_G=0$) για την ιδανική δίοδο MOS οι ενεργειακές ζώνες είναι επίπεδες και ισχύει η συνθήκη επίπεδης ζώνης (flat band).

1.4 Κατάσταση πόλωσης ($V \neq 0$)

Εαν εφαρμόσουμε στη δίοδο MOS συνεχή τάση V τότε στην επιφάνεια του μονωτή που είναι σε επαφή με τον ημιαγωγό αναπτύσσονται επαγωγικά φορτία του ίδιου προσήμου με την εξωτερική πόλωση. Τα φορτία αυτά έλκουν ή απωθούν τους ελεύθερους φορείς του ημιαγωγού στην περιοχή της διεπιφάνειας με αποτέλεσμα την τροποποίηση της επιφανειακής συγκέντρωσης των φορέων. Στην περίπτωση αυτή η εικόνα των επιπέδων ζωνών του ημιαγωγού αλλάζει σημαντικά καθώς αυτές κάμπτονται στην περιοχή της διεπιφάνειας Si-SiO₂. Η μορφή των ενεργειακών ζωνών στην περιοχή αυτή εξαρτάται από το πρόσημο και το μέγεθος της εφαρμοζόμενης πόλωσης καθώς και από τον τύπο του ημιαγωγού (σχήμα 1.4).





Σχήμα 1.4 Διαγράμματα ενεργειακών καταστάσεων και κατανομή φορτίου για υπόστρωμα p-τύπου και n-τύπου στην (α), (δ) : κατάσταση συσσώρευσης, (β), (ε): κατάσταση απογύμνωσης και (γ), (στ) : κατάσταση αντιστροφής.

α) $V < 0$: Κατάσταση συσσώρευσης (accumulation)

Όταν εφαρμόζεται αρνητική τάση πόλωσης στην πύλη πυκνωτή MOS, οι ενεργειακές ζώνες στη διεπιφάνεια Si-SiO₂ κάμπτονται προς τα κάτω. Για έναν πυκνωτή p-MOS, οπές (φορείς πλειονότητας) συσσωρεύονται στην επιφάνεια του ημιαγωγού και η δομή βρίσκεται σε κατάσταση συσσώρευσης (accumulation), ενώ η στάθμη Fermi E_F του ημιαγωγού πλησιάζει το άκρο της ζώνης σθένους E_V . Αντίστοιχα, για έναν πυκνωτή n-MOS, συσσώρευση επιτυγχάνεται για $V > 0$. Για έναν ιδανικό πυκνωτή MOS δεν έχουμε ροή ρεύματος ($dE_F/dx=0$), επομένως η ενέργεια Fermi παραμένει επίπεδη εντός του ημιαγωγού.

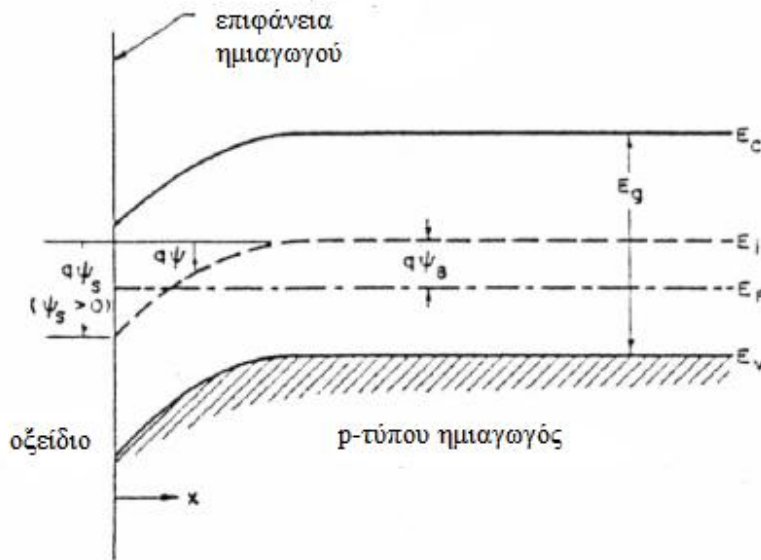
β) $V > 0$: Κατάσταση απογύμνωσης (depletion)

Στην περίπτωση αυτή οι ενεργειακές ζώνες στην περιοχή της διεπιφάνειας Si-SiO₂ κάμπτονται προς πάνω. Για έναν πυκνωτή p-MOS ισχύουν τα εξής: η στάθμη Fermi E_F πλησιάζει το μέσο E_i του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Στην περιοχή της επιφάνειας του Si και σε βάθος X_d το οποίο εξαρτάται από την τιμή ανάστροφης πόλωσης, οι προσμίξεις αποδεκτών ιονίζονται (φορτίζονται δηλαδή αρνητικά) με αποτέλεσμα, οι φορείς πλειονότητας (οπές) να απωθούνται προς το εσωτερικό του ημιαγωγού. Προκύπτει λοιπόν μια περιοχή εύρους X_d κοντά στη διεπιφάνεια Si-SiO₂ η οποία είναι φορτισμένη αρνητικά, λόγω των ιονισμένων προσμίξεων, και καλείται **περιοχή απογύμνωσης** (ή περιοχή απόθησης φορέων), λόγω έλλειψης οπών. Όπως θα δούμε σε επόμενη παράγραφο, η χωρητικότητα της περιοχής αυτής συνεισφέρει στη συνολική χωρητικότητα της διάταξης MOS. Αντίστοιχα, για έναν n-MOS πυκνωτή, η κατάσταση απογύμνωσης επιτυγχάνεται για $V < 0$ [7].

γ) $V \gg 0$: Κατάσταση αντιστροφής (inversion)

Όταν εφαρμόζεται ακόμα μεγαλύτερη θετική τάση στην πύλη, η κάμψη των ζωνών είναι αρκετά μεγάλη ώστε η E_F τέμνει και πηγαίνει πάνω από το ενδογενές επίπεδο Fermi E_i κοντά στην περιοχή της διεπιφάνειας. Επιπλέον, αυξάνεται και το φορτίο $-Q$ ($-qN_A X_d$), αφού το πεδίο γίνεται ισχυρότερο και διεισδύει ακόμα περισσότερο μέσα στον ημιαγωγό [6]. Κάποια στιγμή όμως γίνεται πιο δύσκολη η συσσώρευση φορτίου $-Q$ μέσω της περαιτέρω επέκτασης του στρώματος απογύμνωσης μέσα στο κύριο σώμα του ημιαγωγού. Καθίσταται τότε δυνατή η έλξη ηλεκτρονίων αγωγιμότητας μέσα στο στρώμα απογύμνωσης και η δημιουργία κοντά στην επιφάνεια ενός πολύ λεπτού στρώματος ηλεκτρονίων πλάτους X_n . Περαιτέρω αύξηση της τάσης δε μεταβάλλει το πάχος X_d της περιοχής απογύμνωσης αλλά αυξάνει απλά τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην περιοχή πάχους X_n . Ορισμένα από τα ηλεκτρόνια αυτά έλκονται και εισχωρούν στο στρώμα απογύμνωσης από το κύριο σώμα του ημιαγωγού, όπου ήταν φορείς μειονότητας. Τα πιο πολλά όμως από αυτά δημιουργούνται θερμικά από τη ρήξη των δεσμών Si-Si στην περιοχή απογύμνωσης, που έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, τα οποία στη συνέχεια διαχωρίζονται από το πεδίο. Η επανασύνδεση των ηλεκτρονίων με άλλους φορείς αποτρέπεται σε μεγάλο βαθμό από το γεγονός ότι το στρώμα απογύμνωσης περιέχει πολύ λίγους φορείς.

Συμπεραίνουμε επομένως, ότι η θετική τάση V είναι ικανή, εκτός από τη δημιουργία απογύμνωσης, να προκαλέσει επιπλέον και συσσώρευση φορέων μειονότητας (ηλεκτρονίων) στην επιφάνεια Si έτσι ώστε τοπικά (σε βάθος μερικών Å) ο ημιαγωγός να έχει συμπεριφορά τύπου n. Το φαινόμενο αυτό λέγεται **αντιστροφή** [7].



Σχήμα 1.5 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών στην επιφάνεια p-ημιαγωγού σε κατάσταση αντιστροφής

Με βάση το παραπάνω σχήμα, Ψ_B είναι η απόσταση της E_F από το μέσον του διακένου E_i και Ψ_S είναι το επιφανειακό δυναμικό, που εκφράζει την απόσταση του επιπέδου E_i όταν ο ημιαγωγός βρίσκεται σε κατάσταση επίπεδης ζώνης (flat band), δηλαδή πριν την εφαρμογή τάσης, και της στάθμης E_i όταν αυτή κάμπτεται πάνω στη διεπιφάνεια Si-SiO₂.

Στην κατάσταση ισχυρής αντιστροφής (strong inversion) αποδεικνύεται ότι ισχύει η συνθήκη [5]:

$$\Psi_{S(inv)} \cong 2\Psi_B = \frac{2KT}{q} \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right) \quad (1.2)$$

όπου :

T : η θερμοκρασία σε K

k: η σταθερά Boltzmann με $k=8.617 \cdot 10^{-5} eV \cdot K^{-1}$

n_i : η ενδογενής συγκέντρωση φορέων του ημιαγωγού

1.5 Οι χαρακτηριστικές C(V) καμπύλες ιδανικού πυκνωτή MOS

Οι ιδιότητες του οξειδίου καθώς και της διεπιφάνειας Si-SiO₂ επηρεάζουν καθοριστικά τις ηλεκτρικές χαρακτηριστικές και τη λειτουργία των κυκλωμάτων που κατασκευάζονται με βάση τη δομή MOS. Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητος ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τόσο του οξειδίου SiO₂, όσο και της επιφάνειας του ημιαγωγού Si της δομής MOS. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μπορεί να γίνει με τη βοήθεια μετρήσεων των χαρακτηριστικών χωρητικότητας-τάσης C(V). Αρχικά όμως, είναι απαραίτητη η θεωρητική ανάλυση της σχέσης C(V) σε διάφορες καταστάσεις πόλωσης μιας ιδανικής διόδου MOS και στη συνέχεια η εφαρμογή της για τον προσδιορισμό ηλεκτρικών παραμέτρων της διάταξης. Οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών C(V) περιλαμβάνουν την περιοχή μικρών σημάτων. Δηλαδή η εφαρμοζόμενη πόλωση αποτελείται από μια συνεχή συνιστώσα πάνω στην οποία υπερτίθεται μια εναλλασσόμενη μικρού πλάτους (αρκετά μικρότερου από $\frac{KT}{q} = 25mV$) [5].

Εάν εφαρμόσουμε τάση V στα άκρα μια ιδανικής διόδου MOS, ένα μέρος της, V_{ox}, κατανέμεται στο διηλεκτρικό (SiO₂) και το υπόλοιπο Ψ_s στον ημιαγωγό (Si). Άρα, θα ισχύει η σχέση :

$$V = V_{ox} + \Psi_s \quad (1.3)$$

Ισχύουν επίσης οι σχέσεις:

$$V_{ox} = \frac{|Q_s|}{C_{ox}} \quad (1.4) \quad \text{και} \quad C_{ox} = \frac{\epsilon_i}{x_{ox}} \quad (1.5)$$

Q_s : Επιφανειακή πυκνότητα φορτίων του ημιαγωγού.

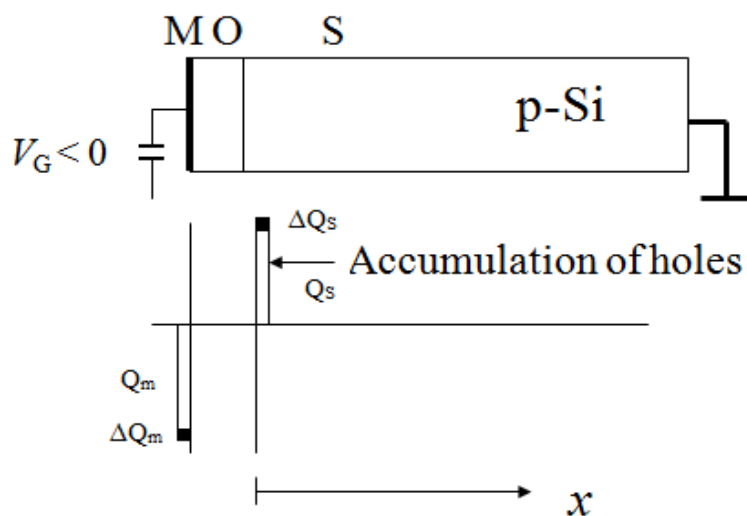
C_{ox} : Χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας του οξειδίου.

ε_i : Διηλεκτρική σταθερά του οξειδίου.

x_{ox} : Πάχος του οξειδίου.

Θα μελετήσουμε στη συνέχεια τη συμπεριφορά της χαρακτηριστικής C(V) της διόδου MOS στις διάφορες καταστάσεις πόλωσης. Η ανάλυση που γίνεται αφορά ημιαγωγό τύπου p.

α) Κατάσταση συσσώρευσης



Σχήμα 1.6 Κατανομή φορτίων διόδου MOS σε κατάσταση συσσώρευσης

Μικρή αύξηση της πόλωσης που εφαρμόζεται στη δίοδο προκαλεί αντίστοιχα αύξηση φορτίου ΔQ_m στην επιφάνεια του μετάλλου και ισοδύναμη αύξηση (θετικού) φορτίου ΔQ_s στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Η δομή συμπεριφέρεται σαν ένας πυκνωτής, με διηλεκτρικό το οξείδιο πάχους x_o , διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_i και χωρητικότητας ανά μονάδα επιφάνειας C_{ac} :

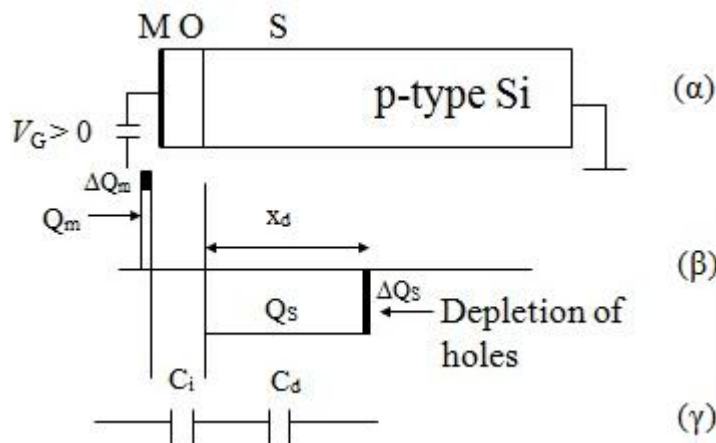
$$C_{ac} = C_{ox} = \frac{\epsilon_i}{x_{ox}} (F \cdot cm^{-2}) \quad (1.6)$$

όπου :

ϵ_i : η διηλεκτρική σταθερά του οξειδίου (SiO_2) με $\epsilon_i = 4\epsilon_0$, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-14} F \cdot cm^{-1}$

Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση της συσσώρευσης η χωρητικότητα της διάταξης MOS είναι η μέγιστη συνολική χωρητικότητα, είναι ανεξάρτητη από την εξωτερική πόλωση V όπως επίσης και από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου σήματος που προκαλεί τις μεταβολές φορτίων.

β. Κατάσταση απογύμνωσης



Σχήμα 1.7 : α) Εφαρμογή αρνητικής τάσης στην πύλη πυκνωτή MOS β) κατανομή φορτίου και γ) ισοδύναμο κύκλωμα.

Στην περίπτωση αυτή η μεταβολή της πόλωσης προκαλεί μεταβολή φορτίων ΔQ_m στην επιφάνεια του μετάλλου και για λόγους αντιστάθμισης, μεταβολή ΔQ_s των φορτίων της περιοχής απογύμνωσης του ημιαγωγού (σχήμα 1.7β). Αυτό συνεπάγεται και μεταβολή (αύξηση ή ελάττωση) του βάθους x_d της περιοχής απογύμνωσης του ημιαγωγού.

Η δομή MOS μπορεί να θεωρηθεί ισοδύναμη με σύστημα δύο πυκνωτών συνδεδεμένων σε σειρά (σχήμα 1.7γ). Η περιοχή απογύμνωσης του ημιαγωγού συμπεριφέρεται σαν διηλεκτρικό χωρητικότητας C_d που συνδέεται σε σειρά με το διηλεκτρικό SiO_2 της χωρητικότητας C_{ox} . Αν C είναι η συνολική χωρητικότητα ανά μονάδα επιφανείας της διόδου MOS τότε θα ισχύει:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_d} \quad (1.7)$$

άρα η ολική επιφανειακή χωρητικότητα της διάταξης θα είναι:

$$C = \frac{C_{ox} \cdot C_d}{C_{ox} + C_d} \quad (F/cm^2) \quad (1.8)$$

και η χωρητικότητα της περιοχής απογύμνωσης θα δίνεται από τη σχέση :

$$C_d = \frac{\epsilon_s}{X_d} \quad (1.9)$$

ϵ_s : Διηλεκτρική σταθερά του πυριτίου, $\epsilon_s = 12\epsilon_0$.

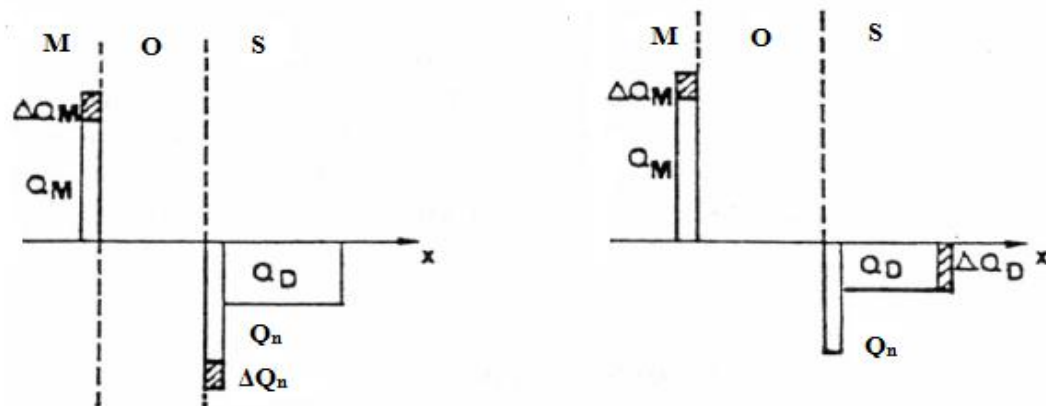
Με τη βοήθεια των σχέσεων 3, (5.6), (5.9) και (5.11) μπορεί ναδειχθεί ότι όλη η χωρητικότητα της διάταξης MIS στην κατάσταση απογύμνωσης δίνεται από τη σχέση :

$$\frac{1}{C} = \sqrt{\frac{1}{C_i^2} + \frac{2V}{qN_A \epsilon_s}} (F \cdot \text{cm}^{-2})^{-1} \quad (1.10)$$

Η σχέση αυτή αποτελεί τη θεωρητική έκφραση της χαρακτηριστικής $C(V)$ στην περίπτωση απογύμνωσης και παρατηρούμε πως είναι ανεξάρτητη της συχνότητας του εναλλασσόμενου σήματος.

Για την περίπτωση αυτή επομένως, ισχύει ότι η συνολική χωρητικότητα μειώνεται με την αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης στην πύλη.

γ) Κατάσταση αντιστροφής



Σχήμα 1.8 Κατανομή φορτίου διόδου MOS σε κατάσταση αντιστροφής για χαμηλές (αριστερά) και υψηλές συχνότητες (δεξιά).

Στην κατάσταση αυτή η μεταβολή του φορτίου ΔQ_m του μετάλλου της διάταξης θα πρέπει να εξεταστεί για δύο περιπτώσεις της εναλλασσόμενης πόλωσης:

γ1) Εξωτερικό σήμα υψηλής συχνότητας

Τότε μεταβάλλονται μόνο τα φορτία της περιοχής απογύμνωσης ΔQ_d για λόγους αντιστάθμισης του ΔQ_m καθώς τα φορτία αντιστροφής Q_n στην επιφάνεια του ημιαγωγού δεν μπορούν να “παρακολουθήσουν” τη μεταβολή της υψηλής συχνότητας του εξωτερικού σήματος (σχήμα 1.8). Και σε αυτήν την περίπτωση έχουμε σύστημα δύο πυκνωτών σε σειρά με συνολική χωρητικότητα C_{inv} που δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{1}{C_{inv}} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_d} \quad (1.11)$$

Όταν η αντιστροφή είναι ισχυρή, η περιοχή απογύμνωσης αποκτά το μέγιστο βάθος x_{dm} (σχέση 5.5) και η αντίστοιχη πυκνότητα φορτίου χώρου είναι $qN_A \cdot x_{dm}$. Η ελάχιστη εξωτερική πόλωση που απαιτείται για την περίπτωση αυτή υπολογίζεται από τη σχέση :

$$V_T = \frac{qN_A x_{dm}}{C_i} + \Psi_{\text{inv}} \cong \frac{\sqrt{2\varepsilon_s qN_A (2\Psi_B)}}{C_i} + 2\Psi_B \quad (1.12)$$

Η τιμή αυτή της πόλωσης καλείται **τάση κατοφλίου** (threshold voltage) για την οποία η αντίστοιχα χωρητικότητα της διάταξης παίρνει την ελάχιστη τιμή της.

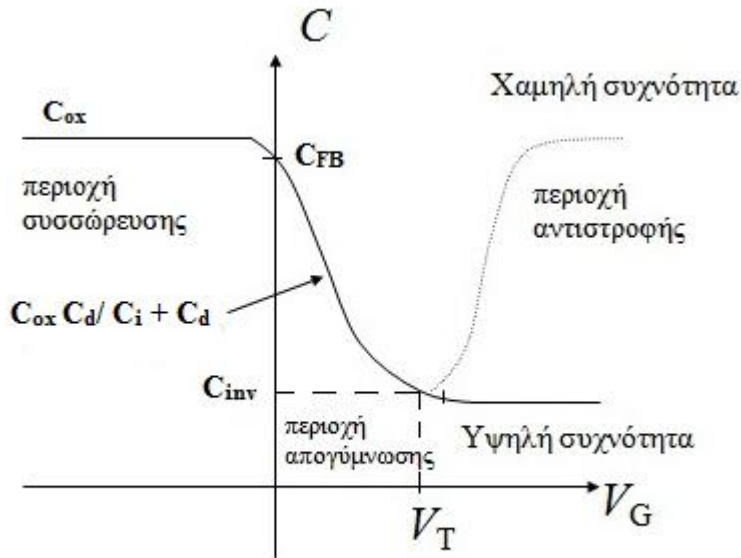
γ2) Εξωτερικό σήμα χαμηλής συχνότητας

Η μεταβολή ΔQ_m των εξωτερικών φορτίων μπορεί να αντισταθμιστεί από μεταβολή ΔQ_n των φορτίων του στρώματος αντιστροφής (φορείς μειονότητας) στην επιφάνεια του ημιαγωγού λόγω της χαμηλής συχνότητας του σήματος (σχήμα 1.8). Στην περίπτωση αυτή, η περιοχή απογύμνωσης δεν επηρεάζει τη διάταξη και η ολική χωρητικότητα θα ισούται με αυτή του οξειδίου:

$$C_{\text{inv}} = C_{\text{ox}} = \frac{\varepsilon_i}{x_0} \quad (1.13)$$

Και εδώ παρατηρούμε πως η χωρητικότητα C_{inv} της διάταξης είναι ανεξάρτητη της πόλωσης V και της συχνότητας του σήματος.

Στο σχήμα 1.9 φαίνεται η χαρακτηριστική $C(V)$ για τις διάφορες καταστάσεις πόλωσης μιας ιδανικής διόδου MOS.



p-type Si

Σχήμα 1.9 Χαρακτηριστική C(V) ιδανικής διόδου MOS

Συμπεράσματα

Από τη μελέτη της χαρακτηριστικής C(V) μπορούμε να προσδιορίσουμε τα εξής χαρακτηριστικά της διόδου MOS:

α) Τη χωρητικότητα του οξειδίου από την περιοχή της συσσώρευσης όπου $C=C_i$ και στη συνέχεια το πάχος του από τη σχέση $C_i = \frac{\epsilon_i}{x_0}$.

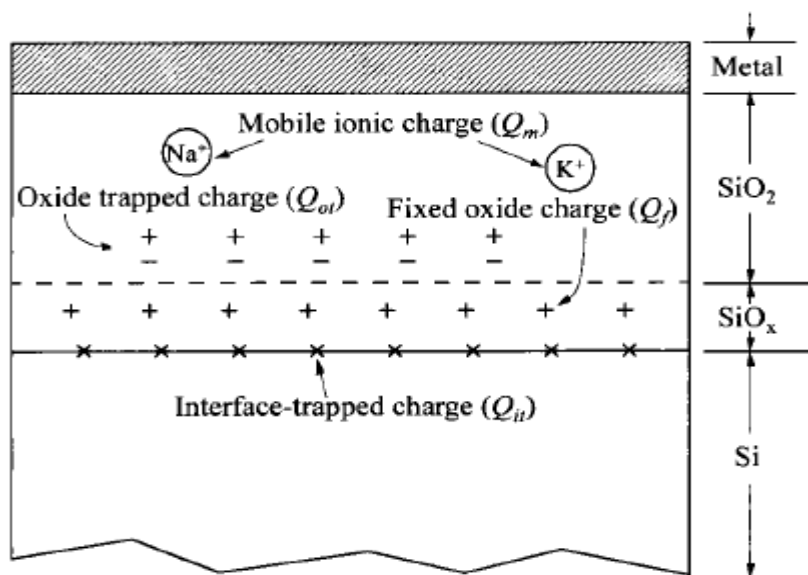
β) Τον τύπο του ημιαγωγού από τη μορφή της καμπύλης. Η καμπύλη του σχήματος 5.8 αφορά σε ημιαγωγό p-τύπου, διότι παρουσιάζει συσσώρευση (φορείς πλειονότητας) για αρνητικές τιμές πόλωσης.

γ) Τη χωρητικότητα επίπεδης ζώνης C_{fb} , η οποία αντιστοιχεί στη συνθήκη $V_{fb} = \Psi_s = 0$ καθώς έχουμε υποθέσει ότι στην ιδανική δίοδο δεν υπάρχουν φορτία στο οξείδιο καθώς και στη διεπιφάνεια Si-SiO₂. Επίσης, υποθέσαμε πως η διαφορά των έργων εξόδου μετάλλου-ημιαγωγού είναι μηδέν ($\Phi_{ms} = \Phi_m - \Phi_s = 0$) διαφορετικά θα ίσχυε $V_{fb} = \Phi_{ms}$.

1.6 Πραγματικός Πυκνωτής MOS

Μια πραγματική δίοδος MOS περιέχει φορτία ή προσμίξεις τόσο στο εσωτερικό του οξειδίου της όσο και στην περιοχή της διεπιφάνειας Si-SiO₂. Η είσοδος των προσμίξεων αυτών πραγματοποιείται κυρίως κατά τη διάρκεια των διαδικασιών ανάπτυξης του οξειδίου. Στο παρακάτω σχήμα δίνεται η δομή

ενός πραγματικού πυκνωτή MOS ο οποίος αποτελείται από ένα στρώμα μονοκρυσταλλικού Si ακολουθούμενο από ένα λεπτό στρώμα SiO_x , το οποίο είναι ημιτελώς οξειδωμένο Si και εν συνεχεία στοιχειομετρικό άμορφο SiO_2 (Η ένωση SiO_x είναι στοιχειομετρική όταν $x=2$ και μη στοιχειομετρική όταν $2 > x > 1$). Επομένως, τα φορτία ανάλογα με την περιοχή που εμφανίζονται διακρίνονται σε : διεπιφανειακά παγιδευμένα φορτία (Q_{it}), ακίνητα φορτία οξειδίου (Q_f), παγιδευμένα φορτία οξειδίου (Q_{ot}) και ευκίνητα φορτία (Q_m).



Σχήμα 1.10 Τομή πραγματικής διόδου MOS

1.7 Είδη φορτίων

α) Διεπιφανειακά παγιδευμένα φορτία (Q_{it} , interface trapped charge) που βρίσκονται στη διεπιφάνεια Si- SiO_2 με ενεργειακές καταστάσεις εντός του ενεργειακού διακένου του Si. Προκαλούνται πιθανώς από περίσσεια οξυγόνου, τρισθενές Si και προσμίξεις. Στους σημερινούς πυκνωτές MOS, στους οποίους το SiO_2 έχει αναπτυχθεί πάνω στο Si με θερμική οξείδωση, τα περισσότερα διεπιφανειακά φορτία μπορούν να γίνουν ουδέτερα με θέρμανση (450°C) παρουσία υδρογόνου.

β) φορτία στο οξείδιο που περιλαμβάνουν τα ακίνητα φορτία στο οξείδιο (Q_f), τα παγιδευμένα φορτία στο οξείδιο (Q_{ot}) και τα ευκίνητα φορτία (Q_m).

Τα ακίνητα φορτία στο οξείδιο (Q_f) βρίσκονται πάνω ή κοντά στη διεπιφάνεια οξειδίου/ ημιαγωγού και παραμένουν ακίνητα κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Γενικά, πρόκειται για θετικά φορτία των οποίων η ύπαρξη έχει να κάνει με το τρισθενές Si ή την απώλεια ηλεκτρονίων από κέντρα

οξυγόνου.

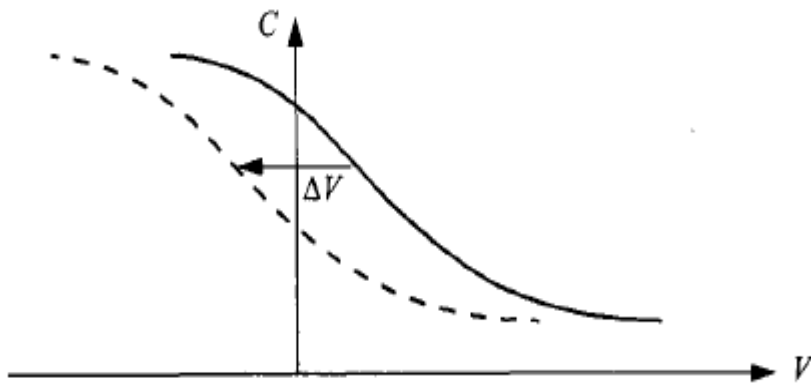
Τα παγιδευμένα φορτία στο οξειδίο (Q_{ot}) μπορούν να δημιουργηθούν από ακτινοβολήση με ακτίνες-X ή με έγχυση θερμών ηλεκτρονίων και είναι κατανεμημένα εντός του στρώματος του οξειδίου. Η ύπαρξή τους συνδέεται με ατέλειες στο SiO_2 . Οι παγίδες εντός του οξειδίου είναι συνήθως αρχικά ουδέτερες και μπορούν να φορτιστούν με την εισαγωγή ηλεκτρονίων και οπών εντός του στρώματος οξειδίου.

Τα ευκίνητα φορτία (Q_m), όπως ιόντα Νατρίου, που κινούνται μέσα στο οξειδίο επηρεάζονται από την εξωτερική πόλωση και τη θερμοκρασία. Για να αποτραπεί η μόλυνση του οξειδίου από τα ευκίνητα φορτία μπορεί να κατασκευαστεί ένα στρώμα αδιαπέραστο σε αυτά τα φορτία. Ως τέτοιο στρώμα χρησιμοποιείται το νιτρίδιο του πυριτίου (Si_3N_4) και το οξειδίο του αργιλίου (αλουμίνα- Al_2O_3).

Η παρουσία φορτίων εντός του οξειδίου προκαλεί μετατόπιση της τάσης επίπεδης ζώνης κατά μία ποσότητα ΔV , η οποία με βάση το νόμο του Gauss θα ισούται με [6]:

$$\Delta V = -\frac{1}{\epsilon_i} \left[\frac{1}{d} \int_0^d x \rho(x) dx \right] \quad (1.14)$$

όπου $\rho(x)$ είναι η πυκνότητα φοτίου ανά μονάδα όγκου. Η επίδραση των φορτίων αυτών στη μετατόπιση της τάσης σχετίζεται με το πού βρίσκονται εντός του οξειδίου. Για παράδειγμα, όσο πιο κοντά βρίσκονται στη διεπιφάνεια Si-SiO₂, τόσο πιο έντονη μετατόπιση στην τάση προκαλούν. Ποιοτικά, μπορούμε να πούμε ότι τα θετικά φορτία εντός του οξειδίου ισοδυναμούν με μια πρόσθετη θετική τάση στην πύλη, που σημαίνει ότι απαιτείται μικρότερη τιμή θετικής πόλωσης ώστε να παραχθεί η ίδια χωρητικότητα, όπως φαίνεται και στο επόμενο σχήμα για έναν ημιαγωγό p-τύπου. Έτσι, μπορούμε να πούμε ότι για θετικά παγιδευμένα φορτία η μετατόπιση έχει φορά προς τις αρνητικές τάσεις. Αντίστοιχα, για αρνητικά φορτία η μετατόπιση έχει φορά προς τις θετικές τάσεις.



Σχήμα 1.11 Μετατόπιση της καμπύλης $C(V)$ του πυκνωτή MOS (p-υπόστρωμα) κατά μήκος του άξονα της τάσης, εξαιτίας της ύπαρξης θετικών φορτίων εντός του οξειδίου.

Όπως προαναφέραμε τα φορτία που είναι παγιδευμένα μέσα στο οξείδιο ή στη διεπιφάνεια Si-SiO₂ μπορούν να επηρεάσουν τις χαρακτηριστικές $C(V)$ καθώς θεωρούνται ότι επηρεάζουν το επιφανειακό δυναμικό Ψ_s . Μπορούμε να θεωρήσουμε το σύνολο των φορτίων

$$Q_0 = Q_f + Q_{ot} + Q_m \quad (1.15)$$

σαν ένα επίπεδο “φύλλο” επιφανειακής πυκνότητας Q_0 .

Η τάση επίπεδης ζώνης V_{fb} προσδιορίζεται μέσω της σχέσης :

$$V_{fb} = \Phi_{ms} - \frac{Q_f + Q_{ot} + Q_m}{C_i} = \Phi_{ms} - \frac{Q_0}{C_i} \quad (1.16)$$

όπου

Φ_{ms} : είναι το δυναμικό που αντιστοιχεί στη διαφορά έργων εξόδου μετάλλου-ημιαγωγού.

V_{fb} : η τάση που πρέπει να εφαρμοστεί ώστε οι ενεργειακές ζώνες να ευθυγραμμιστούν.

Με βάση την καμπύλη του σχήματος 1.11 μπορεί να υπολογιστεί η πυκνότητα φορτίου εντός του οξειδίου. Αρχικά, υπολογίζεται η μεταβολή της τάσης επίπεδης ζώνης (ΔV_{FB}). Υπενθυμίζεται ότι ως τάση επίπεδης ζώνης (V_{FB}), ορίζεται η τιμή της τάσης που αντιστοιχεί στη χωρητικότητα επίπεδης ζώνης C_{FB} . Ο Η χωρητικότητα επίπεδης ζώνης υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου [8] :

$$C_{FB} = \frac{C_{FBS} \cdot C_{oxide}}{C_{FBS} + C_{oxide}} \quad (1.16)$$

όπου :

C_{oxide} : η χωρητικότητα του οξειδίου στην περιοχή της συσσώρευσης

C_{FBS} : η χωρητικότητα επίπεδης ζώνης του Si, η οποία δίνεται από τον τύπο :

$$C_{FBS} = \frac{\epsilon_{Si}}{L_{Debye}} \quad (1.17)$$

όπου :

ϵ_{Si} : είναι η διηλεκτρική σταθερά του Si

L_{Debye} : το μήκος Debye

Η πυκνότητα των φορτίων του οξειδίου δίνεται, επομένως, από τον τύπο :

$$\Delta Q = \Delta V_{FB} \cdot C_{ox} \quad (1.18)$$

Αναφορές :

- [1] J. L. Moll, “Variable Capacitance with Large Capacity Change”, Wescon Conv. Rec., Pt.3, p.32 (1959)
- [2] W. G. Pfann and C. G. B. Garrett, “Semiconductor Varactor Using Space-Charge Layers”, Proc. IRE, 47, 2011 (1959)
- [3] D. R. Frankl, “Some Effects of Material Parameters on the Design of Surface Space-Charge Varactors”, Solid State Electron., 2, 71 (1961)
- [4] R. Lindner, “Semiconductor Surface Varactor”, Bell Syst. Tech. J., 41, 803 (1962)
- [5] Δ. Τσαμάκης, Απόσπασμα σημειώσεων του μαθήματος του 6^{ου} εξαμήνου <<Διατάξεις Ημιαγωγών>>, ΗΜΜΥ ΕΜΠ
- [6] S.M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices”, 3rd edition 2007, Wiley Interscience
- [7] S.O. Kasap, “Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων”, 2^η έκδοση, Παπασωτηρίου
- [8] Χ. Σαργέντης, “ ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ SiO₂/ HfO₂ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΔΟΜΕΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΝΗΜΗΣ”, Ε.Μ.Π., 2007

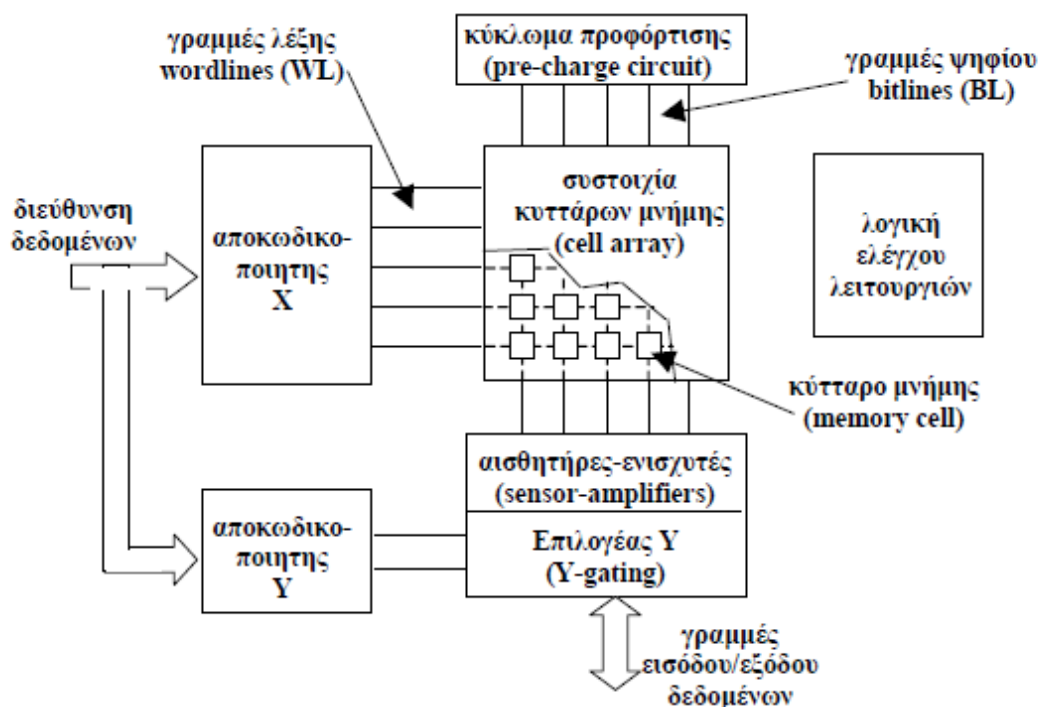
2

Δομές MOS με νανοκρυστάλλους

2.1 Εισαγωγή

Η ανάγκη για ολοένα και περισσότερους αλλά και καλύτερους τρόπους αποθήκευσης πληροφοριών, έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια στη συνεχόμενη ανάπτυξη της τεχνολογίας των μνημών με ταυτόχρονη ανάπτυξη της αντίστοιχης βιομηχανίας. Η μνήμη ημιαγωγών αποτελεί απαραίτητο συστατικό της τεχνολογίας αυτής αφού το κόστος παραγωγής, η μεγάλη αξιοπιστία που προσφέρει, το χαμηλό κόστος λειτουργίας και η συνεχής βελτίωσή της, συμβάλλουν στο να αυξάνεται η χρήση της με ταχείς ρυθμούς. Ορισμένα πεδία εφαρμογών είναι οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές, τα κινητά τηλέφωνα, ψηφιακές κάμερες, αυτοκινούμενα συστήματα και συστήματα προσδιορισμού θέσης. Ένα χαρακτηριστικό των κυκλωμάτων μνήμης είναι η δυνατότητα συγκράτησης των περιεχομένων της μνήμης όταν διακόπτεται η παροχή τροφοδοσίας. Με βάση αυτή την ιδιότητα κατατάσσονται σε μνήμες μόνιμης και μη-μόνιμης αποθήκευσης δεδομένων.

Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η τυπική οργάνωση ενός κυκλώματος μνήμης, καθώς και τα διάφορα λειτουργικά μέρη που το απαρτίζουν.



Σχήμα 2.1 Τυπική εσωτερική οργάνωση μνήμης

Η πληροφορία αποθηκεύεται σε μια συστοιχία ‘κυττάρων’ μνήμης (memory cell array). Κάθε ‘κύτταρο’ αποθηκεύει ένα δυαδικό ψηφίο, χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνολογίες ανάλογα με το είδος της μνήμης. Τα κύτταρα συνήθως διατάσσονται σε έναν πίνακα γραμμών (X) και στηλών (Y). Στη συμβολή κάθε γραμμής και στήλης βρίσκεται ένα ‘κύτταρο’ μνήμης, το οποίο συνδέεται με μία κατακόρυφη γραμμή ψηφίου (Bit Line-BL) και μια οριζόντια γραμμή λέξης (Word Line-WL). Οι γραμμές ψηφίου χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά δεδομένων από και προς τα ‘κύτταρα μνήμης’, ενώ οι γραμμές λέξης για την επιλογή της επιθυμητής ομάδας ‘κυττάρων’, από τα οποία διαβάζονται ή στα οποία εγγράφονται τα δεδομένα.

Κατά την αρχική διαδικασία ανάγνωσης/εγγραφής, οι επιλεγμένες γραμμές ψηφίου απαιτείται κατά περίπτωση να φορτίζονται με ορισμένο φορτίο. Ειδικά κυκλώματα προ-φόρτισης (pre-charge circuits) μέσα στη μνήμη αναλαμβάνουν τη λειτουργία αυτή. Κατά τη διαδικασία της ανάγνωσης από μια μνήμη ανιχνεύεται το φορτίο των γραμμών ψηφίου και το αποτέλεσμα μετατρέπεται στον αντίστοιχο δυαδικό αριθμό. Την ανίχνευση και μετατροπή αναλαμβάνουν ενισχυτές αίσθησης (sense-amplifiers), οι οποίοι βρίσκονται συνδεδεμένοι στις γραμμές ψηφίου.

Στη γενική του μορφή κάθε κύτταρο μνήμης δέχεται ως είσοδο μια διεύθυνση n ψηφίων και, μία λέξη m ψηφίων από ένα σύνολο 2^n λέξεων. Το σύνολο των λέξεων της μνήμης είναι αποθηκευμένο σε $2^n \times m$ ‘κύτταρα’ μνήμης, με κάθε κύτταρο να αποθηκεύει ένα δυαδικό ψηφίο. Το πλήθος των δεδομένων που μπορούν να αποθηκευτούν ονομάζεται μέγεθος της μνήμης και μετράται σε Kbytes ή Mbytes.

Η διεύθυνση της λέξης που προσπελαίνεται μέσα στη μνήμη οδηγείται σε δύο αποκωδικοποιητές. Ένα μέρος της διεύθυνσης εισάγεται στον αποκωδικοποιητή γραμμής X, ο οποίος οδηγεί τις γραμμές λέξης (WL). Το υπόλοιπο μέρος της διεύθυνσης χρησιμοποιείται στον αποκωδικοποιητή στήλης Y, ο οποίος ελέγχει μέσω ενός επιλογέα Y (Y-gating), ποιες από τις γραμμές ψηφίου (BL) θα περάσουν τελικά στις γραμμές εισόδου/εξόδου της μνήμης. Οι γραμμές δεδομένων της μνήμης είναι διπλής κατεύθυνσης: κατά την εγγραφή εισάγουν τα δεδομένα στη μνήμη, ενώ κατά την ανάγνωση αποτελούν την έξοδο των δεδομένων από τη μνήμη. Τα προηγούμενα κυκλώματα της μνήμης συμπληρώνουν διάφορα βοηθητικά κυκλώματα αποθήκευσης (latches, buffers) καθώς και τα κυκλώματα ελέγχου της λειτουργίας της μνήμης. Τα κυκλώματα αυτά ελέγχουν και συγχρονίζουν όλες τις εσωτερικές διεργασίες που επιτελεί η μνήμη κατά την ανάγνωση ή την εγγραφή [1].

2.2 Είδη Διατάξεων Μνήμης

Όπως αναφέραμε παραπάνω, οι μνήμες ημιαγωγών διακρίνονται σε πτητικές (volatile) και μη-πτητικές μνήμες (non volatile). Οι πτητικές μνήμες είναι γρήγορες αλλά 'χάνουν' τα δεδομένα όταν δεν τους παρέχεται ισχύς. Οι μη-πτητικές μνήμες είναι πιο αργές αλλά διατηρούν τα δεδομένα και μετά το πέρας παροχής ισχύος.

Η στατική μνήμη τυχαίας προσπέλασης (Static Random Access Memory-SRAM) χρησιμοποιείται ως κρυφή (cache) μνήμη στους προσωπικούς υπολογιστές, αφού προσφέρει τη μεγαλύτερη ταχύτητα εγγραφής/ανάγνωσης (8ns) σε σχέση με όλες τις μνήμες. Η SRAM μπορεί να διατηρεί την αποθηκευμένη πληροφορία όσο της παρέχεται ενέργεια, δηλαδή δε χρειάζεται περιοδική επανεγγραφή και καταναλώνει πολύ λίγο ρεύμα. Ωστόσο, η πληροφορία 'χάνεται' από τη στιγμή που δεν της παρέχεται ισχύς, κατά συνέπεια είναι μια πτητική μνήμη.

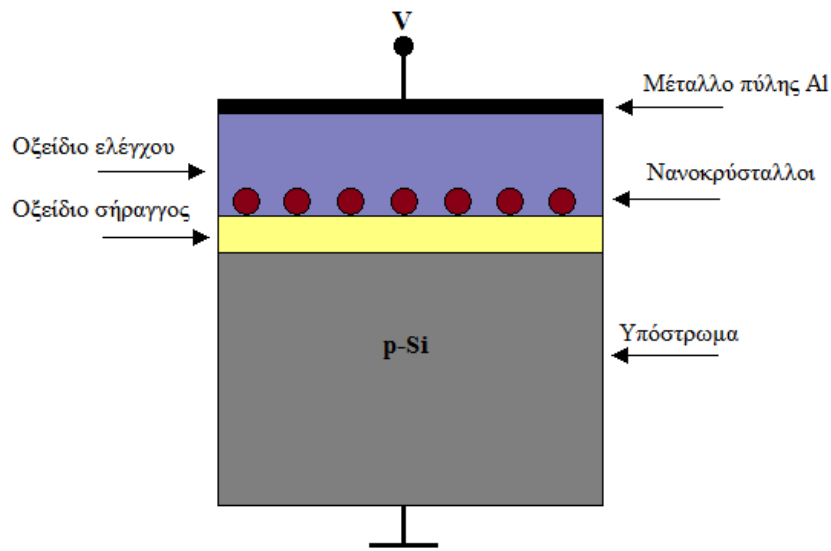
Ένα κύτταρο δυναμικής μνήμης τυχαίας προσπέλασης (Dynamic Random Access Memory-DRAM) αποτελείται από ένα transistor και ένα πυκνωτή. Είναι ανώτερη από την SRAM σε πολλούς τομείς, πλην όμως η ταχύτητα εγγραφής της DRAM (50ns) είναι χαμηλότερη από αυτή της SRAM. Επίσης, το μέγεθος του κυττάρου της DRAM είναι αρκετά μικρότερο από της SRAM. Συγκρινόμενη με τη μνήμη τύπου flash που θα γνωρίσουμε στη συνέχεια, η DRAM έχει πολύ μεγαλύτερη ταχύτητα ανάγνωσης με πολύ χαμηλή τάση λειτουργίας, ενώ η μνήμη flash χρειάζεται 1μs ως 1ms χρόνο προγραμματισμού και υψηλή τάση λειτουργίας. Δυστυχώς, η DRAM είναι μια πτητική μνήμη. Ο χρόνος διατήρησης των δεδομένων είναι περίπου 100ms ενώ φθάνει τα 10 χρόνια στις μνήμες τύπου flash : ένα κύτταρο DRAM χρειάζεται συχνή ανανέωση ώστε να διατηρεί τα δεδομένα, πάνω από μία φορά ανά δευτερόλεπτο, οπότε και η κατανάλωση ενέργειας είναι σημαντική. Επιπρόσθετα, το μέγεθος ενός κυττάρου μνήμης DRAM είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της μνήμης flash.

Τα τελευταία χρόνια, τα ολοκληρωμένα κυκλώματα μνήμης με χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και χαμηλού κόστους προσελκύουν όλο και περισσότερο την προσοχή των ερευνητών εξαιτίας της ταχείας ανάπτυξης της αγοράς των κινητών τηλεφώνων και των ψηφιακών καμερών. Οι εφαρμογές αυτές απαιτούν οι συσκευές μνήμης να έχουν χρόνο διατήρησης δεδομένων που να ανέρχεται σε μία δεκαετία, με αποτέλεσμα οι μη-πτητικές συσκευές μνήμης να έχουν καταστεί αναγκαίες. Η τεχνολογία των μη πτητικών μνημών μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τέσσερις ομάδες : μνήμες ROM, μνήμες τύπου flash (flash memory), σιδηρο-ηλεκτρικές τυχαίας προσπέλασης μνήμες (Ferroelectric Random Access Memory- FeRAM), μαγνητική τυχαίας προσπέλασης μνήμη (Magnetic Random Access Memory-MRAM) και μνήμη αλλαγής κατάστασης (phase change memory). Αξίζει να αναφερθεί ότι η FeRAM δεν είναι μια τέλεια μη-πτητική μνήμη αφού μετά τη διαδικασία ανάγνωσης

χρειάζεται να πραγματοποιηθεί επαναπρογραμματισμός ώστε να επαναφερθούν τα δεδομένα.

Η μη πτητική μνήμη (NVM) που βασίζεται στην τεχνολογία ημιαγωγών αποτελείται από ένα τυπικό MOSFET transistor που έχει, μια πηγή (source), μια υποδοχή (drain) και μια πύλη (gate). Τα δεδομένα παραμένουν εκμεταλλεύσιμα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι μνήμες τύπου flash έχουν χρονική διάρκεια διατήρησης δεδομένων ίση με 10 έτη και είναι οι κύριοι εκπρόσωποι των μνημών μόνιμης αποθήκευσης. Ανακαλύφθηκαν το 1980 στα εργαστήρια της Toshiba από τον Fujio Masuoka και η ανάπτυξή τους [2] αποτελεί εξέλιξη των EEPROM (electrically erasable programmable read-only memory). Τα κύρια χαρακτηριστικά τους είναι ότι διαγράφονται με ηλεκτρικό τρόπο, έχουν μικρό μέγεθος κυττάρου καθώς επίσης θα πρέπει να διαγράφονται σε αρκετά μεγάλα μπλοκς πριν να επανεγγραφούν σε αυτά νέα δεδομένα. Η ιδιότητα των μνημών flash να διαγράφονται κατά blocks αποτελεί και τη βασική διαφορά τους με τις μνήμες EEPROM στις οποίες ο προγραμματισμός και η διαγραφή πραγματοποιούνται σε επίπεδο ενός byte. Επιπλέον, η υψηλή πυκνότητα ολοκλήρωσης αποτελεί ένα χαρακτηριστικό τους αφού το δομικό της κύτταρο αποτελείται από ένα μόνο transistor. Παρόλα τα πλεονεκτήματά τους, εμφανίζουν και μειονεκτήματα : η ταχύτητα λειτουργίας τους είναι μικρή, σε σχέση με τις πτητικές μνήμες. Οι ταχύτεροι χρόνοι προγραμματισμού είναι της τάξης των μs και οι χρόνοι διαγραφής είναι της τάξης των ms [3].

Ένα κύτταρο μνήμης flash αποτελείται από ένα τρανζίστορ με απομονωμένη πύλη (floating gate). Το transistor αυτό διαθέτει δύο πύλες, η μία είναι η πύλη ελέγχου και η δεύτερη είναι η απομονωμένη πύλη, η οποία είναι περιτριγυρισμένη από οξείδιο. Για το λόγο αυτό, το φορτίο που αποθηκεύεται στο πολυκρυσταλλικό στρώμα, παγιδεύεται εκεί και επομένως αποθηκεύει την πληροφορία. Η φόρτιση γίνεται με μετακίνηση των φορτίων από το στρώμα του πυριτίου μέσω του οξειδίου στο πολυκρυσταλλικό στρώμα, υπό την εφαρμογή εξωτερική τάσης. Η διαγραφή των δεδομένων γίνεται επίσης ηλεκτρικά.



Σχήμα 2.2 Τομή πυκνωτή MOS με εμφυτευμένους νανοκρυστάλλους εντός του οξειδίου ελέγχου

Το 2003, η Matrix Semiconductor Inc. [4] παρουσίασε έναν νέο τύπο μνήμης flash, τη μνήμη SONOS (Silicon-Oxide-Nitride-Oxide-Semiconductor). Η απομονωμένη πύλη της συμβατικής μνήμης flash αντικαθίσταται από τη δομή Οξειδίο-Νιτρίδιο-Οξειδίο (ONO), η οποία χρησιμοποιείται για την αποθήκευση της πληροφορίας. Το στρώμα νιτρίδιου (Si_3N_4) χρησιμεύει στο να παγιδεύει τους φορείς που εγχέονται μέσω του πολύ λεπτού οξειδίου σήραγγος (≈ 2 nm) ενώ το γεγονός ότι είναι δεν είναι αγωγίμο, αποτρέπει την εκφόρτιση της αποθηκευμένης πληροφορίας.[5] Η εγγραφή/διαγραφή της πληροφορίας πραγματοποιείται κυρίως μέσω του μηχανισμού άμεσης σήραγγος (direct tunneling). [6] Επίσης, λόγω του λεπτού οξειδίου σήραγγος, οι διατάξεις μνήμης SONOS εμφανίζουν μικρότερες τάσεις προγραμματισμού/διαγραφής σε σχέση με της μνήμες τύπου flash, με αποτέλεσμα να καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια.

Οι μνήμες τύπου flash διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τις μνήμες NAND (OXI-KAI) και τις μνήμες NOR (OXI-H).

Οι μνήμες τύπου NOR έχουν υψηλούς χρόνους εγγραφής/διαγραφής και επιτρέπουν την τυχαία προσπέλαση για την ανάγνωση και προγραμματισμό σε οποιοδήποτε θέση της μνήμης, για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου η μνήμη σπάνια χρειάζεται ανανέωση, όπως για παράδειγμα στο σύστημα BIOS του ηλεκτρονικού υπολογιστή. Παρόλο που οι μνήμες αυτές μπορούν να διαβάζονται και να προγραμματίζονται με τυχαίο τρόπο, δεν ισχύει το ίδιο και για τη διαδικασία της διαγραφής η οποία θα πρέπει να πραγματοποιείται σε επίπεδο block δεδομένων.

Από την άλλη μεριά οι μνήμες NAND, είναι οικονομικότερες σε σχέση με τις NOR, έχουν μικρότερους χρόνους εγγραφής/διαγραφής, υψηλότερη πυκνότητα αποθήκευσης δεδομένων, μικρότερο κόστος ανά μονάδα πληροφορίας (bit), όπως επίσης και δεκαπλάσια διάρκεια. Το μειονέκτημά τους είναι ότι μπορούν να διαβάσουν μόνο ολόκληρα μπλοκ δεδομένων μεγαλύτερα των 100bit. Αυτό καθιστά αδύνατη την εφαρμογή τους σε μικροελεγκτές και μικροπολογιστές, γιατί αυτές οι διατάξεις απαιτούν προσπέλαση σε επίπεδο byte. Η βασική διαφορά ανάμεσα στην μνήμη NOR flash και στην NAND flash είναι ότι στην πρώτη τα κελιά μνήμης είναι συνδεδεμένα παράλληλα, επιτρέποντας έτσι στο κάθε κελί να διαβάζεται και να προγραμματίζεται ανεξάρτητα από το άλλο. Αντίθετα, στη μνήμη NAND flash οι αντίστοιχες διεργασίες λαμβάνουν χώρα σειριακά.

2.3 Διατάξεις Μνήμης με Νανοκρυστάλλους

Η αλματώδης κλιμάκωση των διατάξεων μνήμης και η δραματική αύξηση του μεγέθους των συστοιχιών μνήμης απαιτούν την κατασκευή κελιών μνήμης με υψηλή πυκνότητα, χαμηλό κόστος και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Η έρευνα, επομένως, για την εξέλιξη της τεχνολογίας των ημιαγωγικών μνημών προς αυτή την κατεύθυνση τείνει να αντικαταστήσει το απομονωμένο στρώμα πολυκρυσταλλικού πυριτίου με νέες τεχνολογίες. Από αυτές που έχουν προταθεί, πιο ελκυστική φαίνεται να είναι η αντικατάσταση του floating gate με νανοσωματίδια [7]. Η τεχνική αυτή παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1995 από ερευνητές της IBM οι οποίοι μελέτησαν τις ιδιότητες ενός MOSFET με νανοκρυστάλλους Si, οι οποίοι είχαν κατασκευασθεί με τη μέθοδο CVD. [8]

Οι μνήμες νανοκρυστάλλων αποτελούν μέρος της επόμενης γενιάς μνημών. Με την υιοθέτηση [9] μνημών με ενσωματωμένα νανοσωματίδια μπορούμε να επιτύχουμε περαιτέρω σμίκρυνση των τρανζίστορς, μείωση της τάσης λειτουργίας (χαμηλότερη κατανάλωση ισχύος) και βελτίωση των χρόνων προγραμματισμού. Παρουσιάζουν καλύτερη κλιμάκωση σε μικρές διαστάσεις σε σχέση με τις μνήμες flash απομονωμένης πύλης, αφού το πάχος του οξειδίου σήραγγος μπορεί να μειωθεί χωρίς αυτό να επηρεάσει έντονα το χρόνο διατήρησης φορτίου. Το μέγιστο όριο σμίκρυνσης του μεγέθους των μνημών απομονωμένης πύλης είναι τα τρανζίστορ ενός ηλεκτρονίου (Single Electron Transistor-SET), στα οποία η on/off κατάσταση του τρανζίστορ επιτυγχάνεται με τη μετακίνηση ενός μόνο ηλεκτρονίου. Επιπλέον, στη συμβατική μνήμη flash απομονωμένης πύλης, αν υπάρχει κάποιος αγωγίμος δρόμος λόγω παρουσίας κάποιας ατέλειας στο οξείδιο σήραγγας, τότε προκαλείται διαρροή των αποθηκευμένων φορτίων και εκφορτίζεται όλο το

“στρώμα” συγκράτησης φορτίων. Το πρόβλημα της διαρροής φορτίου μπορεί να περιορισθεί χρησιμοποιώντας μια δομή μνήμης με νανοκρυστάλλους. Στην περίπτωση, λοιπόν, ύπαρξης ατελειών, μόνο τα ηλεκτρόνια που είναι αποθηκευμένα στον νανοκρύσταλλο ακριβώς πάνω από την ατέλεια επηρεάζονται, δεδομένου ότι οι νανοκρύσταλλοι είναι διαχωρισμένοι ο ένας από τον άλλον εντός του οξειδίου ελέγχου. Αυτό έχει ως συνέπεια μεγαλύτερους χρόνους διατήρησης φορτίου.

Για τη βελτίωση όμως, των διατάξεων μνήμης με νανοκρυστάλλους θα πρέπει να δοθεί βαρύτητα στο να βελτιωθεί ο χρόνος διατήρησης του φορτίου αλλά και το εύρος του παραθύρου μνήμης. Επιπρόσθετα, προκύπτουν προβλήματα που έχουν να κάνουν με την ομοιομορφία των νανοκρυστάλλων, τον ακριβή αριθμό τους, την πυκνότητά και τη θέση που καταλαμβάνουν μέσα στο οξείδιο. Από άποψη ολοκλήρωσης, αυτό σημαίνει ότι αυτές οι αναπόφευκτες διαφορές θα οδηγήσουν σε διαφορετική μετατόπιση της τάσης κατωφλίου για κάθε τρανζίστορ και άρα θα επηρεάσει τη λειτουργία των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων τα οποία εμπεριέχουν εκατομμύρια τρανζίστορς. Επομένως, είναι αρκετά δύσκολο να παραχθούν ομοιόμορφες συσκευές σε βιομηχανική κλίμακα με αποτέλεσμα η μία συσκευή με την άλλη, ακόμα και από την ίδια παραγωγή, να παρουσιάζουν αποκλίσεις στη λειτουργία τους.

Μια απλή μνήμη νανοκρυστάλλων αποτελείται από έναν πυκνωτή MOS στο οξείδιο του οποίου βρίσκεται μια συστοιχία απομονωμένων νανοκρυστάλλων. Το οξείδιο που παρεμβάλλεται μεταξύ των νανοκρυστάλλων (ncs) και υποστρώματος ονομάζεται οξείδιο σήραγγος (tunnel oxide) , αναπτύσσεται θερμικά και έχει πολύ μικρό πάχος ενώ το οξείδιο ανάμεσα στους νανοκρυστάλλους και το μέταλλο πύλης, ονομάζεται οξείδιο ελέγχου (control oxide), έχει μεγαλύτερο πάχος από το οξείδιο σήραγγος και επιτυγχάνει την ηλεκτρική απομόνωση των νανοκρυστάλλων. Σχηματικά μια τομή της δομής μνήμης φαίνεται στο σχήμα 2.2.

Η διαδικασία εγγραφής της μνήμης ονομάζεται προγραμματισμός (programming). Ο χρόνος εισαγωγής των δεδομένων ονομάζεται χρόνος προγραμματισμού (program time). Ανάλογα ορίζεται και ο χρόνος διαγραφής των δεδομένων (erasing time). Η ικανότητα της μνήμης να γίνεται εισαγωγή και διαγραφή των δεδομένων κατά επανάληψη χωρίς αυτά να αλλοιώνονται, ονομάζεται ικανότητα επαναπρογραμματισμού (endurance). Το χρονικό διάστημα που μια διάταξη μνήμης μπορεί να συγκρατήσει την πληροφορία χωρίς επιπρόσθετο προγραμματισμό ονομάζεται χρόνος διατήρησης δεδομένων (retention time). Για την ακρίβεια δηλώνει για πόσο χρόνο μπορεί μια διάταξη μνήμης να διατηρήσει το 50% του αρχικού της φορτίου χωρίς να

εφαρμοστεί κάποια εξωτερική τάση. Οι περισσότερες μνήμες οι οποίες κυκλοφορούν στο εμπόριο έχουν χρόνο αποθήκευσης φορτίου 10 χρόνια. Αυτός ο χρόνος όμως είναι δυνατόν να επηρεάζεται από συνεχείς κύκλους εγγραφής- διαγραφής της πληροφορίας. Μια παράμετρος η οποία επηρεάζει το χρόνο διατήρησης του φορτίου στις δομές μνήμης είναι η πυκνότητα των ατελειών στο εσωτερικό του οξειδίου διέλευσης καθώς και η πυκνότητα των διεπιφανειακών παγίδων. Η πυκνότητα αυτών των παγίδων έχει αποδειχθεί ότι μειώνεται, αν πραγματοποιηθεί ανόπτηση υδρογόνου (π.χ. στους 800 °C για 15min). [10]

Ο προγραμματισμός (programming) γίνεται με μεταφορά των ηλεκτρονίων εντός των νανοκρυστάλλων για την περίπτωση που έχουμε p-υποστρώματα (n-channel, nMOS). Για n-υποστρώματα (p-channel, pMOS) ο προγραμματισμός αφορά στη μεταφορά οπών εντός των νανοκρυστάλλων. Αντίστοιχα, ως διαγραφή (erase operation) είναι για p-υποστρώματα ορίζεται η μεταφορά ηλεκτρονίων από τους νανοκρυστάλλους στο υπόστρωμα και για n-υποστρώματα ορίζεται η μεταφορά οπών από τους νανοκρυστάλλους στο υπόστρωμα.

Επίσης, για p-υποστρώματα η κατάσταση προγραμματισμού (programmed state) ή αλλιώς κατάσταση εγγραφής (written state) συμβολίζεται με το λογικό '0' (OFF), και είναι η κατάσταση στην οποία είναι αποθηκευμένα ηλεκτρόνια στους νανοκρυστάλλους. Αντίθετα, η κατάσταση διαγραφής (erased state) αντιστοιχεί στο λογικό '1' (ON) και δεν υπάρχουν φορτία στα νανοσωματίδια. Παρόμοια, για n-υποστρώματα, η κατάσταση προγραμματισμού αντιστοιχεί στο λογικό '1' (OFF) όταν δεν υπάρχουν αποθηκευμένα ηλεκτρόνια στους νανοκρυστάλλους. Αναφέρουμε, ότι στην περίπτωση αυτή υπάρχουν αποθηκευμένες οπές εντός των νανοσωματιδίων, εξ' ου και η ονομασία κατάσταση προγραμματισμού. Στην κατάσταση διαγραφής (λογικό '0'-ON) έχουν αποθηκευτεί φορτία εντός των νανοκρυστάλλων. [7, 11, 12]

Μέσω των μνημών με νανοσωματίδια μπορούμε να βελτιώσουμε την κατανάλωση ισχύος και να πετύχουμε καλύτερους χρόνους λειτουργίας της μνήμης.

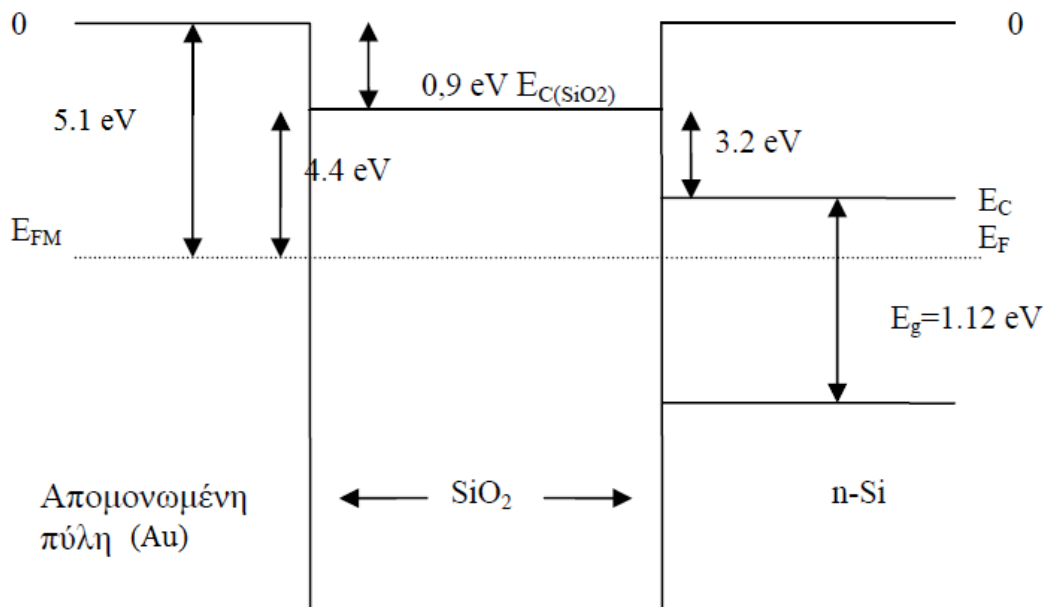
2.4 Βασικοί μηχανισμοί έγχυσης ηλεκτρικού φορτίου

Στις διατάξεις μνήμης προκειμένου να γίνει ο προγραμματισμός της πληροφορίας απαιτείται να γίνει έγχυση ηλεκτρικών φορτίων από το υπόστρωμα, στο εσωτερικό των νανοκρυστάλλων ή στην απομονωμένη πύλη ή σε στρώμα το οποίο περιέχει παγίδες φορτίου (για παράδειγμα στρώμα

νιτριδίου). Η έγχυση των φορέων γίνεται μέσω ενός στρώματος SiO_2 πάχους μεταξύ 2 έως 8nm με διάφορους μηχανισμούς [11]:

A) Μηχανισμός σήραγγας τύπου Fowler- Nordheim :

Είναι ένας κβαντικός μηχανισμός διείσδυσης φορέων με τη βοήθεια του ηλεκτρικού πεδίου, ο οποίος προτάθηκε για πρώτη φορά το 1928 από τους Fowler και Nordheim. Ο μηχανισμός αυτός διείσδυσης φορέων για δομή MOS (n-Si/ SiO_2 / απομονωμένη πύλη Au) απεικονίζεται στα σχήματα 2.3 και 2.4. Στο σχήμα 2.3 απεικονίζονται οι ενεργειακές καταστάσεις χωρίς την εφαρμογή πόλωσης, ενώ στο σχήμα 2.4 απεικονίζονται οι ενεργειακές ζώνες μετά την εφαρμογή εξωτερικής πόλωσης.



Σχήμα 2.3 : Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών επίπεδης ζώνης δομής απομονωμένης πύλης Au/ SiO_2 /n-Si

Εξαιτίας της ύπαρξης ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου, τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας του Si βλέπουν ένα τριγωνικό φραγμό δυναμικού ύψους 3.2eV και πλάτους “x”. Έτσι, τα ηλεκτρόνια περνούν από τη ζώνη αγωγιμότητας του Si στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου και από εκεί “ρέουν”, και εισέρχονται στη ζώνη αγωγιμότητας του μετάλλου. Το πλάτος του φραγμού εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο εντός του οξειδίου (E_{ox}). Αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου (E_{ox}) δημιουργεί μείωση του πλάτους του τριγωνικού φραγμού (x). Για ηλεκτρικά πεδία της τάξης των 10MV/cm το πλάτος του τριγωνικού φραγμού δυναμικού είναι $x \sim 3\text{nm}$ γεγονός το οποίο επιτρέπει τη μετακίνηση αρκετών ηλεκτρονίων στην απομονωμένη πύλη (ή στους νανοκρυστάλλους). Η πυκνότητα ρεύματος (J), η οποία δημιουργείται από ένα

τέτοιο πεδίο είναι της τάξης των 10^7 A/m^2 . Οι Lenzlinger και Snow απέδειξαν ότι η πυκνότητα ρεύματος (J) για το μηχανισμό σήραγγας του τύπου Fowler-Nordheim δίνεται από τη σχέση :

$$J_{FN} = AE_{ox}^2 \cdot \exp\left(-\frac{B}{E_{ox}}\right) \quad (2.1)$$

όπου

$$A = \frac{q^3 m_e}{16\pi^2 \hbar m_{ox} \Phi_o} = 1.54 \cdot 10^{-6} \frac{m_e}{m_{ox}} \cdot \frac{1}{\Phi_o} \quad (\text{A/V}^2) \quad (2.2)$$

$$B = \frac{4\sqrt{2m_{ox}} \cdot \Phi_o^{3/2}}{3q\hbar} = 6.83 \cdot 10^7 \sqrt{\left(\frac{m_{ox}}{m_e}\right)} \cdot \Phi_o^{3/2} \quad (\text{V/cm}) \quad (2.3)$$

$$\text{και} \quad E_{ox} = \frac{V_{ox}}{d_{ox}} = \frac{V_{app} - V_{FB} - \phi_s}{d_{ox}} \quad (2.4)$$

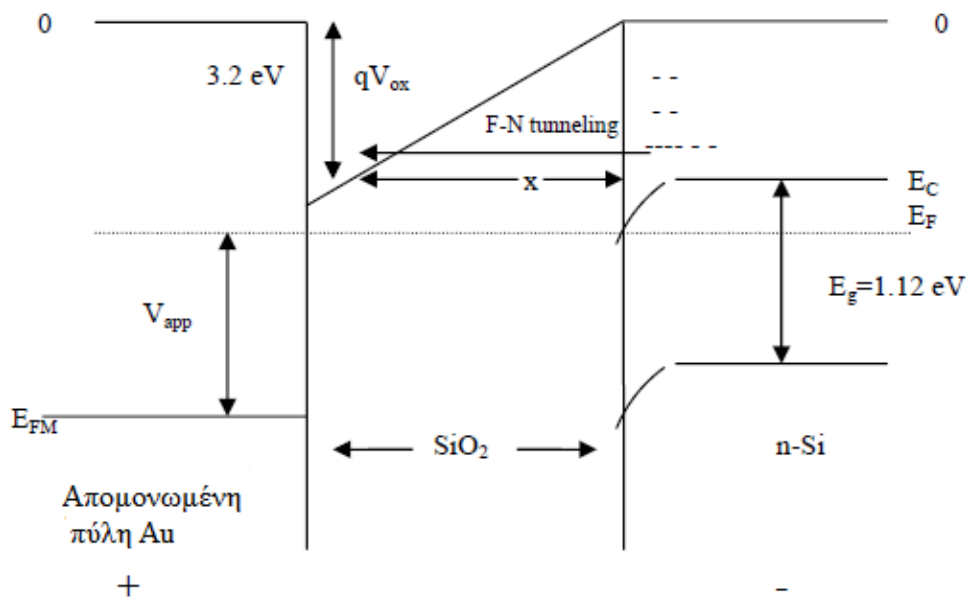
m_e : μάζα ελεύθερου ηλεκτρονίου

m_{ox} : μάζα ηλεκτρονίου εντός του οξειδίου

Φ_o : φραγμός δυναμικού στη διεπιφάνεια έγχυσης (για τη διεπιφάνεια Si/SiO₂, $\Phi_o=3.2\text{eV}$)

E_{ox} : ένταση ηλεκτρικού πεδίου εντός του οξειδίου

Φ_s : δυναμικό επιφάνειας για το Si (στην κατάσταση απογύμνωσης)



Σχήμα 2.4 : Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών δομής απομονωμένης πύλης Pt/SiO₂/n-Si μετά την εφαρμογή αρνητικής τάσης στο υπόστρωμα

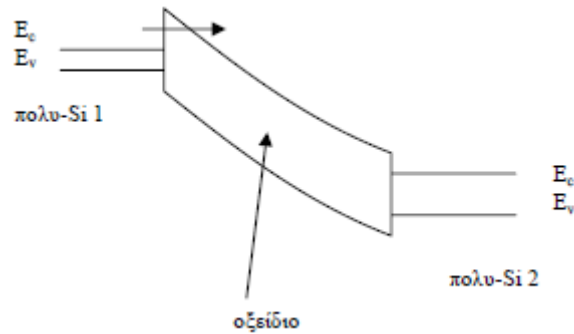
Η παράμετρος B υπολογίζεται με τη βοήθεια της γραφικής παράστασης $\log(J/E_{ox}^2) = f(1/E_{ox})$ η οποία πρέπει να είναι ευθεία γραμμή. Γνωρίζοντας

τον παράγοντα B μπορούμε να υπολογίσουμε το φραγμό δυναμικού Φ_0 . Ο μηχανισμός σήραγγας του τύπου F-N είναι ένας μηχανισμός αγωγιμότητας εξαρτώμενος από το υλικό των ηλεκτροδίων τα οποία χρησιμοποιούνται και όχι ένας μηχανισμός όπου η αγωγιμότητα επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά του οξειδίου. Αν χρησιμοποιηθούν διαφορετικά μέταλλα ως ηλεκτρόδια, ο φραγμός δυναμικού (Φ_0) θα είναι διαφορετικός, επίσης η πυκνότητα ρεύματος (J) εξαρτάται από την ενεργό μάζα των φορτίων (m_e) η οποία επίσης εξαρτάται από το υλικό των ηλεκτροδίων. Επιπλέον, ο μηχανισμός αυτός δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Το ρεύμα σήραγγας τύπου F-N υπολογίζεται, αν πολλαπλασιαστεί η πυκνότητα του ρεύματος (J), επί το εμβαδόν της επιφάνειας (A) όπου γίνεται η διέλευση. Για να είναι σωστός ο υπολογισμός αυτός θα πρέπει το ηλεκτρικό πεδίο να έχει την ίδια ένταση κατά μήκος όλης της επιφάνειας, όπου γίνεται η έγχυση φορέων. Αυτό συμβαίνει πράγματι σε στρώμα SiO_2 αναπτυγμένο πάνω σε μονοκρυσταλλικό Si.

B) Μηχανισμός ενισχυμένης σήραγγας Fowler-Nordheim

Μια ειδική περίπτωση του μηχανισμού ενισχυμένης σήραγγας έχουμε, όταν στρώμα SiO_2 αναπτύσσεται πάνω σε πολυκρυσταλλικό Si (polySi). Η διεπιφάνεια οξείδιο / poly-Si εμφανίζει μεγάλη τραχύτητα. Αυτή η τραχύτητα έχει ως αποτέλεσμα να αναπτύσσεται ένα ανομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο εντός του οξειδίου. Στα σημεία με έντονη τραχύτητα το ηλεκτρικό πεδίο πολλαπλασιάζεται με αποτέλεσμα να εμφανίζεται φαινόμενο σήραγγος σε πολύ μικρότερη μέση τιμή του ηλεκτρικού πεδίου ($\sim 2\text{MV/cm}$ στα πολυοξείδια αντί για 10MV/cm σε κανονικό διηλεκτρικό στρώμα SiO_2). Σε αυτά τα σημεία με έντονη τραχύτητα εμφανίζεται υψηλή πυκνότητα ρεύματος λόγω της μεγάλης διέλευσης των φορέων. Η υψηλή πυκνότητα του ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα να παγιδεύονται τοπικά σε αυτά τα σημεία ηλεκτρικά φορτία. Αυτά τα φορτία, διαμέσου του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργούν, οδηγούν τοπικά σε μείωση του ρεύματος διέλευσης. Έτσι, κατά το μηχανισμό ενισχυμένης σήραγγας F-N ενώ αρχικά εμφανίζεται μη ομογενές ηλεκτρικό πεδίο εντός του οξειδίου, τελικά το πεδίο γίνεται ομογενές λόγω της μείωσης της πυκνότητας του ρεύματος διαρροής στα σημεία παγίδευσης των φορέων. Στο παρακάτω σχήμα, απεικονίζεται σχηματικά ο μηχανισμός ενισχυμένης σήραγγας.



Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ενισχυμένης σήραγγας F-N. Η διέλευση των φορέων γίνεται μέσω του οξειδίου μεταξύ της απομονωμένης πύλης και του υποστρώματος.

Είναι δύσκολο να αναπτυχθεί κάποιο μοντέλο για αυτόν τον τύπο σήραγγας, λόγω της δυσκολίας να περιγραφεί με ακρίβεια σε ποιο σημείο εμφανίζεται το ενισχυμένο ηλεκτρικό πεδίο εξαιτίας της τραχύτητας στη διεπιφάνεια poly-Si / οξειδίο.

Ο συγκεκριμένος μηχανισμός έγχυσης φορέων έχει το πλεονέκτημα ότι με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνονται σημαντικά ρεύματα κατά την εγγραφή σε μέτριες τιμές έντασης του ηλεκτρικού πεδίου (μέτριες τιμές εφαρμοζόμενης τάσης). Αυτές οι τιμές του ηλεκτρικού πεδίου είναι πολύ μικρότερες από τις τιμές κατάρρευσης του οξειδίου. Το μειονέκτημα από την άλλη πλευρά αυτής της μεθόδου είναι ότι οι διατάξεις με πολυοξειδίο εμφανίζουν προβλήματα αξιοπιστίας καθώς είναι δύσκολο να δημιουργηθούν τέτοιες διατάξεις με καλά ελεγχόμενα και επαναλαμβανόμενα σημεία όπου το ηλεκτρικό πεδίο ενισχύεται.

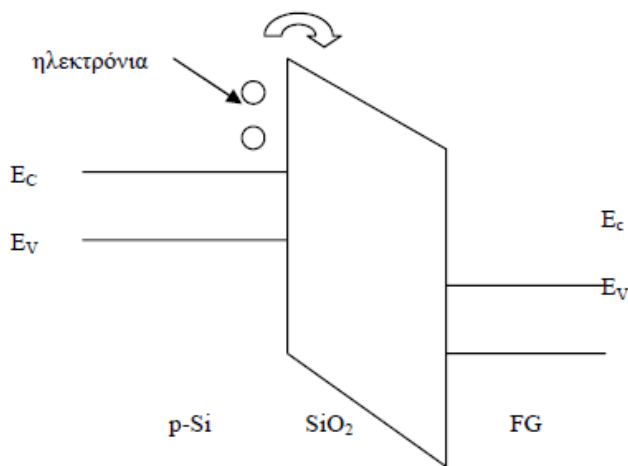
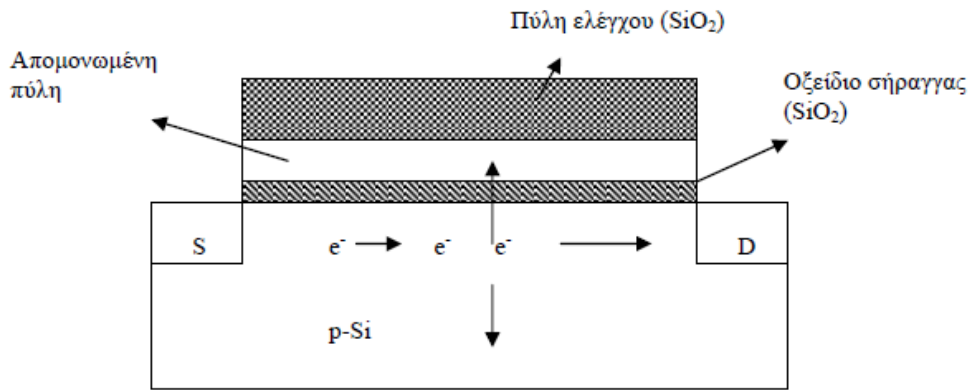
Γ) Μηχανισμός έγχυσης θερμών ηλεκτρονίων καναλιού (Channel Hot Electron Injection-CHEI)

Ο μηχανισμός αυτός λαμβάνει χώρα σε transistors MOSFET με απομονωμένη πύλη όταν εφαρμόζονται υψηλές τάσεις στην πύλη (V_{gate}) και ταυτόχρονα εφαρμόζεται υψηλή τάση μεταξύ πηγής και υπόδοχής (V_{ds}). Η μεγάλη τιμή της τάσης στην πύλη του τρανζίστορ προκαλεί την αντιστροφή του καναλιού. Οι φορείς μειονότητας (π.χ. ηλεκτρόνια για MOS τρανζίστορ με διάυλο τύπου n) επιταχύνονται από την υψηλή τάση V_{ds} με αποτέλεσμα να αυξάνεται πολύ η μέση κινητική τους ενέργεια όταν πλησιάζουν την υποδοχή. Εκεί είναι δυνατόν να προκαλέσουν ιονισμό με κρούση των ατόμων Si όταν πέσουν πάνω στην υποδοχή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται οπές και ηλεκτρόνια. Οι φορείς πλειονότητας (οπές) κατευθύνονται λόγω της ύπαρξης κάθετου ηλεκτρικού πεδίου, που δημιουργεί η τάση V_{gate} προς το υποστρώμα, συλλέγονται από την επαφή του υποστρώματος και διαμορφώνουν το επονομαζόμενο ρεύμα υποστρώματος. Οι φορείς

μειονότητας, από την άλλη πλευρά, συλλέγονται από την υποδοχή. Μια δεύτερη συνέπεια της θέρμανσης των φορέων (λόγω αύξησης της κινητικής τους ενέργειας) είναι ότι κάποιοι από τους φορείς μειονότητας (ηλεκτρόνια) είναι δυνατόν να αποκτήσουν τόσο υψηλή ενέργεια (θερμά ηλεκτρόνια- hot electrons) έτσι ώστε να ξεπεράσουν το ενεργειακό φραγμό δυναμικού μεταξύ Si/SiO₂ και να οδηγηθούν στην απομονωμένη πύλη (FG) (σχήμα 2.6). Η θερμοκρασία των θερμών ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία του πλέγματος. Η απομονωμένη πύλη είναι ένα ημιαγώγιμο ή ένα μεταλλικό στρώμα το οποίο είναι εντελώς απομονωμένο από το γύρω περιβάλλον διαμέσου των οξειδίων σήραγγας και ελέγχου. Ο αριθμός αυτών των ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρός. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου εντός του οξειδίου είναι μικρή.

Μια πολύ σημαντική διαφορά σε σχέση με τους προηγούμενους μηχανισμούς είναι ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός έγχυσης φορτίου χρησιμοποιείται αποκλειστικά για την εγγραφή της πληροφορίας στη μνήμη και όχι κατά τη διαγραφή. Επίσης, είναι δύσκολη η δημιουργία ενός αναλυτικού μοντέλου λόγω των πολλών φυσικών παραμέτρων που υπεισέρχονται στο πρόβλημα. Η ένταση του ρεύματος πύλης) εξαρτάται και από την εφαρμοζόμενη τάση στην πύλη (V_{gate}) και από την εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ πηγής και υποδοχής (V_{ds}). Η μέγιστη έγχυση θερμών ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια το μέγιστο ρεύμα επιτυγχάνεται για $V_{gate} \approx V_{ds}$. Για τάσεις $V_{gate} > V_{ds}$ η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου έχει τέτοια φορά ώστε να βοηθά την μετακίνηση των φορέων μειονότητας στην απομονωμένη πύλη. Σε αυτήν την περίπτωση, η ένταση του ρεύματος στην πύλη (I_{gate}) προσδιορίζεται από τον αριθμό των θερμών ηλεκτρονίων τα οποία διέρχονται από το φραγμό Si/SiO₂. Επιπλέον, για $V_{gate} > V_{ds}$ το ρεύμα προς την πύλη αυξάνεται μειώνοντας την τάση στην πύλη. Το βασικό μειονέκτημα αυτού του τρόπου έγχυσης φορέων είναι το χαμηλό ποσοστό των θερμών ηλεκτρονίων τα οποία διαπερνούν τον φραγμό Si/SiO₂. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι διατάξεις αυτές να έχουν υψηλή κατανάλωση ενέργειας

Αναφέρουμε, ότι η έγχυση θερμών οπών είναι σχετικά αργή εξαιτίας της μάζας της ($m_h = 0.56 \cdot m_e$) και του φράγματος Si/SiO₂ το οποίο ισούται με 4.7eV για τις οπές. Για το λόγο αυτό, σήμερα, οι περισσότερες μη πτητικές μνήμες είναι n-type MOSFET πάνω σε p-υποστρώματα [12]



Σχήμα 2.6 : (α) Σχηματική αναπαράσταση φομής της οποίας η λειτουργία βασίζεται στο μηχανισμό έγχυσης θερμών ηλεκτρονίων (CHEI) (β) Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών θερμών ηλεκτρονίων σε διάυλο τύπου n

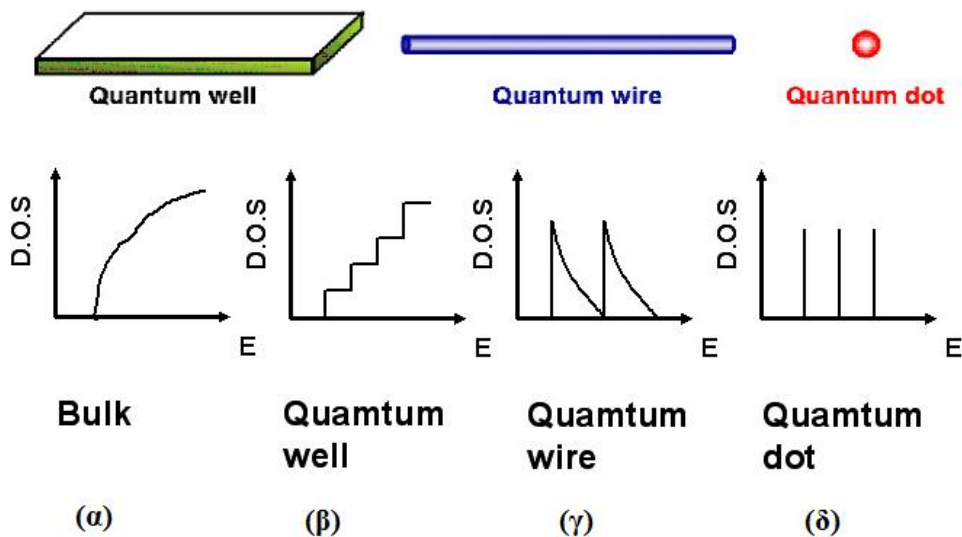
Δ) Μηχανισμός άμεσης σήραγγας φορέων

Το κβαντομηχανικό φαινόμενο της άμεσης σήραγγας (direct tunneling) προκύπτει για πάχη οξειδίων μικρότερα από 4-5nm. Τότε τα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του Si διέρχονται μέσω του τραπεζοειδούς ενεργειακού φραγμού του οξειδίου ϕ_B απευθείας (χωρίς αλλαγή στην ενέργειά τους) μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας του μετάλλου. Ο μηχανισμός αυτός εξαρτάται από το ύψος και το πάχος του οξειδίου της διάταξης MOS ενώ είναι ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία. Στο μηχανισμό της άμεσης σήραγγας δεν απαιτείται μεγάλο εξωτερικό πεδίο και το οξείδιο σήραγγας πρέπει να έχει μικρό πάχος, ενώ ο μηχανισμός F-N πραγματοποιείται για παχύτερα στρώματα οξειδίου και μεγαλύτερες εφαρμοζόμενες τάσεις [9].

2.5 Μηχανισμοί φόρτισης νανοσωματιδίων

Η διαστατικότητα (3D) παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των ιδιοτήτων των νανο-υλικών. Ο κβαντικός περιορισμός (quantum confinement)

προκύπτει από το γεγονός ότι ένας νανοκρύσταλλος έχει διαστάσεις μικρότερες από τη διάμετρο του ατόμου του υδρογόνου (Bohr exciton diameter). Ο όρος κβαντικός περιορισμός, όταν εφαρμόζεται σε υλικά πολύ μικρών διαστάσεων, περιγράφει τον περιορισμό ενός εξιτονίου (το σύστημα ηλεκτρονίου- οπής) εντός των φυσικών ορίων του υλικού. Είναι ένα κβαντικό φαινόμενο, ως εκ τούτου προκύπτουν και τα ονόματα ‘κβαντικό πηγάδι’ (quantum well), ‘κβαντικό νήμα’ (quantum wire) και ‘κβαντική κηλίδα’ (quantum dot) για να δηλώσουν τον περιορισμό σε μία (1D), δύο (2D) και τρεις (3D) διαστάσεις αντίστοιχα (σχήμα 2.7). Αναφέρουμε, ότι μια κβαντική κηλίδα περιλαμβάνει ένα πολύ μικρό αριθμό ατόμων (10-50 άτομα). [13] Επιπλέον, οι ενεργειακές καταστάσεις από συνεχείς γίνονται διακριτές για τις κβαντικές κηλίδες ενώ το ενεργειακό διάκενο του υλικού διευρύνεται. Έτσι, τα ηλεκτρόνια και οι οπές μπορούν να βρίσκονται σε συγκεκριμένες ενεργειακές καταστάσεις [9]. Η ικανότητα των νανοκρυστάλλων να αποθηκεύουν φορτία, είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα η οποία διέπεται από τον κβαντικό περιορισμό και εξαρτάται από το μέγεθος του dot [12].



Σχήμα 2.7 Γεωμετρία και πυκνότητα καταστάσεων (Density Of States, DOS) σε συνάρτηση με την ενέργεια του ηλεκτρονίου

Οι πυκνότητες των ενεργειακών καταστάσεων για τα παραπάνω σχήματα είναι:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (2.5) \quad \text{για το σχήμα (α)}$$

$$g(E) = \frac{m}{\pi h^2} \quad (2.6) \quad \text{για το σχήμα (β)}$$

$$g(E) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (2.7) \quad \text{για το σχήμα (γ)}$$

$$g(E) = \delta(E - E_0) \quad (2.8) \quad \text{για το σχήμα (δ)}$$

Στην περίπτωση τώρα των διατάξεων μνήμης με νανοκρυστάλλους, η εισαγωγή ενός ηλεκτρονίου στο εσωτερικό του νανοκρυστάλλου, έχει ως αποτέλεσμα τη φόρτισή του (με φορτίο ίσο με αυτό του ηλεκτρονίου) και την

ανάπτυξη ενός ηλεκτρικού πεδίου το οποίο απωθεί με τη σειρά του τα επόμενα ηλεκτρόνια από το να εισαχθούν στην κβαντική κηλίδα. Επομένως, για να εισχωρήσει ένα ηλεκτρόνιο σε μια κβαντική κηλίδα που περιέχει ήδη ένα ηλεκτρόνιο απαιτείται ενέργεια ίση με [14] :

$$E = e^2/2C \quad (2.9)$$

όπου C είναι η χωρητικότητα του κβαντικού σημείου. Ομοίως, για να εισέλθει μια οπή σε ένα κβαντικό σημείο (ή αντίστοιχα για να εξέλθει ένα ηλεκτρόνιο) απαιτείται ενέργεια ίση με :

$$E = -e^2/2C \quad (2.10)$$

Αυτό σημαίνει ότι αποβάλλεται ενέργεια ίση με $e^2/2C$.

Τα ηλεκτρόνια που έχουν ενέργεια ίση με την ενέργεια Fermi μπορούν να εισχωρήσουν εντός του κβαντικού σημείου μόνο εάν η ενέργειά τους είναι μεγαλύτερη κατά $e^2/2C$ από τη χαμηλότερη ελεύθερη ενεργειακή κατάσταση του κβαντικού σημείου. Εάν η μεταβολή του δυναμικού κατά μήκος ενός κβαντικού σημείου είναι μικρότερη από e/C , δεν παρατηρείται ρεύμα κατά μήκος της διάταξης. Σε αυτήν την περίπτωση λέμε ότι έχουμε φαινόμενο αποκλεισμού Coulomb (Coulomb blockade effect). Εάν όμως η μεταβολή του δυναμικού κατά μήκος του κβαντικού σημείου είναι ακριβώς ίση με e/C , έχουμε ρεύμα γιατί τα ηλεκτρόνια μπορούν να εισέλθουν και να εξέλθουν από το κβαντικό σημείο.

Για τη φόρτιση συνηθισμένων σωμάτων, η χωρητικότητα C είναι πολύ μεγάλη και άρα $e^2/C \ll kT \sim 25,8 \text{ meV}$ [15]. Όμως, για πολύ μικρά σώματα και για χαμηλές θερμοκρασίες είναι δυνατόν η ενέργεια που απαιτείται για τη φόρτιση ενός αγωγού με ένα ηλεκτρόνιο να είναι μεγαλύτερη από τη θερμική ενέργεια, δηλ είναι δυνατόν να ισχύει, $e^2/C \gg kT$. Οι συνθήκες που καθιστούν το φαινόμενο Coulomb ορατό είναι :

$$e^2/C \gg kT \quad \text{και} \quad G \ll e^2/h \quad (2.12)$$

που σημαίνει ότι τόσο η χωρητικότητα όσο και η αγωγιμότητα διαρροής της συσκευής θα πρέπει να είναι μικρές. Κατά συνέπεια, η αντίσταση οποιασδήποτε κβαντικής διάταξης ενός ηλεκτρονίου θα πρέπει να είναι πολύ μεγάλη ($R_{\min} = 25,8 \text{ k}\Omega$).

Έχει αποδειχθεί ότι για να δημιουργηθούν τέτοιες διατάξεις όπου εμφανίζεται το φαινόμενο παγίδευσης Coulomb σε θερμοκρασία δωματίου θα πρέπει οι διαστάσεις των κβαντικών κηλίδων που περιέχονται σε αυτές τις διατάξεις να είναι μικρότερες από 10nm. Έτσι λόγω του φαινομένου παγίδευσης Coulomb αλλά και της μικρότερης πυκνότητας καταστάσεων που εμφανίζουν οι κβαντικές κηλίδες σε σχέση με τα συμπαγή υλικά, στις δομές

MOS με νανοκρυστάλλους, η διαδικασία εγγραφής/διαγραφής της πληροφορίας γίνεται με μετακίνηση λίγων μόνο φορέων (ηλεκτρόνια ή οπές).

Αναφορές :

[1] Δ.Λιούπης, Μ.Στεφανιδάκης, Σημειώσεις Ψηφιακών Ηλεκτρονικών, Τμήμα Μηχανικών Η/Υ και Πληροφορικής, Πανεπιστήμιο Πατρών

[2] Flash memory, wikipedia

[3] Min She, Semiconductor Flash Memory Scaling, University of California, Berkeley, 2003

[4] A.J. Walker et al, "3D TFT-SONOS Memory Cell for Ultra-High Density File Storage Applications", 2003 Symposium on VLSI Technology

[5] Francesco Driussi, Performance analysis and reliability characterization of Non Volatile Memory cells with high efficiency, University of Udine, 2004

[6] E. Kapetanakis, P. Normand, K. Beltsios, D. Tsoukalas, Nanocrystal Memories, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology

[7] Sargentis Ch., Giannakopoulos K., Travlos A., Tsamakis D., Krokidis G., Deposition and electrical characterisation of a MOS memory structure containing Au nanoparticles in a high-k dielectric layer, Semiconductor Device Research Symposium, 2005 International

[8] S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabb'e, and K. Chan. Appl. Phys. Lett., 68:1377, 1996

[9] Ι. Αναστασιάδης, Ακτινοβόληση με δέσμη πρωτονίων 1.5 & 6.5 MeV εμφυτευμένων MOS πυκνωτών με νανοσωματίδια Si⁺, Διπλωματική εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

[10] Effects of interface traps in silicon-quantum-dots-based memory structures, Yuan Xiaoli et al. Physica E 8 p.189-193 (2000)

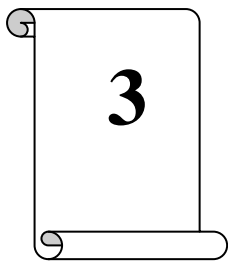
[11] William D. Brown, Joe E. Brewer, Nonvolatile Semiconductor Memory Technology, IEEE Press

[12] Tiezheng Lu, Detailed investigation of the charge storage in size-controlled Si nanocrystals, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, 2006

[13] Quantum Dots, Brittany Webb, Lectures Department of Chemistry and Physics, Utah State University

[14] Low Dimensional Semiconductor Structures, edited by K. Barnham and Dimitri Vedenky, Cambridge University Press 2001, p.104

[15] D.V. Averin, Single Charge Tunneling, Plenum Press 1992, p.311



Μέθοδοι Ανάπτυξης λεπτών Υμενίων και Νανοκρυστάλλων

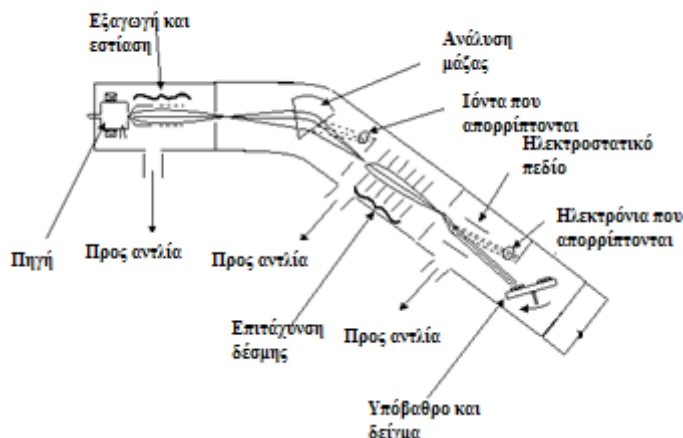
3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή λεπτών υμενίων και δομών με νανοσωματίδια. Στις τεχνικές παρασκευής λεπτών υμενίων ανήκουν η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition-CVD) και η φυσική εναπόθεση ατμών (Physical Vapor Deposition-PVD). Για την ανάπτυξη νανοδομών χρησιμοποιείται η ιοντική εμφύτευση (ion implantation) [1] και ορισμένες από τις τεχνικές που εμπίπτουν στην κατηγορία της χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition-CVD) [2] και της φυσικής εναπόθεσης ατμών (Physical Vapor Deposition-PVD) [3]. Στη συνέχεια, αναλύονται τα γενικά χαρακτηριστικά που διέπουν τις μεθόδους αυτές.

3.2 Ιοντική εμφύτευση (ion implantation)

Η ιοντική εμφύτευση χρησιμοποιείται για την εισαγωγή ιονισμένων προσμίξεων μέσα σε ένα υπόστρωμα, όπως ο κρύσταλλος Si, με τη βοήθεια συστήματος ιοντικού εμφυτευτή που παράγει δέσμη ιόντων προσμίξεων (σχήμα 3.1). Με τη βοήθεια της εμφύτευσης ιόντων σε ένα κρύσταλλο είναι δυνατή η αλλαγή των ηλεκτρικών του ιδιοτήτων καθώς επίσης και η επιλεκτική μετατροπή του τύπου του ημιαγωγού (n ή p) για τις ανάγκες σύνθετων διατάξεων. Τυπικές τιμές ενεργειών ενός ιοντικού εμφυτευτή είναι 30-300 keV ενώ μπορεί να φτάσουν έως κάποια MeV ανάλογα με την εφαρμογή. Οι δόσεις των ιόντων μπορεί να κυμαίνονται από 10^{10} - 10^{17} ιόντα/cm². Η έννοια δόση αναφέρεται στον αριθμό των επιταχυνόμενων ιόντων ανά cm² επιφάνειας του ημιαγωγού. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής της ιοντικής εμφύτευσης είναι ο έλεγχος των προσμίξεων με ικανοποιητική ακρίβεια και αξιοπιστία καθώς και οι χαμηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται. Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται οι “καταστροφές” που προκαλούνται στο πλέγμα του κρυστάλλου, οι οποίες επηρεάζουν τοπικά την περιοδικότητά του.

Based on Figure from W. S. Ruska, Microelectronic Processing, 1986



Σχήμα 3.1 Διάταξη ιοντικού εμφυτευτή

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται σύστημα ιοντικού εμφυτευτή. Τα ιόντα (B^+ , P^+ κ.α.), παράγονται από την πηγή ιόντων και στη συνέχεια, αφού γίνει διαχωρισμός από τα ανεπιθύμητα στοιχεία μέσω του διαχωριστή μάζας, εισέρχονται σε σύστημα ηλεκτρικών πεδίων και επιταχύνονται. Η ιοντική δέσμη ελέγχεται μέσω συστήματος οριζόντιας και κατακόρυφης απόκλισης και τέλος προσπίπτει στον κρύσταλλο του ημιαγωγού που είναι τοποθετημένος σε κατάλληλο υπόβαθρο. Τα ιόντα καθώς εισέρχονται στον κρύσταλλο συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες και χάνουν την ενέργειά τους αφού διανύσουν μια απόσταση R που ονομάζεται εμβέλεια.

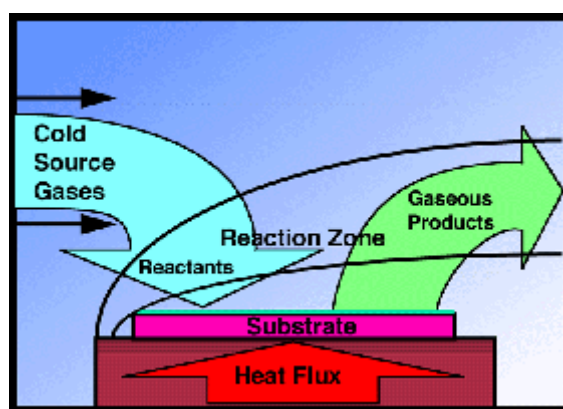
Λόγω των “καταστροφών” που προκαλούν τα ιόντα υψηλής ενέργειας στο πλέγμα, οι ηλεκτρικές παράμετροι του κρυστάλλου (αγωγιμότητα, ευκινησία, χρόνος ζωής) επηρεάζονται. Για την αποκατάσταση της κρυσταλλικής τάξης και την επαναφορά των ηλεκτρικών παραμέτρων ακολουθεί θερμική ανόπτηση (annealing) σε θερμοκρασίες $600-900^{\circ}C$ και αδρανές περιβάλλον.

Η τεχνική της ιοντικής εμφύτευσης έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή δομών MOS με νανοκρυστάλλους Ge. Η εμφύτευση ιόντων Ge γίνεται εντός στρώματος SiO_2 , με ενέργεια $25keV$ και δόση ίση με 10^{14} ιόντα/ cm^2 . Τα υποστρώματα παραμένουν σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά την εμφύτευση, ακολουθεί ανόπτηση για 1h εντός φούρνου στους $500-1000^{\circ}C$, σε περιβάλλον N_2 [4].

3.3 Χημική εναπόθεση από ατμό (CVD)

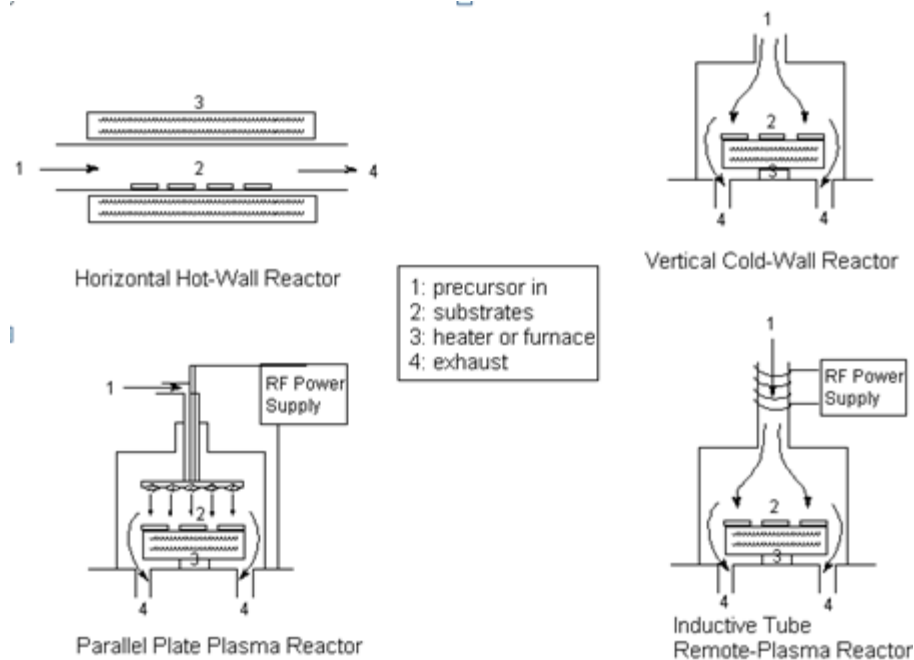
Η χημική εναπόθεση από ατμό (Chemical Vapor Deposition-CVD) είναι η τεχνική όπου το φιλμ εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα μετά από μια σειρά

χημικών αντιδράσεων ή πυρόλυση των πρόδρομων υλικών/πρώτων υλών (precursors) στην περιοχή γύρω από το υπόστρωμα. Τα πρόδρομα υλικά (precursors) βρίσκονται συνήθως στην αέρια φάση. Σε αντίθεση με τις φυσικές μεθόδους, το υλικό που εναποτίθεται δεν είναι το ίδιο με το πρόδρομο υλικό. Η απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων παρέχεται μέσω θέρμανσης του υποστρώματος στην περίπτωση του κλασικού CVD (σχήμα 3.2). Υπάρχουν όμως και παραλλαγές της μεθόδου, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω. Στις συνήθεις εφαρμογές της τεχνικής CVD περιλαμβάνονται οι εναποθέσεις διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), νιτριδίου του πυριτίου (Si_3N_4) και πυριτίου. Άλλα υλικά που κατασκευάζονται με την τεχνική αυτή είναι ίνες άνθρακα, γερμάνιο, βολφράμιο, διηλεκτρικά με υψηλή διηλεκτρική σταθερά (high k), λεπτά σύρματα (filaments) ενώ χρησιμοποιείται επίσης και για την παραγωγή σύνθετων διαμαντιών.



Σχήμα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου CVD.

Τα συστήματα των αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται στην τεχνική CVD αποτελούνται από τέσσερα υποσυστήματα : το δοχείο του αντιδραστήρα, τη διάταξη ανάμειξης αερίων, την πηγή θερμότητας ή ηλεκτρικής ενέργειας που οδηγεί στην έναρξη των χημικών αντιδράσεων και το σύστημα απαγωγής των αερίων. Τα παραπροϊόντα της μεθόδου θεωρούνται δηλητηριώδη, εύφλεκτα και διαβρωτικά με συνέπεια να απαιτείται η ανάπτυξη μιας ελεγχόμενης διαδικασίας απομάκρυνσής τους. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει φυσικά το δοχείο του αντιδραστήρα όπου και αναπτύσσεται το υλικό. Η διεργασία της χημικής εναπόθεσης από ατμό λαμβάνει χώρα σε συνθήκες κενού προκειμένου να μειωθεί η πίεση του αερίου τόσο, όσο τα αεριοποιημένα άτομα να έχουν μεγάλη μέση ελεύθερη διαδρομή εντός του δοχείου του αντιδραστήρα και να μην μπορούν να δημιουργήσουν μέσω συγκρούσεων με το περιβάλλον κάποιο ανεπιθύμητο ίζημα. Επιπλέον, μειώνεται το επίπεδο “μόλυνσης” του υμενίου και ελέγχονται καλύτερα οι συνθήκες ανάπτυξής του. Στο επόμενο σχήμα φαίνονται τύποι αντιδραστήρων χημικής εναπόθεσης αερίων.



Σχήμα 3.3 : Τύπου αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται στην τεχνική CVD.

Η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή δομών MOS με νανοκρυστάλλους [2]. Με αυτή τη μέθοδο παρασκευάζονται για παράδειγμα νανοκρυσταλλοί Si χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη αέριο SiH_4 . Οι νανοκρυσταλλοί κρυσταλλώνονται στους 1000°C και έχουν διαστάσεις περίπου 7 nm. Επίσης, με CVD παρασκευάζεται και το οξείδιο πύλης. Επιπρόσθετα, έχουν παρασκευαστεί και νανοκρυσταλλοί Ge με την τεχνική αυτή εντός στρώματος SiO_2 [5]. Αρχικά, γίνεται εναπόθεση άμορφου στρώματος $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Ακολούθως, γίνεται οξείδωση του στρώματος αυτού. Η οξείδωση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία στρώματος SiO_2 μέσα στο οποίο βρίσκονται οι νανοκρυσταλλοί Ge.

Ανάλογα με τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται ή τις συνθήκες υπό τις οποίες διεξάγεται η διεργασία της χημικής εναπόθεσης από ατμό υπάρχουν διάφοροι τύποι CVD :

- Atmospheric pressure CVD (AP-CVD). Η διαδικασία της εναπόθεσης γίνεται σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης. Χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες με ψυχόμενα τοιχώματα ώστε να μειώνονται οι εναποθέσεις πάνω σε αυτά αλλά ταυτόχρονα προλαμβάνεται ο υποβιβασμός του φιλμ λόγω των μορίων που πέφτουν από τα τοιχώματα πάνω στο υπόστρωμα.
- Atomic Layer CVD (AL-CVD). Χρησιμοποιείται για τη διαδοχική εναπόθεση λεπτών υμενίων από διαφορετικά υλικά.
- Aerosol Assisted CVD (AA-CVD). Σε αυτή τη διαδικασία τα πρόδρομα υλικά μεταφέρονται στο υπόστρωμα μέσω υγρού/αέριου aerosol και διεγείρονται με τη βοήθεια υπερήχων. Η AA-CVD είναι κατάλληλη στην περίπτωση μη πτητικών πρόδρομων υλικών.

- **Low pressure CVD (LP-CVD).** Η εναπόθεση γίνεται σε πιέσεις μικρότερες της ατμοσφαιρικής με σκοπό να μειωθούν τα ανεπιθύμητα αέρια που παράγονται κατά τις χημικές αντιδράσεις αλλά και για τη βελτίωση της ομοιομορφίας του υμενίου σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Ο ρυθμός εναπόθεσης καθορίζεται κυρίως από την ταχύτητα αντίδρασης των πρόδρομων υλικών. Για ακόμα περισσότερο χαμηλές πιέσεις χρησιμοποιείται η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών σε περιβάλλον πολύ υψηλού κενού (Ultra High Vacuum CVD, UHV-CVD), κατά την οποία οι διεργασίες γίνονται υπό πιέσεις μικρότερες από 10^{-6} Pa ($\sim 10^{-8}$ Torr).
- **Metal Organic CVD (MO-CVD).** Το πλεονέκτημα της μεταλλοργανικής μεθόδου είναι ότι δημιουργεί λεπτά στρώματα υψηλής καθαρότητας. Το μεγαλύτερο μέρος των εργασιών που έχουν δημοσιευθεί σε αυτή την περιοχή αφορούν σε εναπόθεση σύνθετων ημιαγωγών τύπου III-V (π.χ. GaAs, GaAlAs, InP και GaInAsP), όπως επίσης και στην ανάπτυξη σύνθετων ημιαγωγών τύπου II-VI (π.χ. PbS και PbTe). Η τεχνική αυτή είναι ελκυστική λόγω της ευελιξίας της και της δυνατότητας που παρέχει για μεγάλης κλίμακας παραγωγή οπτικών και ψηφιακών συσκευών και βρίσκει κυρίως εφαρμογές σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις.
- **Plasma Enhanced CVD (PE-CVD).** Οι χημικές αντιδράσεις που εμπλέκονται, πραγματοποιούνται μετά τη δημιουργία πλάσματος των αντιδρώντων αερίων. Το πλάσμα δημιουργείται από εναλλασσόμενο πεδίο υψηλής συχνότητας που ιονίζει τα άτομα του αερίου και παράγει ιόντα και ηλεκτρόνια. Το θετικό της μεθόδου είναι ότι πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, και για το λόγο αυτό βρίσκει εφαρμογή σε περιπτώσεις όπου πρέπει να αποφευχθούν οι υψηλές θερμοκρασίες εναπόθεσης, οι οποίες προκαλούν διάχυση προσμίξεων σε ετερογενείς επαφές των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων αλλά και εξάχνωση στοιχείων με χαμηλό σημείο τήξης. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της εκκένωσης πλάσματος είναι ότι η “θερμοκρασία του ηλεκτρονίου” μέσα στο πλάσμα είναι 10-100 φορές μεγαλύτερη από τη μέση κινητική ενέργεια των ιόντων του πλάσματος. Αυτό σημαίνει ότι τα μέσα αέρια μόρια μπορούν να παραμείνουν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες καθώς η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι επαρκής για να σπάσουν οι μοριακοί δεσμοί. Η μέθοδος PE-CVD έχει χρησιμοποιηθεί για εναποθέσεις νιτριδίου και διοξειδίου του πυριτίου. Μια παραλλαγή της μεθόδου αυτής είναι η Remote Plasma Enhanced CVD (RPE-CVD), η οποία διαφέρει από την PE-CVD στο ότι το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θα εναποτεθεί το υλικό δε βρίσκεται στην περιοχή όπου δημιουργείται το πλάσμα. Αυτό επιτρέπει τη λειτουργία της μεθόδου σε χαμηλές τιμές θερμοκρασίας, ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- **Rapid Thermal CVD (RT-CVD).** Χαρακτηριστικό γνώρισμα της διαδικασίας αυτής είναι η θέρμανση του υποστρώματος, με τη χρήση θερμαντικών λαμπτήρων ή ακόμα και με άλλα μέσα. Πιστεύεται ότι η θέρμανση μόνο του υποστρώματος αντί του αερίου ή των τοιχωμάτων του δοχείου αντίδρασης συντελεί στη μείωση των ανεπιθύμητων αντιδράσεων που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό σωματιδίων.

3.4 Φυσική εναπόθεση από ατμό (PVD)

Κοινό στοιχείο της μεθόδου φυσικής εναπόθεσης ατμών (Physical Vapor Deposition- PVD) με την τεχνική CVD που αναπτύχθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, είναι η εναπόθεση από την αέρια φάση. Οι παράγοντες που διαφοροποιούν [6] την PVD μέθοδο από τη CVD είναι :

1. Το ότι βασίζεται σε στερεές ή υγρές πηγές
2. Φυσικοί μηχανισμοί (εξάχνωση) μέσω των οποίων τα άτομα των πηγών εισέρχονται στην αέρια φάση
3. Μειωμένη πίεση στον περιβάλλοντα χώρο μέσω του οποίου μεταφέρονται τα εκάστοτε αέρια
4. Γενική απουσία χημικών αντιδράσεων στην αέρια φάση αλλά και στην επιφάνεια του υποστρώματος (η reactive PVD αποτελεί εξαίρεση).

Σύμφωνα με τη μέθοδο της Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (PVD) η διαδικασία της ανάπτυξης λεπτών υμενίων γίνεται με φυσική μεταφορά ιόντων, ατόμων και μορίων στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος. Με τον όρο “φυσική μεταφορά” εννοείται ότι δε λαμβάνει χώρα κάποια χημική αντίδραση, όπως συμβαίνει στη χημική εναπόθεση ατμών (CVD). Το προς εναπόθεση υλικό τοποθετείται σε περιβάλλον υψηλής ενέργειας, έτσι ώστε τα σωματίδια του υλικού (ιόντα, άτομα, μόρια) να μπορούν να διαφύγουν από την επιφάνειά του. Απέναντι από το προς εναπόθεση υλικό τοποθετείται το υπόστρωμα, το οποίο απορροφά ενέργεια από τα σωματίδια καθώς αυτά φθάνουν στην επιφάνειά του, επιτρέποντας με τον τρόπο αυτό τον σχηματισμό ενός στερεού επιστρώματος. Το όλο σύστημα βρίσκεται σε θάλαμο υψηλού κενού, ώστε να εξυπηρετείται η ανεμπόδιση από συγκρούσεις μεταφορά των σωματιδίων προς το υπόστρωμα. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η μέση ελεύθερη διαδρομή των σωματιδίων. Χρησιμοποιείται για την εναπόθεση υμενίων με πάχος που μπορεί να κυμαίνεται από λίγα νανόμετρα έως και χιλιάδες νανόμετρα. Ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διαμόρφωση επιστρώσεων πολλών στοιβάδων, σε βαθμιαία σύνθεση υμενίων και σε επιστρώσεις με μεγάλο πάχος. Τα υποστρώματα μπορεί να ποικίλουν σε μέγεθος από πολύ μικρά έως πολύ μεγάλα, για παράδειγμα γυάλινα πάνελ 10'x12' χρησιμοποιούνται για αρχιτεκτονικές εφαρμογές. Ακόμη, μπορούν να διαφοροποιούνται και ανάλογα με το σχήμα τους από επίπεδες σε πιο περίπλοκες γεωμετρίες, όπως για παράδειγμα στα περιβραχιόνια των ρολογιών χειρός και σε διάφορα εργαλεία. Τυπικοί ρυθμοί εξάχνωσης είναι από 10-100 Å/s [7].

Οι πιο χαρακτηριστικές τεχνικές που ανήκουν στην κατηγορία της μεθόδου PVD είναι η ιοντοβολή (Sputtering), η ιοντική επιμετάλλωση (Ion Plating), η παλμική εναπόθεση με laser (Pulsed Laser Deposition-PLD), η επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy-MBE) και η εξάχνωση (Evaporation).

- Η ιοντοβολή (sputtering) ή αλλιώς τεχνική του καθοδικού θρυμματισμού αποτελεί την πιο εμπορική μη θερμική τεχνική παραγωγής ημιαγωγικών στρωμάτων. Η κύρια εφαρμογή της είναι η εναπόθεση υλικών τα οποία είναι

δύσκολο να αναπτυχθούν με τη CVD λόγω έλλειψης των κατάλληλων πρόδρομων υλικών. Στα παραπάνω υλικά περιλαμβάνονται οι μεταλλικές ωμικές επαφές (όπως αλουμινίου, χαλκού, χρυσού και βολφραμίου) και οι ηλεκτρικοί μονωτές όπως το SiO_2 . Ο θρυμματισμός είναι μια φυσική διαδικασία που περιλαμβάνει επιτάχυνση βαρέων ιόντων, συνήθως ιόντων Αργού Ar^+ , μέσω ηλεκτρικού πεδίου, και στη συνέχεια βομβαρδισμό του στόχου του προς εναπόθεση υλικού. Τα άτομα του στόχου, λόγω μεταφοράς ορμής, γίνονται πτητικά και μεταφέρονται σε μορφή ατμών στην επιφάνεια του υποστρώματος σχηματίζοντας λεπτά στρώματα (thin films). Η ιοντοβολή είναι η διαδικασία απομάκρυνσης επιφανειακών ατόμων ή μορίων από την επιφάνεια ενός υλικού με βομβαρδισμό ιόντων αερίου (συνήθως ιόντα αργού Ar^+). Οι διάφοροι τύποι των συστημάτων ιοντοβολής που χρησιμοποιούνται στις εναποθέσεις της μικροηλεκτρονικής περιλαμβάνουν dc, RF και magnetron sputtering. Το sputtering πραγματοποιείται σε εξοπλισμό κενού, αλλά με πιέσεις που κυμαίνονται από 25 έως $75 \cdot 10^{-3} \text{Torr}$.

Τα υλικά μπορούν να υποστούν θρυμματισμό σε ένα σύστημα στο οποίο η ενέργεια ιονισμού παρέχεται από dc τροφοδοσία (dc sputtering). Το υλικό που εναποτίθεται ονομάζεται στόχος (target) και δημιουργεί την κάθοδο του συστήματος. Η άνοδος τοποθετείται σε απόσταση 1 έως 12 cm από το στόχο και συνδέεται στο θετικό ακροδέκτη μια dc τροφοδοσίας υψηλής τάσης, με τον αρνητικό ακροδέκτη συνδεδεμένο στο στόχο.

Η τεχνική του RF sputtering μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μονωτικών και αγώγιμων στρωμάτων. Η γεωμετρία του συστήματος είναι ουσιαστικά η ίδια με αυτή του συστήματος dc sputtering. Μεταξύ της ανόδου και της καθόδου εφαρμόζεται ένα πεδίο ραδιοσυχνοτήτων (3kHz-300kHz), το οποίο βοηθά στον περιορισμό της εκκένωσης στην περιοχή του στόχου.

Μια άλλη παραλλαγή αποτελεί η μέθοδος του μαγνητικού θρυμματισμού (Magnetron Sputtering) όπου εκτός από το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αναπτύσσεται μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος, εφαρμόζεται κάθετα σε αυτό (δηλαδή παράλληλα με την εκτειθέμενη επιφάνεια του στόχου) ένα μαγνητικό πεδίο, το οποίο συντελεί στην αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης.

Η μέθοδος sputtering έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή δομών MOS με νανοκρυστάλλους [8, 9]. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται εξάχνωση καθαρού Si ή στόχου SiO_x με τη βοήθεια r.f. πηγής. Κατά την πρώτη περίπτωση όπου χρησιμοποιείται ως στόχος καθαρό Si στο σύστημα εισάγεται και μοριακό οξυγόνο. Τελικά, εναποτίθεται ένα στρώμα υποστοιχειομετρικού άμορφου οξειδίου του πυριτίου πάνω σε ένα πολύ λεπτό οξείδιο σήραγγος ($d=2\text{nm}$). Αμέσως μετά, ακολουθεί εναπόθεση στοιχειομετρικού στρώματος SiO_2 (οξείδιο ελέγχου). Εν συνεχεία γίνεται ανόπτηση του δείγματος στους 1000°C σε αδρανή ατμόσφαιρα για μία ώρα περίπου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να σχηματιστούν νανοκρύσταλλοι Si με μέση διάμετρο περίπου 5 nm.

- Η ιοντική επιμετάλλωση (Ion Plating) είναι μια υβριδική μέθοδος αφού παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τη θερμική εξάχνωση αλλά διαφέρει από την τελευταία στο ότι μέρος των παραγόμενων σωματιδίων ιονίζεται πριν φτάσει στο υπόστρωμα. Χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μετάλλων και κραμμάτων αυτών όπως του τιτανίου, αργιλίου, χαλκού, χρυσού και παλλαδίου. Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται για την παραγωγή θαλάμων ακτίνων X (X Ray tubes), παρεμβυσμάτων (flanges) από αργίλιο για θαλάμους κενού, διακοσμητικών ειδών, εξαρτημάτων για αεροδιαστημικές εφαρμογές κ.α.
- Η παλμική εναπόθεση με laser (Pulsed Laser Deposition-PLD) άρχισε να αξιοποιείται ως μέθοδος εναπόθεσης υλικών τη δεκαετία του 1960, όταν εφευρέθηκαν τα πρώτα lasers. Παρόλα αυτά η μέθοδος PLD δεν κατάφερε να κερδίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας παρά μόνο πολύ αργότερα, το 1987 όταν οι Dijkamp και Venkatesan χρησιμοποίησαν με επιτυχία τη συγκεκριμένη μέθοδο [10] για την εναπόθεση λεπτού υμενίου από $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO). Η μέθοδος PLD αποτελεί μια φυσική μέθοδο ανάπτυξης λεπτών υμενίων κατά την οποία μια δέσμη ακτινοβολίας (συνήθως υπερύφους) προερχόμενη από ένα σύστημα laser υψηλής ενέργειας εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του στόχου υπό γωνία 45° με σκοπό την αποδόμηση στόχου από το επιθυμητό προς εναπόθεση υλικό. Για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη αποδόμηση του στόχου, γίνεται είτε σάρωση του στόχου από τη δέσμη του είτε περιστροφή του στόχου με ταυτόχρονη μετακίνηση αυτού. Απέναντι από το στόχο και σε απόσταση 3-5 cm τοποθετείται το υπόστρωμα, πάνω στο οποίο θα γίνει η εναπόθεση του υλικού. Το υπόστρωμα στηρίζεται σε μια διάταξη, η οποία έχει τη δυνατότητα να το θερμαίνει ομοιόμορφα. Η θερμοκρασία του υποστρώματος κυμαίνεται από RT (Room-Temperature-Θερμοκρασία Περιβάλλοντος) έως τους 800°C .
- Μια από τις πλέον ευέλικτες τεχνικές για την ανάπτυξη επιταξιακών στρωμάτων είναι η επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy). Αναφέρουμε απλά, ότι ο όρος επιταξία (από τις ελληνικές λέξεις “επί” και “τάξις”) αφορά την τεχνική δημιουργίας κρυστάλλων με συγκεκριμένο προσανατολισμό πάνω σε ένα κρυσταλλικό υπόστρωμα. Στην επιταξία μοριακής δέσμης το υπόστρωμα βρίσκεται σε συνθήκες εξαιρετικά υψηλού κενού (Ultra High Vacuum-UHV), δηλαδή σε πιέσεις από 10^{-7} έως 10^{-11} mbar ώστε να αποκλειστεί η πιθανότητα παρουσίας ανεπιθύμητων προσμίξεων, και βάλλεται από ατομικές ή μοριακές δέσμες των στοιχείων που θέλουμε να προσθέσουμε. Για παράδειγμα, για να δημιουργηθεί στρώμα από AlGaAs σε υπόστρωμα από GaAs, τα κύρια στοιχεία Al, Ga, As και οι τυχόν προσμίξεις θερμαίνονται σε χωριστά κυλινδρικά κελιά από όπου εξαχνώνονται με τη

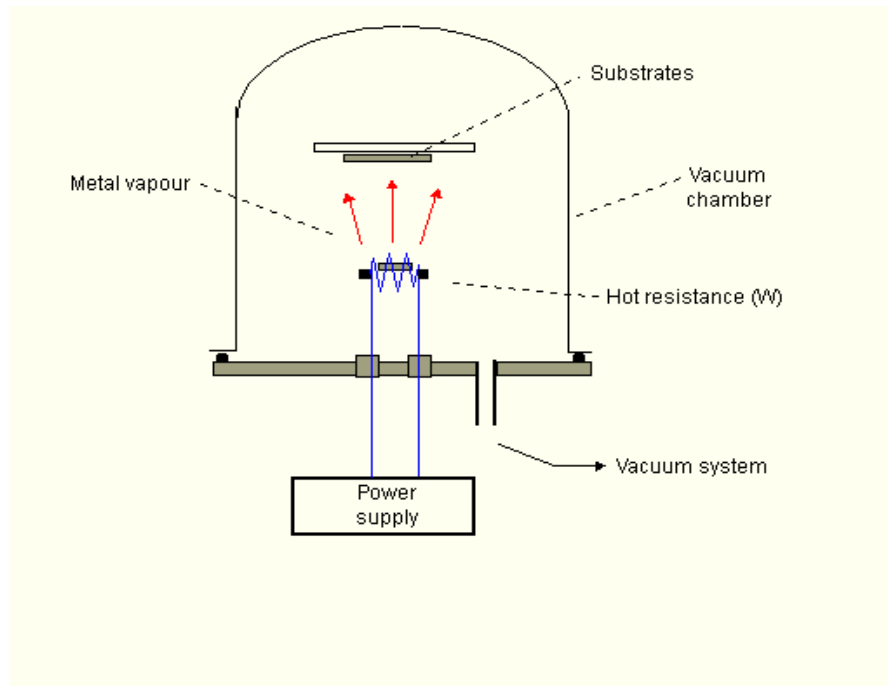
μορφή δέσμης. Οι δέσμες των στοιχείων βάλλουν προς τον ίδιο στόχο, και μέσα από περιβάλλον εξαιρετικά υψηλού κενού κατευθύνονται προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Οι ρυθμοί με τους οποίους οι ακτίνες βάλλουν την επιφάνεια ελέγχονται με εξαιρετική ακρίβεια και έτσι, αναπτύσσονται οι μονοκρυσταλλοί, έχοντας τις επιθυμητές αναλογίες ατόμων. Το υπόστρωμα θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία [11]. Επίσης, μπορούν να επιτευχθούν απότομες μεταβολές στη συγκέντρωση των προσμίξεων κατά την ανάπτυξη των επιταξιακών στρωμάτων με τη μεταβολή π.χ. της αναλογίας ατόμων Al και Ga στην προσπίπτουσα δέσμη, κατά την ανάπτυξη ημιαγωγών της μορφής AlGaAs. Αυτό επιτυγχάνεται από τις ειδικές περσίδες ελέγχου ροής στις δέσμες των εξαχνώμενων ατόμων. Χαρακτηριστικό της τεχνικής MBE είναι ο χαμηλός ρυθμός εναπόθεσης (deposition rate), τυπικά μικρότερος από 1μm/hr.

Επειδή για την επιταξία μοριακής δέσμης απαιτείται τεχνολογία εξαιρετικά υψηλού κενού και λεπτομερειακός έλεγχος, το MBE απαιτεί πολύ προηγμένα ηλεκτρονικά συστήματα ελέγχου και αποτελεί την τεχνολογία αιχμής για την ανάπτυξη επιταξιακών στρωμάτων. Η ευελιξία της μεθόδου αυτής εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα για πολλές εφαρμογές και έχει ήδη δοκιμασθεί σε διαστημικό περιβάλλον προκειμένου να αναπτυχθούν υλικά σε συνθήκες απουσίας του γήινου μαγνητικού πεδίου όπως και του πεδίου βαρύτητας. Χρησιμοποιείται επίσης, στην κατασκευή οπτοηλεκτρονικών και μικροκυματικών διατάξεων υψηλής ακρίβειας.

Τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί η κατασκευή δομών MOS με νανοσωματίδια Ge χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της επιταξίας μοριακής δέσμης (MBE) [3]. Με αυτή τη μέθοδο αναπτύχθηκαν νανοκρυσταλλοί Ge μέσα σε μήτρα SiO₂. Αρχικά, αναπτύχθηκε ένα θερμικό λεπτό οξειδίο σήραγγος. Κατόπιν, αναπτύχθηκε με χρήση συστήματος MBE στρώμα καθαρού Ge πάχους 0,7nm και εν συνεχεία πάνω από αυτό αναπτύχθηκε ένα στρώμα πολυκρυσταλλικού Si. Ακολούθησε γρήγορη θερμική ανόπτηση σε ατμόσφαιρα O₂ για χρόνους μεταξύ 10-20 min.. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας σχηματίστηκε σημαντική ποσότητα συμπλεγμάτων GeO₂. Τα συμπλέγματα GeO₂ μετασχηματίστηκαν σε νανοκρυστάλλους Ge με ανόπτηση στους 950⁰C σε ατμόσφαιρα N₂ για μερικά δευτερόλεπτα. Οι νανοκρυσταλλοί που αναπτύσσονται με αυτή τη μέθοδο έχουν διάμετρο περίπου ίση με 4 nm και επιφανειακή πυκνότητα περίπου 10¹² cm⁻². Η επιταξία μοριακής δέσμης είναι μια μέθοδος με την οποία μπορούμε να ελέγξουμε με ακρίβεια το μέγεθος και την πυκνότητα των νανοκρυστάλλων[3].

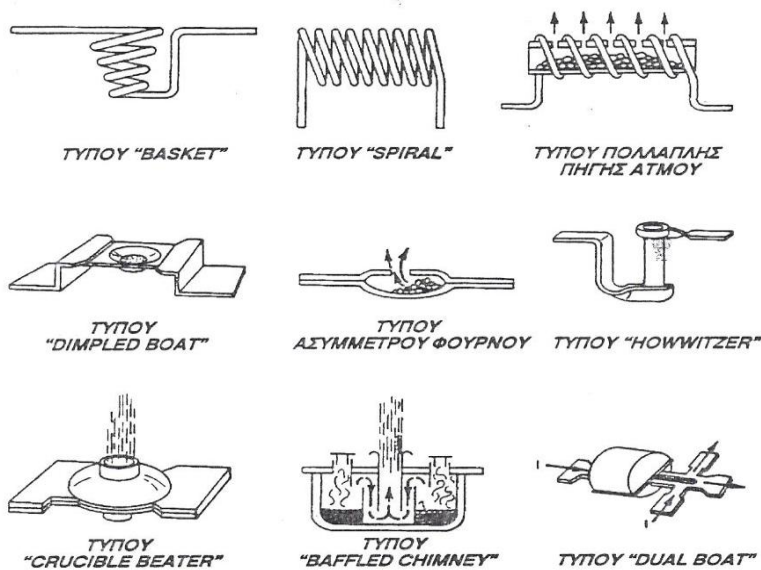
- Η εξαχνωση (evaporation) μπορεί να γίνει με θερμικό τρόπο (thermal

evaporation) ή με τη βοήθεια δέσμης ηλεκτρονίων (e-beam ή e-gun evaporation). Στη θερμική εξάχνωση το προς εναπόθεση υλικό τοποθετείται σε υποδοχέα από δύστηκτο υλικό (W, Mo, Ta), το οποίο τροφοδοτείται από πηγή υψηλού ρεύματος, με αποτέλεσμα να θερμαίνεται, και έτσι το υλικό με μικρότερο σημείο τήξης να εξαχνώνεται.



Σχήμα 3.4 : Σχηματικό διάγραμμα συστήματος που χρησιμοποιείται για θερμική εξάχνωση

Στο επόμενο σχήμα δίνονται μερικοί συνηθισμένοι τύποι θερμικών πηγών εξάχνωσης.



Σχήμα 3.5 : Τύποι θερμικών πηγών

Για να έχουμε ομοιόμορφη εξάχνωση σε ένα μεγάλο αριθμό υποστρωμάτων, μπορεί να είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί μια σειρά πηγών και ένας μηχανισμός που συγκρατεί το υπόστρωμα και έχει τη δυνατότητα στροφής του στις δύο διαστάσεις. Πολλά υλικά, όπως το αλουμίνιο, ο χρυσός, ο χαλκός, το χρώμιο και το νικέλιο, εναποτίθενται εύκολα με θερμική εξάχνωση. Τα κράματα μπορεί να είναι δύσκολο να εξαχνωθούν εξαιτίας των διαφορετικών ρυθμών εξάχνωσης των συστατικών τους. Συνήθως γίνεται ταυτόχρονη εναπόθεση των ποικίλων στοιχείων από ξεχωριστές πηγές.

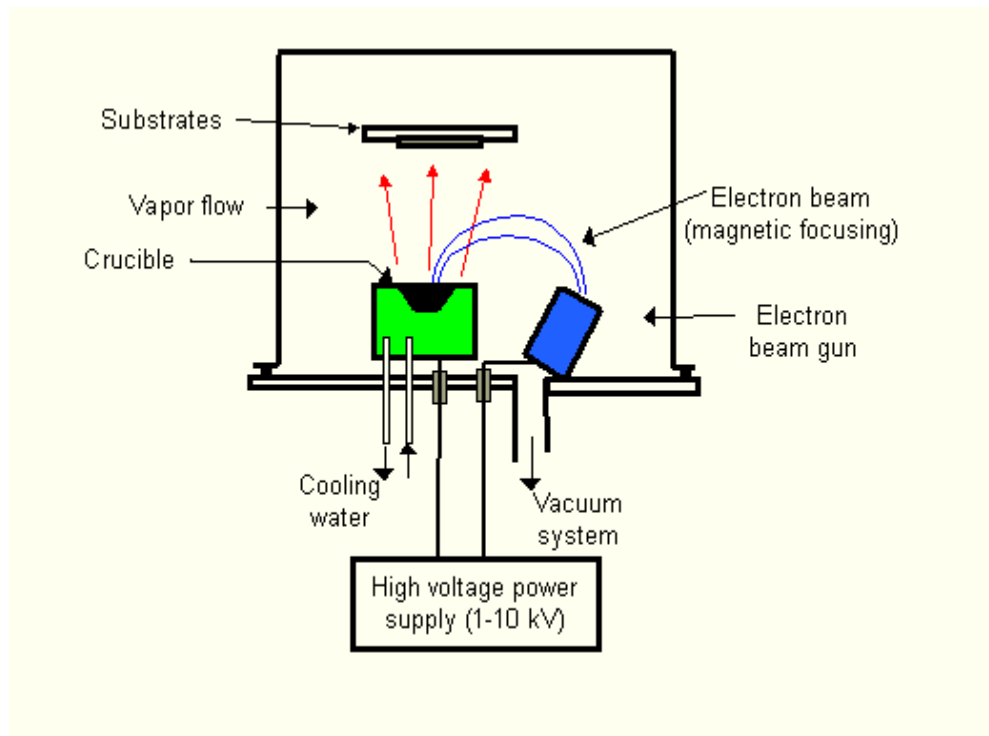
Η μέθοδος εξάχνωσης είναι χαμηλού κόστους αλλά παρουσιάζει το μειονέκτημα της μόλυνσης με προσμίξεις που λόγω των υψηλών θερμοκρασιών των χρησιμοποιούμενων δοχείων τήξης, εκπέμπονται και εισέρχονται στο λεπτό στρώμα της εναπόθεσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα δύστηκτα μέταλλα δημιουργούν κράματα με τα προς εναπόθεση υλικά (για παράδειγμα εξάχνωση Al σε υποδοχέα W). Η ποσότητα των υλικών που εξαχνώνονται ανά μονάδα χρόνου είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του μοριακού βάρους του υλικού [12]. Ο ρυθμός εναπόθεσης ενός φιλμ εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως : την απόσταση μεταξύ της πηγής και του υποστρώματος, τη σχετική κλίση της θέσης της πηγής ως προς το υπόστρωμα, τη γεωμετρία της πηγής και το συντελεστή συμπίκνωσης του εξαχνώμενου υλικού. Ο ρυθμός εναπόθεσης μπορεί να ρυθμιστεί κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης με ένα ηλεκτρονικό σύστημα. Η μέτρηση του ρυθμού εξάχνωσης γίνεται με τη βοήθεια ενός κρυσταλλικού ταλαντωτή (κρύσταλλος quartz). Ο κρύσταλλος τοποθετείται, μέσα στο θάλαμο εξάχνωσης, στην ίδια περιοχή με

τα υποστρώματα. Το εναποτιθέμενο στρώμα αλλάζει τον όγκο του κρυστάλλου και κατά συνέπεια τη συχνότητα του ταλαντωτή. Η θερμική εξάχνωση έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή νανοκρυστάλλων ψευδαργύρου με μέγεθος περίπου 100nm [13].

Στην εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam evaporation) χρησιμοποιείται επίσης θάλαμος υψηλού κενού μέσα στον οποίο βρίσκεται το σύστημα εξάχνωσης. Το προς εναπόθεση υλικό θερμαίνεται και εξαχνώνεται. Την τήξη και εξάχνωση του υλικού προκαλεί δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται με θερμιονική εκπομπή από ένα νήμα (filament), συνήθως βολφραμίου. Στο νήμα εφαρμόζεται μια υψηλή τάση (>7kV), με αποτέλεσμα να εκπέμπει ηλεκτρόνια τα οποία συγκροτούν τη δέσμη. Η δέσμη εκτρέπεται (κατά 270°) από ένα ταλαντούμενο μαγνητικό πεδίο και κατευθύνεται στην επιφάνεια του στόχου, όπου και προσκρούει μετατρέποντας την κινητική ενέργεια σε θερμότητα προκαλώντας την τήξη και εξάχνωση του υλικού. Το μαγνητικό πεδίο δημιουργείται από δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητών ενώ η ένταση και η συχνότητα ταλάντωσής του καθορίζουν την επιφάνεια σάρωσης της δέσμης των ηλεκτρονίων. Το προς εναπόθεση υλικό βρίσκεται τοποθετημένο σε ένα κατάλληλο σκαφίδιο (crucible) το οποίο ψύχεται.

Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα όπως υψηλή καθαρότητα του φιλμ, ακρίβεια πάχους, υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης και σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας. Η εντοπισμένη θέρμανση του υλικού σε συνδυασμό με την απαγωγή θερμότητας λόγω της συνεχούς υδρόψυξης ελαττώνουν σημαντικά τις ανεπιθύμητες εκροές αερίων από τα περιβάλλοντα εξαρτήματα [14]

Είναι επίσης δυνατή η συνεξάχνωση περισσότερων υλικών. Επίσης, η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλό ποσοστό προσμίξεων. Αυτό την έχει καταστήσει ως την κυρίαρχη τεχνική για τις επιμεταλλώσεις στη βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής. Τα κύρια υλικά επιμεταλλώσεων στη μικροηλεκτρονική που παράγονται με e-beam evaporation είναι Pt, Al, Cu, Ti, Co.



Σχήμα 3.6 : Σχηματικό διάγραμμα συστήματος εξάχνωσης με κανόνι ηλεκτρονίων (e-gun evaporator)

3.5 Χαρακτηριστικά μεγέθη της εξάχνωσης

3.5.1 Ρυθμός εξάχνωσης

Το 1882 ο Hertz βασιζόμενος σε πειράματα πάνω στην εξάχνωση του υδραργύρου, παρατήρησε ότι οι ρυθμοί εξάχνωσης :

1. Δεν περιορίζονταν από ανεπαρκή θέρμανση της επιφάνειας του υλικού που πρόκειται να εξαχνωθεί
2. Ήταν ανάλογοι της διαφοράς ανάμεσα στην πίεση ισορροπίας (equilibrium vapor pressure) του Hg στη δεδομένη θερμοκρασία (P_e) και της υδροστατικής πίεσης που ασκείται επάνω στον υδράργυρο (P_h).

Ο Hertz συμπέρανε ότι το κάθε υγρό έχει μια συγκεκριμένη ικανότητα να εξατμίζεται σε δεδομένη θερμοκρασία. Επιπλέον, ο μέγιστος ρυθμός εξάχνωσης επιτυγχάνεται όταν ο αριθμός των μορίων που σχηματίζονται ισούται με αυτόν που απαιτείται για να ασκηθεί η πίεση που ισούται με την τάση ατμών ισορροπίας χωρίς κανένα να επιστρέφει στην επιφάνειά της.

Οι ιδέες αυτές οδήγησαν στη μορφοποίηση της βασικής εξίσωσης για το ρυθμό εξάχνωσης τόσο από στερεές όσο και από υγρές επιφάνειες :

$$\Phi_e = \frac{\alpha_e N_A (p_e - p_h)}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (3.1)$$

όπου

Φ_e είναι ο ρυθμός εξάχνωσης μετρούμενη σε άτομα (ή μόρια) ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου και

α_e είναι ο συντελεστής εξάχνωσης που παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1.

Όταν $\alpha_e = 1$ και $p_h = 0$ επιτυγχάνεται ο μέγιστος βαθμός εξάχνωσης. Η σχέση που προκύπτει στην περίπτωση αυτή, είναι :

$$\Phi_e = 3.513 \times 10^{22} \frac{p_e}{\sqrt{MT}} \text{ molecules/cm}^2 - \text{sec} \quad (3.2)$$

όπου η πίεση p_e εκφράζεται σε torr. Μια χρήσιμη παραλλαγή της σχέσης (3.2) είναι :

$$\Gamma_e = 5.834 \times 10^{-2} \sqrt{M/T} p_e \text{ g/cm}^2 - \text{sec} \quad (3.3)$$

όπου Γ_e είναι ο ρυθμός εξάχνωσης σε μονάδες μάζας.

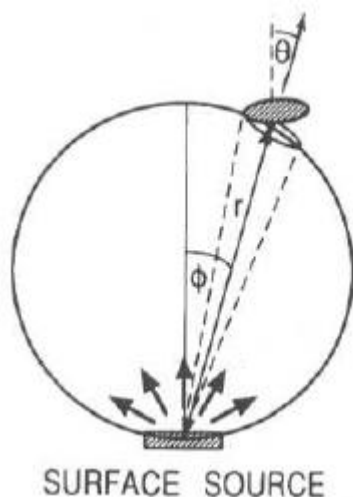
Σε πίεση 10^{-2} torr, μια τυπική τιμή του Γ_e για τα περισσότερα στοιχεία είναι περίπου $10^{-4} \text{ g/cm}^2 - \text{sec}$ της επιφάνειας του προς εξάχνωση στόχου. Ο κρίσιμος παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό εξάχνωσης είναι η θερμοκρασία, η οποία επιδρά έντονα στις τάσεις ατμών ισορροπίας.

3.5.2 Γεωμετρία της εναπόθεσης

Στην παράγραφο αυτή αναλύεται η γεωμετρία της εναπόθεσης η οποία επηρεάζεται από την τοποθεσία αλλά και το σχετικό προσανατολισμό τόσο της πηγής όσο και των υποστρωμάτων [6]. Σύμφωνα με την κινητική θεωρία, η ροή των μορίων που εξαχνώνονται από μια μικρή περιοχή ή την επιφάνεια της πηγής ακολουθεί την συνημιτονική κατανομή. Ο ρυθμός εναπόθεσης της μάζας ανά μονάδα επιφάνειας του υποστρώματος θα είναι :

$$\frac{d\overline{M}_e}{dA_s} = \frac{\overline{M}_e \cos\varphi \cos\theta}{\pi r^2} \quad (\text{g/cm}^2 - \text{sec}) \quad (3.4)$$

και εξαρτάται τόσο από τη γωνία εξάχνωσης όσο και από τη γωνία εναπόθεσης. Στην παραπάνω εξίσωση, \overline{M}_e είναι η ολική μάζα των ατμών που παράγεται από το στόχο, r είναι η απόσταση μεταξύ πηγής- υποστρώματος, φ είναι η γωνία που σχηματίζει η διεύθυνση της ροής των ατόμων με την κάθετη στην πηγή και θ είναι η γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα δέσμη των ατόμων πάνω στο υπόστρωμα με την κάθετη στο υπόστρωμα. Η μέγιστη ροή επιτυγχάνεται όταν $\theta=0$ και $\varphi=0$, δηλαδή θα πρέπει η ροή των ατμών να είναι κάθετη στην επιφάνεια του στόχου και να πέφτει επίσης κάθετα ως προς το υπόστρωμα [15].



Σχήμα 3.7 : Εξάχνωση από την επιφάνεια της πηγής

3.6 Περιγραφή του μηχανισμού ανάπτυξης των νανοκρυστάλλων

Αρχικά, καθώς άτομα μεεταλλού πέφτουν πάνω στο άμορφο στρώμα (SiO_2) δεν υπάρχει ικανός αριθμός γειτονικών ατόμων ώστε να δημιουργηθούν κέντρα δημιουργίας πυρήνων. Κατά την πρώτη φάση, η οποία ονομάζεται φάση εκκόλαψης η συγκέντρωση των γειτονικών ατόμων αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Μόλις αυτή η συγκέντρωση ξεπεράσει κάποια κρίσιμη τιμή, σχηματίζονται κέντρα πυρήνωσης (nucleation centers) καθώς, γειτονικά άτομα διαχέονται και ενώνονται το ένα με το άλλο σχηματίζοντας συστάδες ομοίων ατόμων (clusters). Σημειώνεται ότι η κρίσιμη τιμή της μάζας για τη δημιουργία κέντρων πυρήνωσης, προκειμένου να σχηματιστούν νανοκρύσταλλοι πάνω σε άμορφες επιφάνειες όπως αυτή του SiO_2 είναι η ύπαρξη ενός έως τεσσάρων ατόμων Au [16]. Κατά τη διάρκεια της δεύτερης αυτής φάσης δημιουργίας των κέντρων πυρήνων ο αριθμός των νανοκρυστάλλων αυξάνεται με γρήγορο ρυθμό, γιατί δημιουργούνται συνεχώς νέα κέντρα πυρήνωσης. Αρχικά, η φάση αυτή επικαλύπτεται με αυτή της δημιουργίας των κέντρων πυρήνωσης. Καθώς όμως η πυκνότητα των νανοκρυστάλλων φτάσει σε ένα κορεσμό η δημιουργία νέων κέντρων σταματά και όλα τα άτομα τα οποία φτάνουν πάνω στην άμορφη επιφάνεια δεσμεύονται από τους ήδη υπάρχοντες νανοκρυστάλλους οι οποίοι μεγαλώνουν. Μεγαλώνοντας οι νανοκρύσταλλοι μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα η πυκνότητά τους τελικά να μειώνεται. Υπογραμμίζεται ότι για να σχηματιστούν πυκνοί νανοκρύσταλλοι πρέπει το μήκος διάχυσης των ατόμων του μετάλλου πάνω στην άμορφη επιφάνεια να είναι μικρό.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [16], κατά την ανάπτυξη των νανοκρυστάλλων,

η πυκνότητα κορεσμού των νανοκρυστάλλων (N_s) είναι ανάλογη της ποσότητας:

$$R^{2i/5} \exp\left(\frac{2(E_i + (i+1)E_a - E_d)}{3kT}\right) \quad (3.5)$$

όπου:

R είναι ο ρυθμός εξάχνωσης των ατόμων του μετάλλου

i είναι η κρίσιμη τιμή του μεγέθους των συστάδων ατόμων του μετάλλου (clusters)

E_i είναι η ενέργεια σύνδεσης (binding energy) των συστάδων

E_a είναι η ενέργεια απορρόφησης των συστάδων

E_d είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης

Γενικά ισχύει ότι, $E_i > E_d$. Από τη σχέση 3.5 η πυκνότητα των νανοκρυστάλλων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Αυτό συμβαίνει, διότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της κινητικής ενέργειας των ατόμων του μετάλλου που βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια του SiO_2 με αποτέλεσμα την αύξηση των διαστάσεων των νανοκρυστάλλων και ταυτόχρονη μείωση της πυκνότητας για σταθερή ποσότητα εξαχνώμενου υλικού. Επίσης, αύξηση του ρυθμού εξάχνωσης (R) προκαλεί αύξηση της πυκνότητας των σχηματισθέντων νανοκρυστάλλων, διότι δημιουργούνται περισσότερα κέντρα πυρήνωσης στη μονάδα του χρόνου.

Αναφορές :

[1] E. Kapetanakis, Structure and Memory Effects of low energy Ge-implanted thin SiO₂ films, Essderc 1999

[2] I. Crupi, Memory Effects in MOS devices based on Si Quantum Dots, Materials Science and Engineering C 23 (2003), p.33-36

[3] X. Σαργέντης, 'Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Μεταλλικών Νανοκρυστάλλων στη Διεπιφάνεια SiO₂/HfO₂ με Εφαρμογή σε Δομές Στοιχείων Μνήμης', Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Η/Υ, ΕΜΠ, 2007

[4] Physical and electrical properties of Ge-implanted SiO₂ films, H. Fukuda et al., J. of Applied Physics vol.90, no.7 (October 2001)

[5] Tae-Sik Yoon, High spatial density nanocrystal formation using thin layer of amorphous Si_{0.7}Ge_{0.3} deposited on SiO₂, Applied Physics, volume 87, 2000

[6] M. Ohring, Materials Science of Thin Films, 2nd edition, Academic Press, 2002

[7] D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, 2nd edition, Elsevier Inc., 2010

[8] J. U. Schmidt, Investigation of Si nanocluster formation in sputter-deposited silicon sub-oxides for nanocluster memory structures, Materials Science and Engineering B 101 p.28-33, 2003

[9] W. L. Liu, P.F. Lee, J. Y. Dai, J. Yang, H.L.W. Chan, C. L. Choy, Z. T. Song and S. L. Feng, Applied Phys. Letters 86, 2005

[10] D. Dijkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. McLean, M. Croft, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 619

[11] <http://www-opto.e-technik.uni-ulm>

[12] www.georgiatech.edu

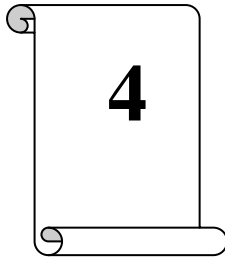
[13] K.Y. Ng, Amol Muley, Y.F. Chan, A.C.M. Ng, A.B. Djurišić, A.H.W. Ngan, Highly faceted metallic zinc nanocrystals fabricated by thermal evaporation, Materials Letters 60 (2006) 2423–2427, 2006

[14] N. Χρονοπούλου, Μελέτη νανομηχανικών και νανοτριβολογικών ιδιοτήτων και πρόσφυσης λεπτών υμενίων οξειδίου του πυριτίου (SiO₂) σε

υπόστρωμα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET), Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2011

[15] Θ. Μανουράς, Παρασκευή μεταλλικών νανοκρυσταλλικών υμενίων με τη μέθοδο sputtering, Σχολή Θετικών Επιστημών Τμήμα Επιστήμης Των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2004

[16] R. A. Rao et al., “Silicon nanocrystal based memory devices NVM and DRAM applications”, *Solid-State Electronics* 48 (2004) p.1463-73



Μορφολογικός Χαρακτηρισμός Νανοδομών

4.1 Εισαγωγή

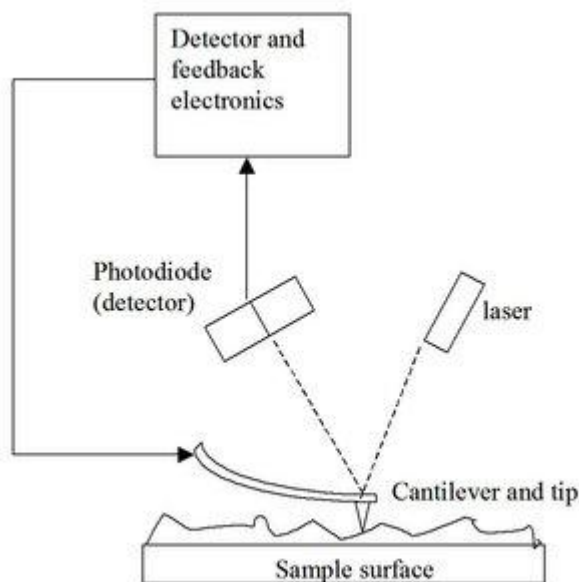
Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη και τον χαρακτηρισμό των παραχθέντων νανοδομών. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας πραγματοποιήθηκε μέσω της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy-AFM), οι βασικές αρχές της οποίας αναλύονται στη συνέχεια.

4.2 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM)

Το Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscope-AFM) παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1986 σε ένα άρθρο του Binnig και των συνεργατών του [1], το οποίο έχει χαρακτηριστεί βάσει αριθμού αναφορών ως το τέταρτο πιο σημαντικό άρθρο Φυσικής της περιόδου 1958-2002. Η κατασκευή του AFM βασίστηκε στο Μικροσκόπιο Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscope-STM), του οποίου αποτέλεσε βελτίωση καθώς το τελευταίο μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μόνο σε αγωγίμα δείγματα. Αν και έχουν περάσει μόλις δύο δεκαετίες από τότε, το AFM εξελίχθηκε σε ένα εύχρηστο μικροσκόπιο-ειδικά μετά τις τροποποιήσεις που εισήγαγαν στο οπτικό του σύστημα οι Meyer και Amer [2] με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται ευρέως για τη λήψη εικόνων υψηλής ανάλυσης, από την επιφάνεια δειγμάτων και τη μέτρηση δυνάμεων με ευαισθησία μερικών pN.

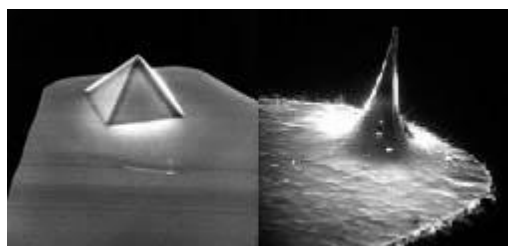
Μια διάταξη AFM περιλαμβάνει μια αιχμηρή ακίδα στερεωμένη στην άκρη ενός βραχίονα, τόσο λεπτού και εύκαμπτου ώστε να προσομοιάζεται με ελατήριο. Η σχετική κίνηση του δείγματος ως προς την ακίδα, στο επίπεδο xy αλλά και στον κατακόρυφο άξονα z , ελέγχεται μέσω ενός σαρωτή-πιεζοκρυστάλλου (σχήμα 4.1). Η συγκράτηση της ακίδας στην επιφάνεια κατά τη σάρωση εξασφαλίζεται μέσω των δυνάμεων, οι οποίες αναπτύσσονται ανάμεσά τους-ηλεκτροστατικών, μαγνητικών, Van der Waals ή άλλων-ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού και τον επιλεγμένο τρόπο σάρωσης. Για τον έλεγχο της σάρωσης, μια δέσμη laser (μέγιστης ισχύος 5mW, μήκος κύματος $\lambda \approx 670nm$), η οποία προσπίπτει κατακόρυφα και ανακλάται από την πάνω πλευρά του βραχίονα, οδηγείται σε μια διαιρεμένη σε ημισφαίρια φωτοδίοδο. Στη θέση ηρεμίας ο βραχίονας είναι άκαμπτος και η ανακλώμενη δέσμη προσπίπτει στο κέντρο της φωτοδίοδου. Καθώς όμως η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια ακολουθώντας την τοπογραφία της, αναγκάζεται να κάμπτεται. Η κάμψη αυτή παρακολουθείται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα, το οποίο

υπολογίζει τη διαφορά του σήματος στα αντίθετα ημισφαίρια της φωτοδιόδου και ενεργοποιεί μια διαδικασία ανάδρασης, ώστε να επαναφέρει το σήμα στη αρχική θέση και κατά συνέπεια τον βραχίονα στην κατάσταση ισορροπίας του. Κατάληξη της ανάδρασης είναι μια ηλεκτρική διέγερση προς τον πιεζοκρύσταλλο, η οποία ρυθμίζει το ύψος του και ανάλογα προσεγγίζει ή απομακρύνει το δείγμα από την ακίδα.



Σχήμα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση διάταξης AFM. Η δέσμη laser ανακλάται από την πάνω πλευρά του βραχίονα της ακίδας στην φωτοδιόδο, η οποία τροφοδοτεί το κύκλωμα ανάδρασης με ένα σήμα τάσης. Από το σύστημα ελέγχου το διορθωτικό σήμα καταλήγει στο σαρωτή για τη ρύθμιση του ύψους του και τη διατήρηση σταθερής δύναμης, δηλαδή σταθερής απόστασης ακίδας-επιφάνειας κατά τη σάρωση.

Οι ακίδες αν και αποτελούν το μικρότερο διαστάσεων στοιχείο ενός AFM, είναι το σημαντικότερο, αφού καθορίζουν την ανάλυση των εικόνων, οι οποίες λαμβάνονται. Έχουν σχήμα κώνου ή τετράεδρης (ορισμένες φορές και) πεντάεδρης πυραμίδας (σχήμα 4.2). Οι ακίδες όπως και οι βραχίονες κατασκευάζονται από πυρίτιο (Si) ή νιτρίδιο του πυριτίου (Si_3N_4) ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζονται [3].

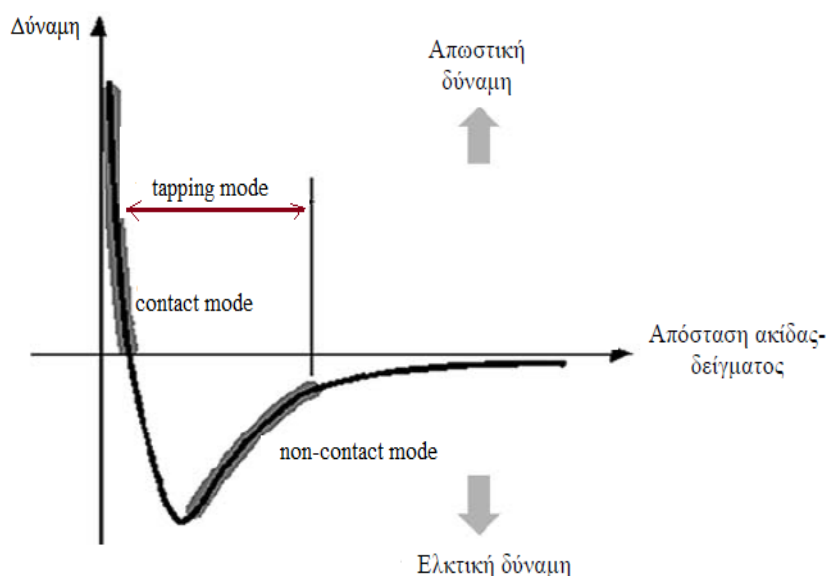


Σχήμα 4.2 Εικόνες SEM ακίδων AFM (με σχήμα πυραμίδων και κώνων) [4]

Ένα επίσης σημαντικό στοιχείο της διάταξης του AFM είναι ο σαρωτής. Ο σαρωτής είναι υπεύθυνος για την ελεγχόμενη επίπεδη κίνηση κατά τη σάρωση του δείγματος από την ακίδα. Η επίπεδη αυτή κίνηση είναι η σύνθεση μια παλινδρομικής κίνησης στον άξονα x , ο οποίος χαρακτηρίζεται ως ο ‘γρήγορος άξονας’ με μια ευθύγραμμη μετατόπιση στον άξονα y , ο οποίος χαρακτηρίζεται ως ο ‘αργός άξονας’. Ο σαρωτής παράλληλα διορθώνει τη σχετική απόσταση ακίδας- επιφάνειας στον κατακόρυφο άξονα z ανάλογα με το σήμα, το οποίο λαμβάνει από το σύστημα ανάδρασης. Για να είναι εφικτός ο έλεγχος της μετατόπισης στις τρεις διαστάσεις, ο σαρωτής κατασκευάζεται από μία ομάδα πιεζοκρυστάλλων, καθεμία από τις οποίες ελέγχει τη μετατόπιση σε ένα από τους άξονες x , y , z . Όταν στις άκρες ενός πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου εφαρμοστεί μια διαφορά δυναμικού, τότε αυτός επιμηκύνεται ή συστέλλεται.

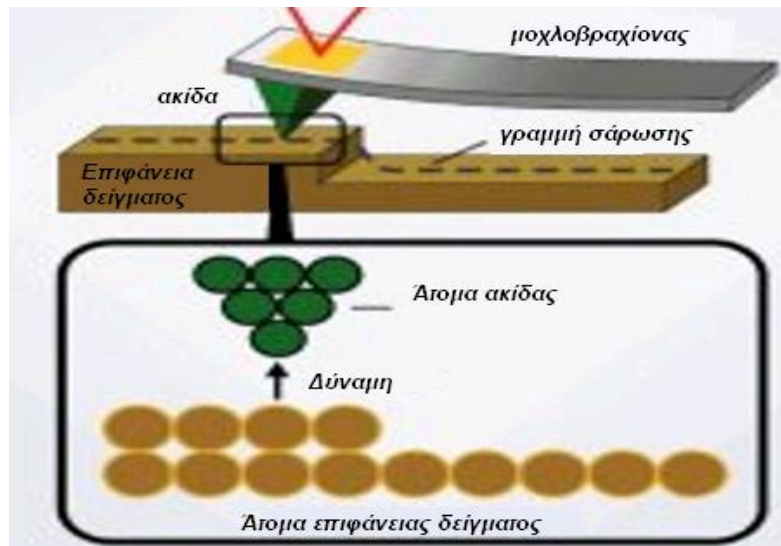
Το κύκλωμα ανάδρασης είναι αυτό, το οποίο διατηρεί την ακίδα κατά τη σάρωση σε τέτοια απόσταση από το δείγμα, ώστε να εξασφαλίζεται η επαφή τους χωρίς όμως να κινδυνεύει να καταστραφεί η ακίδα, ενώ παράλληλα παράγει το σήμα, το οποίο χρησιμοποιείται για την ψηφιακή αναπαραγωγή της εξεταζόμενης επιφάνειας. Αποτελείται από τη φωτοδίοδο, στην οποία προσπίπτει η ανακλώμενη από τον καμπτόμενο βραχίονα της ακίδας δέσμη laser και ένα σύστημα ελέγχου (controller), του οποίου τις παραμέτρους λειτουργίας ρυθμίζει ο χειριστής του μικροσκοπίου μέσω ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή [3].

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στο AFM για την λήψη εικόνων, εξαρτώνται από τη σχέση μεταξύ της δύναμης που αναπτύσσεται από την αλληλεπίδραση της ακίδας με την επιφάνεια του δείγματος, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί :



Σχήμα 4.3: Ελκτικές και απωστικές δυνάμεις ως συνάρτηση της απόστασης της ακίδας από την επιφάνεια του δείγματος [5]

Είναι ευκολότερο να κατανοηθεί η παραπάνω καμπύλη, με τη θεώρηση ότι η μύτη της ακίδας αποτελεί μια ομάδα ατόμων που αλληλεπιδρούν με μια άλλη ομάδα ατόμων, την επιφάνεια του δείγματος, όπως φαίνεται στην εικόνα (4.4).



Σχήμα 4.4 : Αλληλεπίδραση ακίδας-επιφάνειας του δείγματος.

Στη δεξιά πλευρά της καμπύλης τα άτομα των δύο επιφανειών έχουν μεγάλη απόσταση μεταξύ τους. Καθώς αυτά πλησιάζουν προοδευτικά, αρχίζουν ελαφρώς να έλκονται. Οι ελκτικές δυνάμεις αυξάνονται μέχρι τα άτομα να έρθουν τόσο κοντά που τα ηλεκτρονιακά νέφη τους να απωθούνται. Η ηλεκτροστατική άπωση γίνεται μεγαλύτερη από τις ελκτικές δυνάμεις και τελικά η συνισταμένη δύναμη γίνεται απωστική. Η κλίση της καμπύλης στην περιοχή της άπωσης είναι πολύ απότομη. Αυτή η δύναμη είναι πολύ μεγαλύτερη από οποιαδήποτε δύναμη προσπαθεί να φέρει τα άτομα περισσότερο κοντά. Έτσι, οποιαδήποτε προσπάθεια προς την κατεύθυνση μείωσης της απόστασης θα έχει ως αποτέλεσμα την αλλοίωση ή καταστροφή της ακίδας ή του δείγματος.

Στην τεχνική επαφής (contact mode), η αιχμή της ακίδας βρίσκεται τοποθετημένη σε απόσταση μικρότερη από μερικά angstroms (10^{-10} m) από την επιφάνεια του δείγματος και οι ατομικές δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι απωθητικές. Εξαιτίας της συνεχούς επαφής με το δείγμα, οι βραχίονες που χρησιμοποιούνται είναι εύκαμπτοι, παρέχοντας έτσι υψηλή ευαισθησία και αποφεύγοντας υπερβολικές επιδράσεις της ακίδας επάνω στο δείγμα. Η τεχνική επαφής μπορεί να θεωρηθεί είτε ως τεχνική 'σταθερού ύψους' είτε ως τεχνική 'σταθερής δύναμης'. Στην πρώτη περίπτωση η ακίδα διατηρείται σε σταθερό ύψος από το δείγμα ενώ η τοπογραφία διαμορφώνεται από τη μεταβολή της δύναμης μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος. Στη δεύτερη περίπτωση η δύναμη παραμένει σταθερή και η σύνθεση της εικόνας στηρίζεται στο σήμα διόρθωσης δηλαδή στο σήμα του ύψους.

Οι τεχνικές της μη-επαφής (non-contact mode) και της ταλαντούμενης ακίδας (tapping ή intermittent mode) αναπτύχθηκαν λόγω της ανάγκης απεικόνισης σε υψηλή ανάλυση της τοπογραφίας δειγμάτων, τα οποία παραμορφώνονται ή αποκολλώνται εύκολα από την ακίδα κατά τη σάρωση με την τεχνική της επαφής.

Στην τεχνική μη-επαφής (non-contact mode) χρησιμοποιείται δύσκαμπτος βραχίονας, ο οποίος εκτελεί εξαναγκασμένη ταλάντωση σε συχνότητα πολύ κοντά στη συχνότητα συντονισμού του (50-500 kHz). Το πλάτος της ταλάντωσης είναι δεκάδες ή εκατοντάδες angstroms. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι ελκτικές και είναι της τάξης των pN. Η απόσταση μεταξύ της ακίδας και του δείγματος είναι μερικές δεκάδες angstroms, δηλαδή η ακίδα βρίσκεται κοντά στο δείγμα αλλά δεν το αγγίζει.

Η τεχνική της ταλαντούμενης ακίδας (tapping ή intermittent mode) είναι παρόμοια με την τεχνική της μη-επαφής. Η μόνη διαφορά τους είναι ότι εδώ το πλάτος της εξαναγκασμένης ταλάντωσης είναι μεγαλύτερο (10-100nm) και όταν η ακίδα φθάσει στο κάτω άκρο της ταλάντωσης της μόλις που χτυπάει την επιφάνεια του δείγματος. Για κάποια δείγματα, όπως για παράδειγμα πολυμερή, η λειτουργία αυτή είναι προτιμότερη από τη λειτουργία επαφής, γιατί δεν αναπτύσσονται δυνάμεις όπως η τριβή, η οποία μπορεί να προκαλέσει φθορά στο δείγμα ή στην ακίδα. Είναι επίσης κατάλληλη για μαλακά δείγματα [6].

Ο πλέον αξιόπιστος μικροσκοπικός χαρακτηρισμός των νανοδομών γίνεται με μικροσκοπία (Transmission Electron Microscopy-TEM). Το μικροσκόπιο διέλευσης ηλεκτρονίων λειτουργεί με δέσμη ηλεκτρονίων τα οποία επιταχύνονται υπό τάση 200.000 V. Τα ηλεκτρόνια διέρχονται μέσα από το δείγμα και σκεδάζονται από τα άτομα του δείγματος. Με εικόνες επίπεδης τομής μπορεί να διαπιστωθεί το μέγεθος, η μορφή και η επιφανειακή πυκνότητα των νανοκρυστάλλων. Μέσω των εικόνων κάθετης τομής μπορεί να παρατηρηθεί ο τρόπος με τον οποίο είναι διατεταγμένα στο χώρο τα διάφορα στρώματα των παρασκευασθέντων δομών. Επίσης, με τη μέθοδο της απεικόνισης με υψηλή ανάλυση (High Resolution TEM-HRTEM) μπορεί να γίνει μεγέθυνση του δείγματος έως και 1.200.000 φορές. Η χρήση του TEM για το δομικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων μειονεκτεί σε σχέση με τη χρήση του AFM ως προς το ότι στην πρώτη περίπτωση απαιτείται να γίνει ειδική επεξεργασία των δειγμάτων προκειμένου αυτά να είναι έτοιμα να παρατηρηθούν στο μικροσκόπιο.

Αναφορές :

[1] Binnig G., Quate C.F. and Gerber C. 1986. Atomic force microscope, *Physical Review Letters*. 56: 930-933

[2] Meyer G. and Amer, Novel optical approach to atomic force microscopy, *Applied Physics Letters*. 53: 1045-1047

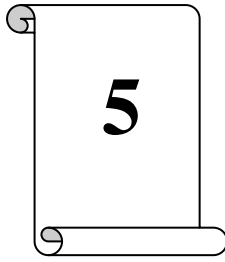
[3] Θ. Σ. Τσαπικούνη, ‘Μελέτη Αλληλεπίδρασης Ιωδογόνου- επιφανειών με τη χρήση μικροσκοπίου ατομικής δύναμης’, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2008

[4] www.physics.4u.gr

[5] Veeco Instruments Inc. ‘A practical guide to SPM’, 2005

[6] Ν. Φράγκης, Σημειώσεις για το μάθημα «Αρχές ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας» του ΔΠΜΣ Νανοεπιστήμες και Νανοτεχνολογία, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2003

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



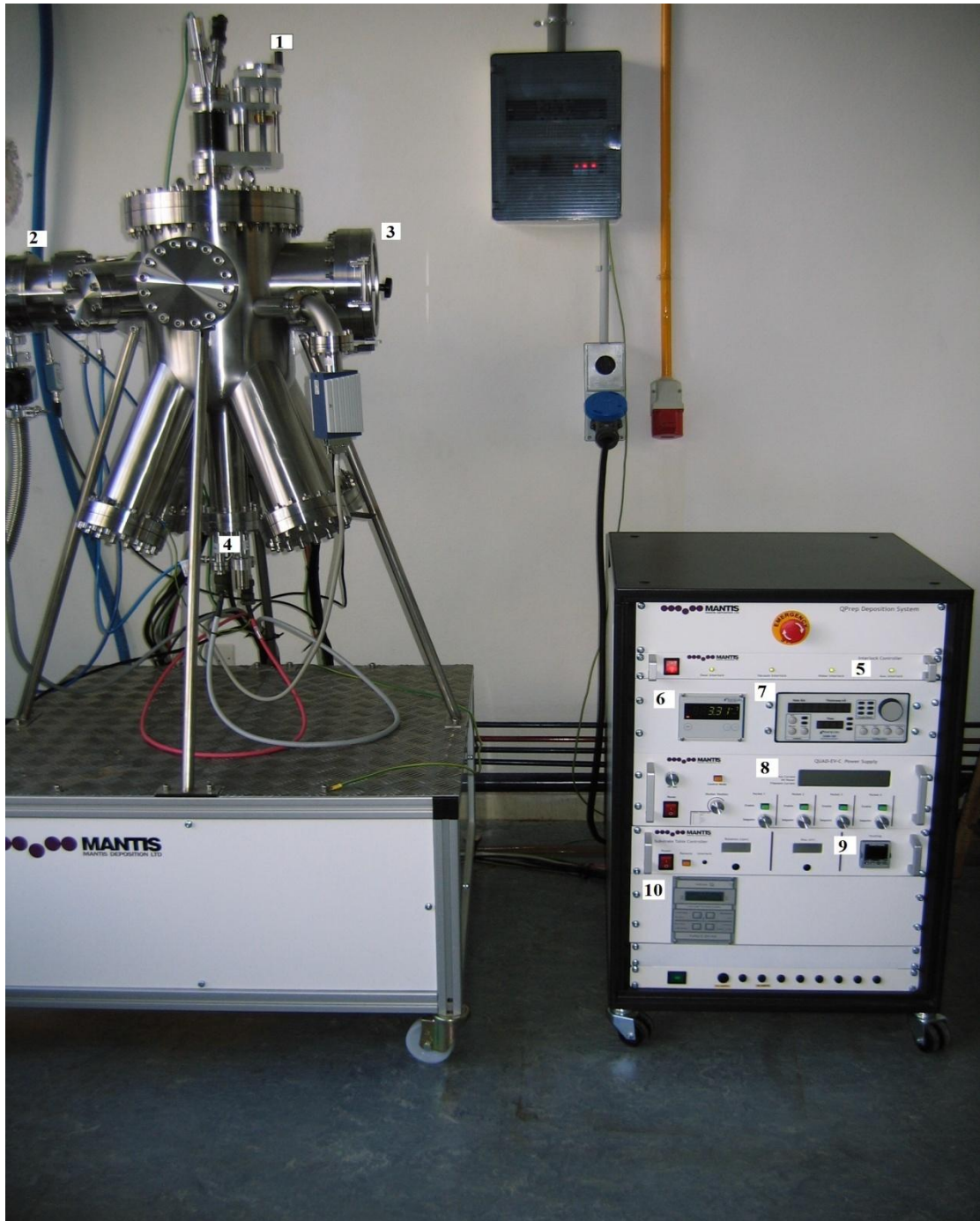
5 Κατασκευή των δομών MOS

5.1 Σύστημα εξάχνωσης

5.1.1 Επισκόπηση του συστήματος εξάχνωσης υψηλού κενού

Η κατασκευή των δομών έλαβε χώρα σε θάλαμο (σύστημα Mantis QPrep 250-BASE-1i) υψηλού κενού ($\sim 10^{-7}$ mbar), ο οποίος βρίσκεται στο εργαστήριο ‘Ηλεκτρονικών Υλικών και Νανοηλεκτρονικών διατάξεων’ της σχολής ΗΜΜΥ. Ο θάλαμος είναι εφοδιασμένος με τέσσερα κανόνια ηλεκτρονίων (e-guns). Το πάχος του υλικού που εξαχνώνεται μετράται με τη βοήθεια πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου (Surface Quality Monitor, SQM-160 Rate/Thickness Monitor). Η θερμοκρασία του υποστρώματος μεταβάλλεται με τη βοήθεια ηλεκτρικής αντίστασης. Η εισαγωγή των υποστρωμάτων στο θάλαμο γίνεται μέσω μιας αεροστεγούς πόρτας. Το δείγμα τοποθετείται πάνω στον υποδοχέα του υποστρώματος με την επιφάνεια που πρόκειται να γίνει η εξάχνωση να “κοιτάει” προς τα κάτω. Η άντληση του αέρα από το θάλαμο πραγματοποιείται με τη χρήση μιας αντλίας κενού χωρίς λάδι (SH-110 Dry Scroll Vacuum Pump) της εταιρείας Varian και μιας στροβιλομοριακής αντλίας (Varian TurboV-301). Η αντλία Varian SH-110 μειώνει την πίεση από ατμοσφαιρική σε $6,6 \cdot 10^{-2}$ mbar (ή $5 \cdot 10^{-2}$ Torr) με ταχύτητα άντλησης 90 lpm. Η μείωση της συνολικής πίεσης σε $3 \cdot 10^{-8}$ mbar επιτυγχάνεται με τη χρήση της στροβιλομοριακής αντλίας. Η άντληση επιτυγχάνεται μέσω μιας τουρμπίνας που περιστρέφεται με μεγάλη ταχύτητα (56.000 στροφές ανά λεπτό). Ο ρυθμός άντλησης της στροβιλομοριακής αντλίας διαφέρει ανάλογα με το αέριο το οποίο αντλείται (250 l/sec για N_2 , 220 l/sec για He και 200 l/sec για H_2).

Παρακάτω ακολουθεί ενδεικτική φωτογραφία του συστήματος.



Σχήμα 5.1 Θάλαμος υψηλού κενού (αριστερά) και μονάδα ελέγχου θαλάμου (δεξιά)

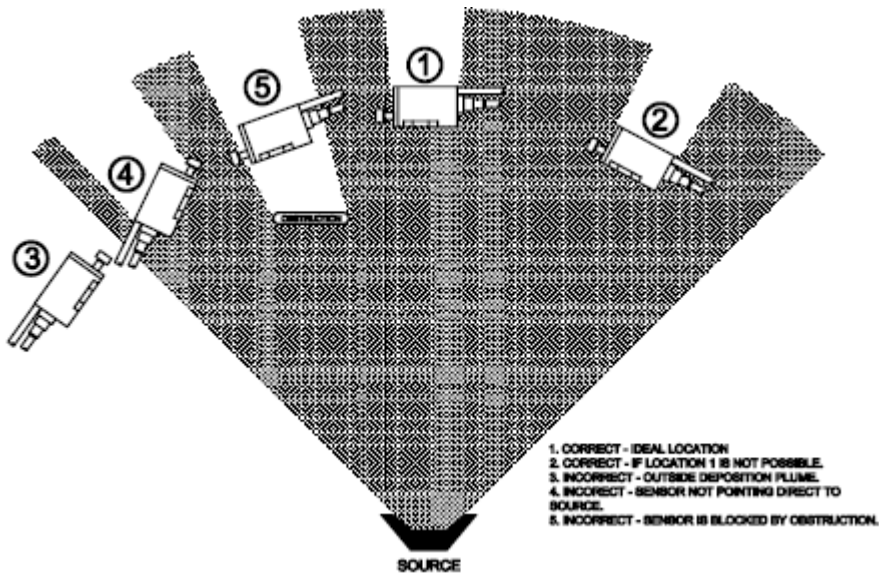
Τα βασικά μέρη της διάταξης είναι :

1. Ρυθμιστής θέσης του υποστρώματος μέσα στο θάλαμο ανάπτυξης
2. Στροβιλομοριακή αντλία (turbomolecular pump)
3. Παράθυρο παρατήρησης του εσωτερικού του θαλάμου εξάχνωσης

4. E-beam evaporator (EV series, Mantis Inc.)
5. Αλληλασφάλιση για το νερό (ελάχιστη ροή νερού : 0.7l/min), για την πόρτα του παραθύρου παρατήρησης, για την πίεση (μέγιστη πίεση : $5 \cdot 10^{-4}$ mbar) και βοηθητική αλληλασφάλιση (μπορεί να συνδεθεί με οποιοδήποτε αισθητήρα ή ελεγκτή, επιλέγεται ανάλογα με τις απαιτήσεις του εκάστοτε κατόχου του συστήματος)
6. Μέτρηση της πίεσης εντός του θαλάμου εξάχνωσης
7. SQM-160 Deposition Rate/Thickness Monitor. Ο τρόπος λειτουργίας του αναλύεται παρακάτω.
8. Τροφοδοτικό για το κανόνι ηλεκτρονίων
9. Συσκευή Eurotherm 3216 για τον έλεγχο και τον καθορισμό της θερμοκρασίας του υποστρώματος
10. Συσκευή ελέγχου (model :Turbo-V 301-AG) της στροβιλομοριακής αντλίας (output frequency 963Hz)

5.1.2 Εγκατάσταση της κεφαλής αισθητήρα (sensor head)

Ο κρύσταλλος χαλαζία βρίσκεται τοποθετημένος στην κεφαλή αισθητήρα (sensor head) της σειράς BDS-250 της εταιρείας INFICON. Η θέση του αισθητήρα εντός του θαλάμου εξάχνωσης είναι πολύ [1] σημαντική, και για το λόγο αυτό θα πρέπει να τοποθετείται σε θέση τέτοια ώστε ο κρύσταλλος να βρίσκεται ακριβώς απέναντι από το κέντρο της πηγής. Αν ο αισθητήρας είναι στραμμένος υπό γωνία ως προς την πηγή το εναποτιθέμενο πάχος του υλικού πάνω στον κρύσταλλο δεν θα είναι ίδιο σε όλη την επιφάνειά του. Ο παραπάνω παράγοντας επηρεάζει τη συνολική διάρκεια ζωής του κρυστάλλου και αυξάνει την πιθανότητα ο κρύσταλλος να ταλαντώνεται σε λανθασμένες συχνότητες. Για το λόγο αυτό ο κρύσταλλος θα πρέπει να τοποθετείται όσο πιο κοντά γίνεται στην πηγή και να μην υπάρχουν πιθανά εμπόδια ανάμεσα σε αυτόν και την πηγή. Στο επόμενο σχήμα, φαίνονται οι σωστές θέσεις και μη ενός αισθητήρα σε σχέση με την πηγή.



Σχήμα 5.2 : Αξιολόγηση πιθανών θέσεων του αισθητήρα

5.1.3 SQM-160 Deposition Rate/Thickness Monitor



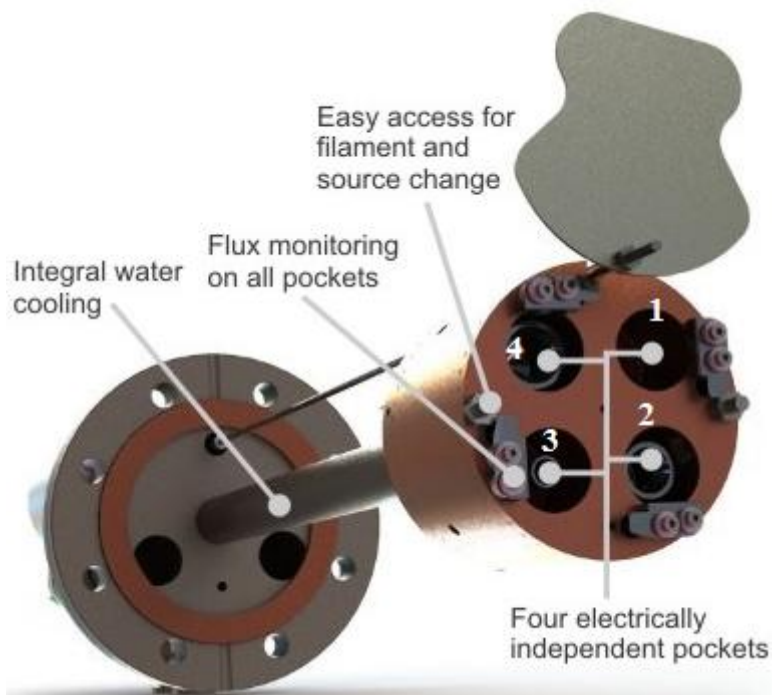
Σχήμα 5.3 : SQM-160 Deposition Rate/Thickness Monitor

Το SQM-160 Deposition Rate/Thickness Monitor [2] χρησιμεύει στην εισαγωγή των παραμέτρων των προς εξάχνωση υλικών αλλά και στη μέτρηση του ρυθμού (deposition rate) και του πάχους εξάχνωσης (thickness). Οι παράμετροι της εξάχνωσης είναι η πυκνότητα (density) του υλικού που πρόκειται να εναποτεθεί, το tooling factor και το z-ratio. Ακόμη, μετράει τον υπολειπόμενο χρόνο ζωής του πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου εντός του θαλάμου εξάχνωσης.

5.1.4 Εξαχνωτής ηλεκτρονικής δέσμης (electron beam evaporator)

Στο θάλαμο εξαχνωσης είναι προσαρμοσμένος ένας εξαχνωτήρας ηλεκτρονικής δέσμης (e-beam evaporator) της σειράς QUAD-EV-C (QUAD-EV-Co evaporation) της εταιρείας MANTIS [3]. Διαθέτει τέσσερις θέσεις εξαχνωσης για την ελεγχόμενη εξαχνωση υλικών κάτω από συνθήκες υψηλού κενού. Οι θέσεις (rocket) αυτές προορίζονται για εφαρμογές στις οποίες το πάχος των υμενίων κυμαίνεται από ένα κλάσμα μονομοριακού υμενίου έως και περίπου 100 nm και εναποτίθενται πάνω σε υποστρώματα με διάμετρο μερικών εκατοστών. Η δημιουργία υμενίων με πάχος μεγαλύτερο από 100nm είναι εφικτή, πρυποθέτει όμως συχνότερο ανεφοδιασμό των πηγών με το προς εναπόθεση υλικό.

Οι πηγές χρησιμοποιούνται για να θερμαίνουν τα υλικά που πρόκειται να εναποτεθούν σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 3000 °C (αν η πηγή είναι σε μορφή ράβδου). Η κλίμακα θερμοκρασιών για τον έλεγχο της εξαχνωσης κυμαίνεται από 200 έως και >3000 °C. Επιπρόσθετα, οι πηγές είναι σχεδιασμένες ώστε να λειτουργούν κάτω από συνθήκες πολύ υψηλού κενού με την ελάχιστη μόλυνση προς το σύστημα. Σαν αποτέλεσμα, ο εξαχνωτήρας έχει κατασκευαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να παρέχει επαρκή ψύξη σε όλα τα δομικά στοιχεία του επιτρέποντας έτσι στο κύριο σώμα του οργάνου να παραμένει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ακόμα και όταν παρέχεται μέγιστη ισχύς. Διαθέτει δύο υποδοχές, μία για την εφαρμογή υψηλής τάσης στα crucibles και μία για τα filaments και flux rods. Η θέση του σκέπαστρου (shutter), το οποίο εμποδίζει ή επιτρέπει τη ροή των ατόμων προς το υπόστρωμα, ρυθμίζεται με τη βοήθεια ενός μεταλλικού δακτυλίου. Ακόμη, το συγκεκριμένο μοντέλο του εξαχνωτήρα QUAD-EV-C μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ταυτόχρονη έως τεσσάρων υλικών (co-evaporation)



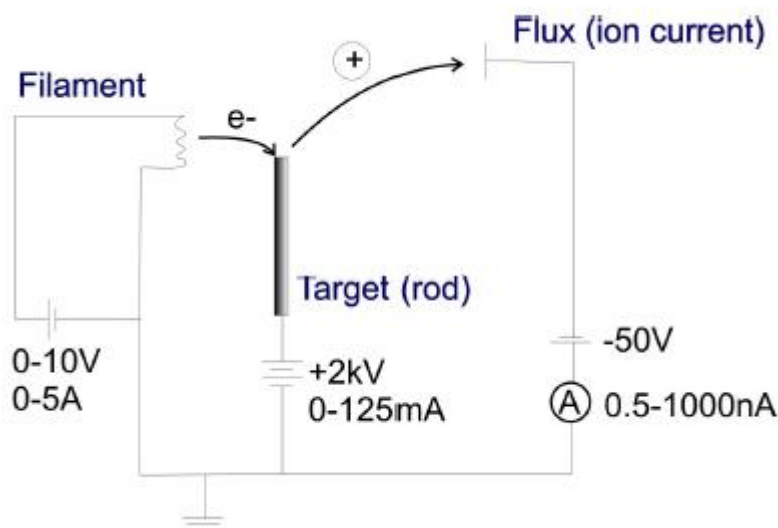
Σχήμα 5.4 : Σχηματικό διάγραμμα e-gun evaporator [5]

Αρχή λειτουργίας

Εντός του rod/crucible τοποθετείται το προς εξάχνωση υλικό, το οποίο βρίσκεται κοντά σε νήμα (filament) όπου εφαρμόζεται τάση 2kV. Όταν επαρκές ρεύμα περάσει από το filament, προκαλείται θερμονική εκπομπή ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα από το νήμα να απελευθερώνονται ηλεκτρόνια. Αυτά επιταχύνονται προς την τάση στην κάθοδο (τάση στο crucible/rod). Η δέσμη ηλεκτρονίων προσκρούει στην επιφάνεια με υψηλή ενέργεια και προκαλεί θέρμανση, η οποία στη συνέχεια οδηγεί σε εξάχνωση. Στο κανόνι ηλεκτρονίων υπάρχει και τρίτο ηλεκτρόδιο, υπό τάση μείον 50 V, το οποίο συλλέγει τα θετικά ιόντα του προς εξάχνωση υλικού. Με τη βοήθεια ευαίσθητου αμπερομέτρου μετριέται το ρεύμα (nA) που δημιουργούν αυτά τα ιόντα (ένδειξη flux current στον πίνακα του τροφοδοτικού). Ο αριθμός ιόντων αυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Η βαθμονόμηση γίνεται ως εξής : για συγκεκριμένο ρεύμα ιόντων, μετράται το πάχος του εναποτιθέμενου υλικού καθώς επίσης και ο χρόνος που διήρκεσε η εξάχνωση. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για διάφορες τιμές του ρεύματος. Ο ρυθμός εξάχνωσης ισούται με το πηλίκο του πάχους του υλικού που μετρήθηκε με τη διάρκεια της εξάχνωσης. Έτσι, προκύπτει η καμπύλη του ρυθμού εξάχνωσης σε συνάρτηση με το ρεύμα ιόντων, η οποία

χρησιμοποιείται προκειμένου να γνωρίζουμε για την κάθε τιμή του ρεύματος ιόντων, το ποιος θα είναι ο ρυθμός εξάχνωσης.

Η συνολική ισχύς ισούται με το γινόμενο του ρεύματος εκπομπής (mA) επί την τάση (σταθερή και ίση με 2 kV).



Σχήμα 5.5 : Αρχή λειτουργίας διάταξης κανονιού ηλεκτρονίων

Τρόπος Λειτουργίας

Το κανόνι ηλεκτρονίων είναι σχεδιασμένο για διαδοχική ή ταυτόχρονη εξάχνωση υλικών από τέσσερις ανεξάρτητες μεταξύ τους πηγές. Η ενεργοποίηση/απενεργοποίηση της κάθε θέσης επιτυγχάνεται μέσω του τροφοδοτικού. Όταν απενεργοποιείται μια θέση, αποσυνδέεται από την τάση τόσο το νήμα όσο και το crucible της αντίστοιχης θέσης. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το σκέπαστρο για να ελέγχονται οι θέσεις από τις οποίες εξαχνώνεται υλικό. Για ευκολία του χρήστη, το σκέπαστρο μπορεί να τοποθετηθεί σε έξι διαφορετικές θέσεις, επιτρέποντας έτσι τη μεταφορά των προϊόντων της εξάχνωσης από διαφορετικούς στόχους/υλικά. Με τη χρήση του σκεπάστρου μπορεί να επιτραπεί η μεταφορά των εξαχνώμενων ατόμων προς το υπόστρωμα όταν έχει επιτευχθεί ένας συγκεκριμένος ρυθμός εξάχνωσης. Αυτό σημαίνει ότι το συνολικό εναποτιθέμενο πάχος μπορεί να ελέγχεται με ακρίβεια.

Το τροφοδοτικό είναι σχεδιασμένο να λειτουργεί με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

1. Με έλεγχο του ρεύματος που διέρχεται από το νήμα (Filament Current Control) : Ο χρήστης ρυθμίζει απευθείας το ρεύμα που διέρχεται από το νήμα.

2. Με έλεγχο της ισχύος (HV power Control) : Ο χρήστης ρυθμίζει την ισχύ που επιθυμεί και το τροφοδοτικό ρυθμίζει το ρεύμα του νήματος για να επιτευχθεί το επιθυμητό ρεύμα εκπομπής και κατά συνέπεια η επιθυμητή ισχύς. Η τάση είναι σταθερή στα 2 kV.

3. Με έλεγχο της ροής (Flux Control) : Ο χρήστης ρυθμίζει την επιθυμητή ροή εξαχνώμενου υλικού και το τροφοδοτικό προσαρμόζει στα επιθυμητά επίπεδα το ρεύμα του νήματος για να την επιτύχει.

Κατά την εξάχνωση, το τροφοδοτικό συνίσταται να λειτουργεί σε HV Power Control ή σε Flux Current Control. Η λειτουργία σε Filament Control χρησιμοποιείται για απαέρωση της μονάδας μετά από τροποποιήσεις που μπορεί να έχουν γίνει στην κεφαλή του εξαχνωτήρα, για παράδειγμα αλλαγή των νημάτων ή καθαρισμός της κεφαλής. Στην παρούσα εργασία, για την εξάχνωση των υλικών, χρησιμοποιήθηκε η λειτουργία HV Power Control.

5.1.5 Συστήματα άντλησης αέρος από το σύστημα

Για να βρίσκεται ο θάλαμος εξάχνωσης σε κατάσταση υψηλού κενού, χρησιμοποιούνται αντλίες με σκοπό την αφαίρεση του αέρα από το σύστημα και την επίτευξη της επιθυμητής πίεσης που είναι απαραίτητη τόσο για την ανάπτυξη των νανοκρυστάλλων όσο και για τις διάφορες διεργασίες ανάπτυξης λεπτών υμενίων. Ο τρόπος που είναι σχεδιασμένη η κάθε αντλία, υπαγορεύει την κλίμακα της πίεσης εντός των ορίων της οποίας μπορεί να λειτουργεί. Η βιομηχανία κενού αναγνωρίζει τις κάτωθι περιοχές πιέσεων :

- Χονδροειδές κενό (coarse vacuum): 760-1 Torr
- Πρόχειρο κενό (rough vacuum) : $1-10^{-3}$ Torr
- Υψηλό κενό (high vacuum) : $10^{-4}-10^{-8}$ Torr
- Υπερυψηλό κενό (ultra high vacuum) : $10^{-9}-10^{-12}$ Torr

Η μετάβαση από την ατμοσφαιρική πίεση στο κάτω όριο της κλίμακας πολύ υψηλού κενού (περίπου 10^{-12} Torr) είναι ένα δυναμικό εύρος της τάξης του 10^{15} και υπερβαίνει τις ικανότητες μίας μόνο αντλίας. Πράγματι, για πίεση εντός του θαλάμου ίση με 10^{-4} απαιτούνται δύο αντλίες [5]. Έτσι λοιπόν, για να επιτευχθεί αρχικά ‘χαμηλό κενό’, χρησιμοποιείται μια αντλία ξηρής κύλισης (dry scroll pump) (σχήμα 5.6). Πρόκειται για μια σχετικά απλή διάταξη η οποία αποτελείται από ένα σταθερό και ένα κινητό μέρος, τα οποία

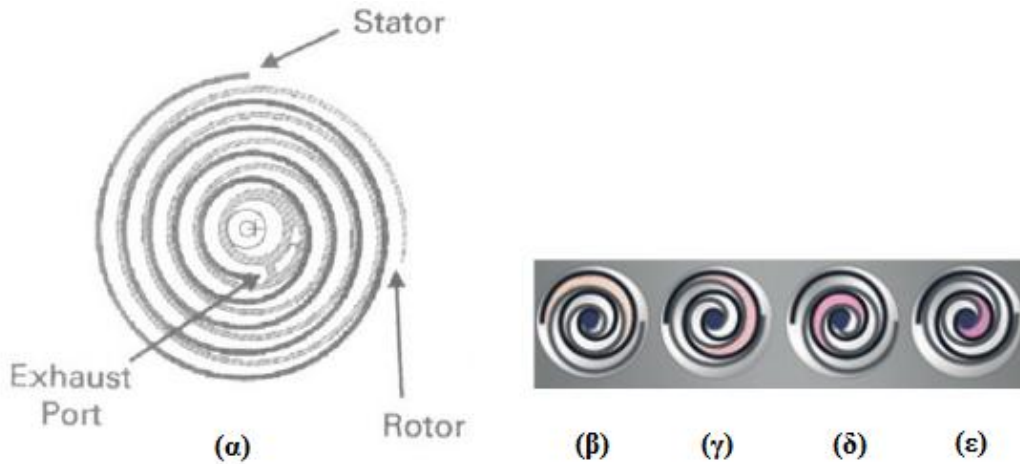
είναι φωλιασμένα το ένα μέσα στο άλλο. Σημειώνεται ότι το κινητό μέρος δεν περιστρέφεται αλλά διαγράφει μια τροχιά.



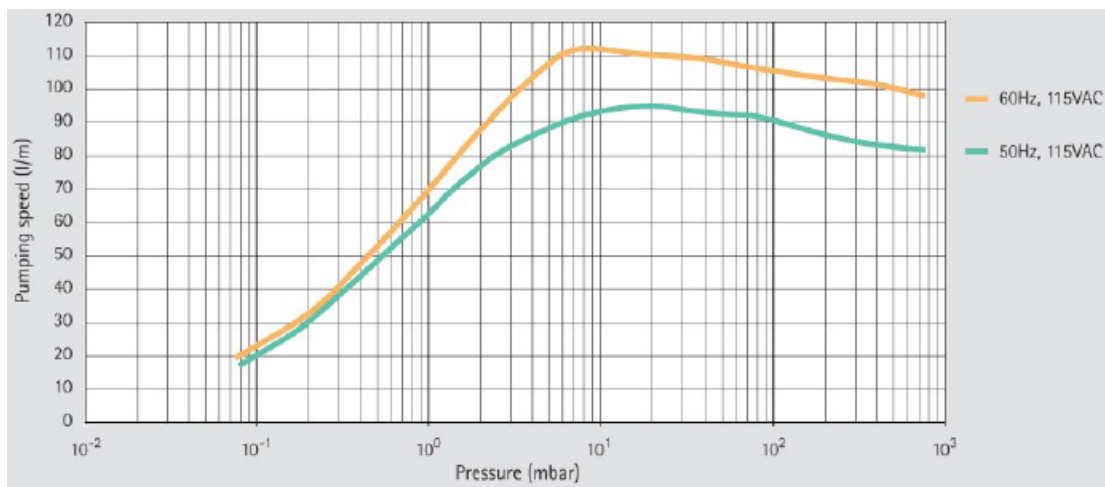
Σχήμα 5.6 : Dry-Scroll pump SH-110 Varian

Το αέριο εισέρχεται εντός του θαλάμου από την περιφέρεια και εν συνεχεία λόγω της δύναμης που δέχεται, διαγράφει ένα σπειροειδές ελικοειδές μονοπάτι έως ότου φθάσει στο άνοιγμα εξόδου που είναι τοποθετημένο στο κέντρο της αντλίας. Πιο αναλυτικά, καθώς το κινητό σπειροειδές μέρος διαγράφει τροχιά, έρχεται σε επαφή με τον στάτη σε συνεχώς μεταβαλλόμενα σημεία. Έτσι, όταν εισέλθει το αέριο από την περιφέρεια των ελασμάτων, κάποια στιγμή ο σύνδεσμος με την είσοδο κλείνει με αποτέλεσμα το αέριο να παγιδευτεί. Εν συνεχεία, η τροχιά του ρότορα προκαλεί τη μείωση του όγκου και τη συμπίεση του αερίου έως ότου όταν το αέριο φθάσει στο κέντρο της σπειροειδούς τροχιάς, όπου και βρίσκεται η έξοδος, έχει τη μέγιστη πίεση και τον ελάχιστο όγκο (σχήμα 5.7). Η είσοδος της αντλίας είναι τοποθετημένη στην περιφέρεια, η οποία μπορεί να σφραγίζεται με μια βαλβίδα, ανάλογα με το αν είναι επιθυμητή ή όχι η εισαγωγή του αέρα. Η τελική πίεση της αντλίας κύλισης είναι περίπου 1 Pa (10^{-2} Torr) (σχήμα 5.8). Επίσης, οι αντλίες κύλισης κατασκευάζονται σε μικρά μεγέθη της τάξης των 15-40 m³/h και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για 'υποστηρικτικούς' λόγους μαζί με στροβιλομοριακές αντλίες. Για τη σωστή λειτουργία τους, θα πρέπει η θερμοκρασία περιβάλλοντος να κυμαίνεται από 5 έως 40 °C. Για την αντλία SH-110, η μέγιστη ταχύτητα άντλησης είναι 90 lpm (ή 5.4 m³/h) και 110 lpm (ή 6.6 m³/h) για συχνότητα δικτύου 50 και 60 Hz, αντίστοιχα. Η ταχύτητα λειτουργίας της είναι 1425 rpm και 1725 rpm για τα 50 και 60 Hz, αντίστοιχα [6, 7, 8]. Επίσης, οι αντλίες ξηρής κύλισης εκ κατασκευής λειτουργούν με χαμηλή αρχική ροπή, μειωμένους κραδασμούς και μικρό επίπεδο θορύβου [9]. Ένα επιπλέον

πλεονέκτημά τους είναι το ότι δεν περιέχουν λάδι με αποτέλεσμα να αποτρέπεται η μόλυνση του συστήματος εναπόθεσης [10].



Σχήμα 5.7 : (α) : κάτοψη της αντλίας κύλισης, (β) :το αέριο εισέρχεται εντός του συστήματος, (γ) : μετατοπίζεται, (δ) : συμπιέζεται με κατεύθυνση προς το κέντρο και (ε) εξέρχεται από τον κεντρικό κόμβο. [11]

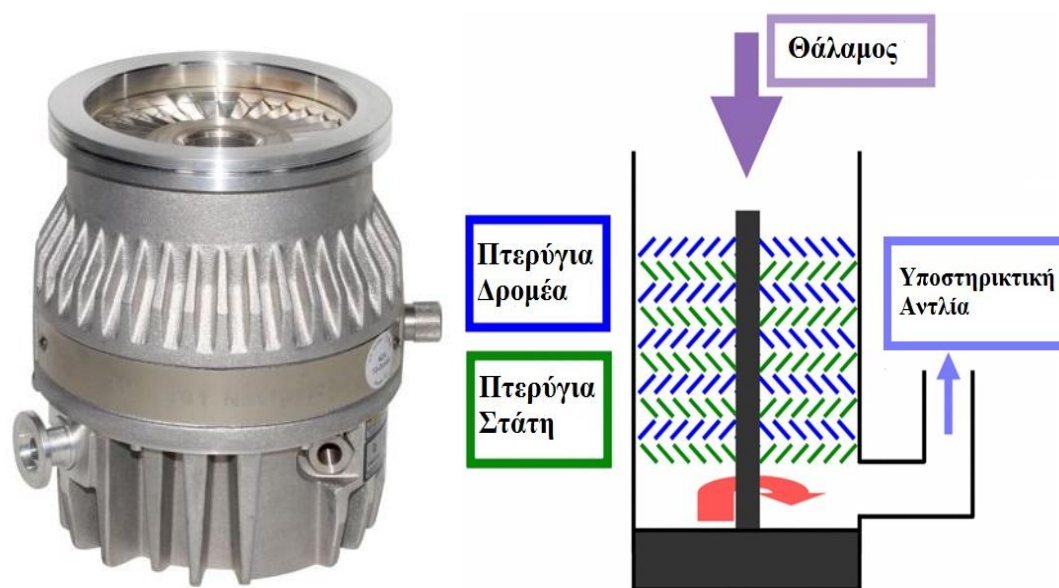


Σχήμα 5.8: Ταχύτητα άντλησης (l/m) σε συνάρτηση με την πίεση (mbar). Η τελική πίεση της αντλίας SH-110 είναι 6.6×10^{-2} mbar (5.0×10^{-2} Torr).

Οι αντλίες ξηρής κύλισης βρίσκουν εφαρμογές στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης (Scanning Electron Microscope-SEM), όπου λόγω του αξιόπιστου και ξηρού κενού που παρέχουν, εξασφαλίζουν τις απαραίτητες συνθήκες λειτουργίας των οργάνων της στήλης. Ακόμη, χρησιμοποιούνται σε συστήματα υπερσυμπίεστων ως αντλίες προκενού και σε γενικού ενδιαφέροντος εργαστηριακές εφαρμογές λόγω του ότι είναι σχεδιασμένες ώστε να λειτουργούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα και να εξασφαλίζουν

σταθερή πίεση στο σύστημα χωρίς να υπάρχει κίνδυνος αιφνίδιας αποτυχίας. Μια πρόσθετη εφαρμογή τους είναι η χρήση τους σε κλιβάνους ξήρασης, διότι ελαχιστοποιούν την πιθανότητα να υπάρξει μόλυνση του κλιβάνου από έλαια υδρογονανθράκων [11].

Για την περαιτέρω μείωση της πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου εξάχνωσης χρησιμοποιείται η στροβιλομοριακή αντλία TV-301 της εταιρείας Varian (σχήμα 5.9). Γενικά, οι στροβιλομοριακές αντλίες έχουν την ικανότητα να δημιουργούν και να διατηρούν συνθήκες υψηλού κενού στο εσωτερικό του συστήματος εναπόθεσης. Μια σημαντική συνέπεια της πολύ υψηλής συμπίεσης είναι ότι η ροή λαδιού προς το θάλαμο μειώνεται σε αμελητέα επίπεδα. Το κόστος των στροβιλομοριακών αντλιών είναι υψηλό παρ'όλαυτά χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο ως μέρος του εξοπλισμού εναπόθεσης και χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων. [12] Η λειτουργία των στροβιλομοριακών αντλιών βασίζεται στο ότι τα μόρια ενός αερίου μπορούν να αποκτούν ορμή προς μία επιθυμητή κατεύθυνση λόγω επαναλαμβανόμενων συγκρούσεων με μια κινητή επιφάνεια. Σε μια στροβιλομοριακή αντλία, ο ταχύτατα περιστρεφόμενος ρότορας του στροβίλου 'χτυπά' τα μόρια του αερίου από την είσοδο με κατεύθυνση την έξοδο, με σκοπό να δημιουργήσει ή να διατηρήσει το κενό [13].



Σχήμα 5.9 : Αριστερά : Turbomolecular pump TV-301 navigator (Varian Inc.)
Δεξιά: Σχηματικό διάγραμμα μιας στροβιλομοριακής αντλίας

Πιο συγκεκριμένα, ένας αριθμός δρομέων καθένας από τους οποίους αποτελείται από λεπίδες υπό γωνία, περιστρέφεται σε πολύ υψηλές ταχύτητες και παρεμβάλλεται ανάμεσα σε μια σειρά από στάτες. Καθώς τα μόρια του

αερίου εισέρχονται από την υποδοχή, οι λεπίδες του ρότορα χτυπούν τα μόρια. Συνεπώς, η μηχανική ενέργεια των λεπίδων μεταφέρεται στα μόρια του αερίου. Έχοντας αποκτήσει νέα ορμή, τα μόρια εισέρχονται στις οπές μεταφοράς αερίου του στάτη. Με αυτόν τον τρόπο, οδηγούνται στο επόμενο στάδιο, όπου και πάλι συγκρούονται με την επιφάνεια του δρομέα. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται, μέχρις ότου τα μόρια οδηγηθούν τελικά προς την έξοδο [13].

Η αντλία συνίσταται από έναν κινητήρα υψηλής συχνότητας, οκτώ βαθμίδες πτερυγίων και τρεις βαθμίδες macrotorr. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα πτερύγια είναι τοποθετημένα υπό γωνία εντός της αντλίας. Έχουν κατεύθυνση από την περιοχή υψηλού προς την περιοχή χαμηλού κενού. Το πρώτο στάδιο σχηματίζει γωνία 42° , το δεύτερο 28° , το τρίτο 24° , το τέταρτο και πέμπτο 20° και τα έκτο, έβδομο και όγδοο σχηματίζουν γωνία ίση με 10° σε σχέση με τον οριζόντιο άξονα. Ο στάτης είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα. Οι βαθμίδες macrotorr έχουν τη μορφή δίσκων, διαθέτουν κανάλια μέσα από τα οποία διέρχονται τα μόρια του αερίου και είναι κατασκευασμένοι από κράμα αργιλίου. Επίσης, κατά τη διάρκεια κανονικής λειτουργίας, ο κινητήρας τροφοδοτείται με εναλλασσόμενη τριφασική τάση ίση με 75 V και συχνότητα ίση με 963 Hz. Η ταχύτητα του ρότορα φθάνει τις 56.000 rpm (στροφές ανά λεπτό). Επίσης, η αντλία (μοντέλο : TV-301 της εταιρείας Varian) στερείται παντελώς ρυπαντικών παραγόντων γεγονός που την καθιστά κατάλληλη για τη δημιουργία ενός πολύ υψηλού κενού χωρίς ρύπους. Για τη σωστή λειτουργία της θα πρέπει η θερμοκρασία περιβάλλοντος να κυμαίνεται από 5 έως 35 °C [14].

Οι στροβιλομοριακές αντλίες χρησιμοποιούνται ευρέως στη Φυσική Υψηλών Ενεργειών, στην Τεχνολογία Σύντηξης και γενικά σε εφαρμογές οι οποίες απαιτούν υψηλό ή υπερυψηλό κενό. Ακόμη, οι αντλίες αυτές βρίσκουν εφαρμογή στη φασματομετρία μάζας αλλά και σε βιομηχανικές διεργασίες όπως για παράδειγμα στην παραγωγή ηλιακών κυττάρων (φωτοβολταϊκά), ψηφιακών δίσκων (CD), DVD, μαγνητοοπτικών και σκληρών δίσκων. [15]

5.2 Ρύθμιση των παραμέτρων εξάχνωσης

Για να μετράται με ακρίβεια το πάχος και ο ρυθμός εξάχνωσης είναι απαραίτητη η εισαγωγή στο SQM-160 Deposition Rate/Thickness Monitor, ορισμένων παραμέτρων του υλικού που πρόκειται να εναποτεθεί επάνω στο υπόστρωμα. Οι παράμετροι αυτές, είναι η πυκνότητα, το tooling factor και το z-ratio.

Πυκνότητα (density)

Εισάγεται η πυκνότητα του υλικού που πρόκειται να εναποτεθεί, σε gm/cm³.

Tooling factor

Επειδή εντός του θαλάμου εξάχνωσης ο πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος δεν βρίσκεται στην ίδια γεωμετρική θέση με το υπόστρωμα, αυτό έχει ως αποτέλεσμα να 'μετρά' διαφορετικό ρυθμό εναπόθεσης σε σχέση με τον πραγματικό αριθμό μορίων που πέφτουν πάνω στο υπόστρωμα. Για το λόγο αυτό εισάγεται στη συσκευή SQM-160 Deposition Rate/Thickness Monitor, ο tooling factor, ο οποίος είναι ένας διορθωτικός παράγοντας μέτρησης του πάχους του εναποτιθέμενου υλικού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το SQM crystal monitor να μετράει το πραγματικό πάχος που εναποτίθεται στο υπόστρωμα.

Ο προσδιορισμός του tooling factor γίνεται ως εξής, αρχικά εισάγεται η πυκνότητα και το z-ratio του υλικού που πρόκειται να εναποτεθεί. Οι παράμετροι αυτές αντλούνται από βιβλιογραφικούς πίνακες. Στη συνέχεια, τίθεται tooling factor=100% και πραγματοποιείται εξάχνωση πάχους 1000-5000Å με βάση το QCM monitor ($T_{\text{displayed}}$). Μετράται το πραγματικό (T_{meas}) εναποτιθέμενο πάχος πάνω στο υπόστρωμα με τη βοήθεια συσκευής stepper και προσδιορίζεται ο παράγοντας tooling factor με βάση τη σχέση :

$$\text{Tooling } (\%) = \text{TF}_{\text{initial}} * T_{\text{meas}} / T_{\text{displayed}} \quad (5.1)$$

Z-ratio

Η συχνότητα με την οποία ταλαντώνεται ο πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος μεταβάλλεται καθώς εναποτίθεται υλικό πάνω σε αυτόν, όπως θα δούμε και στη συνέχεια. Επειδή το υλικό που εναποτίθεται είναι διαφορετικό από τον κρύσταλλο χρειάζεται να εισάγουμε μία παράμετρο που θα διορθώνει την αναντιστοιχία μεταξύ της ακουστικής σύνθετης αντίστασης του εναποτιθέμενου υλικού και του κρυστάλλου quartz. Η παράμετρος αυτή είναι ο z-factor, ο οποίος ορίζεται ως το πηλίκο της σύνθετης αντίστασης του πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου (Z_q) προς τη σύνθετη αντίσταση του υλικού που πρόκειται να εξαχνωθεί (Z_m). Στην ουσία, ο παράγοντας z είναι αυτός που διορθώνει το σήμα, όταν ο κρύσταλλος quartz χρησιμοποιείται για να ανιχνεύει πάχος ή ρυθμό εναπόθεσης. Για το quartz είναι $Z_q=8.834 \cdot 10^5 \text{ g/cm}^2\text{s}$. Ισχύει η σχέση :

$$Z - \text{Factor} = Z_q / Z_m \quad (5.2)$$

Formula	Density	Z- Ratio	Material Name
Al	2.700	1.080	Aluminum
Pt	21.400	0.245	Platinum
Au	19.300	0.381	Gold
HfO ₂	9.680	0.300	Hafnium Oxide

Πίνακας 5.1 : Τιμές των παραμέτρων εξάχνωσης για τα υλικά : Al, Pt, Au, HfO₂.

5.3 Προσδιορισμός πάχους εξαχνώμενου υλικού

Για τον έλεγχο του πάχους του εναποτιθέμενου υλικού χρησιμοποιείται το όργανο SQM-160 Deposition Rate/Thickness Monitor και δύο κεφαλές quartz της σειράς BDS-250 της εταιρείας INFICON. Ο ένας κρύσταλλος quartz είναι τοποθετημένος εντός του θαλάμου εξάχνωσης ενώ ο δεύτερος είναι εκτός του θαλάμου. Στη συνέχεια περιγράφεται η αρχή λειτουργίας του thickness monitor, η οποία στηρίζεται στο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο.

5.3.1 Πιεζοηλεκτρισμός

Ορισμένοι κρύσταλλοι, όπως για παράδειγμα ο χαλαζίας (quartz, κρυσταλλικό SiO₂) και το BaTiO₃, πολώνονται όταν τους επιβάλλεται μηχανική τάση [16]. Η πόλωση συνεπάγεται τη δημιουργία μιας διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στις δύο επιφάνειες του κρυστάλλου. Οι ίδιοι κρύσταλλοι παραμορφώνονται μηχανικά όταν τους ασκείται ένα ηλεκτρικό πεδίο. Η διεύθυνση της μηχανικής παραμόρφωσης (συστολή ή διαστολή) εξαρτάται από τη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου, ή αλλιώς, από την πολικότητα της εφαρμοζόμενης τάσης. Τα δύο αυτά φαινόμενα είναι συμπληρωματικά και ονομάζονται πιεζοηλεκτρισμός.

Μόνο συγκεκριμένοι κρύσταλλοι εμφανίζουν το φαινόμενο του πιεζοηλεκτρισμού, αφού για την εμφάνιση του φαινομένου προϋποτίθεται η ύπαρξη μιας συγκεκριμένης κρυσταλλικής δομής- χωρίς κέντρο συμμετρίας. Μια τέτοια δομή είναι η εξαγωνική (χαλαζίας).

5.3.2 Αρχή λειτουργίας thickness monitor

Εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού στον κρύσταλλο χαλαζία (σχήμα 5.10), στις επιφάνειες του οποίου έχουμε τοποθετήσει ηλεκτρόδια χρυσού, εισάγει μηχανική τάση στον κρύσταλλο. Εάν η πόλωση αυτού του δυναμικού

αντιστραφεί, αντιστρέφεται και η φορά της παραγόμενης τάσης. Αν συνδέσουμε τα ηλεκτρόδια σε μια ac πηγή, τότε δημιουργούμε μηχανικές ταλαντώσεις στον κρύσταλλο.



Σχήμα 5.10 : Κρύσταλλος χαλαζία [17]

Όταν η συχνότητα της ac τάσης που εφαρμόζουμε γίνει ίση με την ιδιοσυχνότητα του κρυστάλλου, τότε έχουμε συντονισμό. Η συχνότητα συντονισμού είναι ανάλογη του πάχους του κρυστάλλου χαλαζία. Εάν ένα υλικό εναποτεθεί ομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια του κρυστάλλου, το επιπλέον πάχος του υμενίου θα μειώσει τη συχνότητα συντονισμού. Αυτή η μετατόπιση της συχνότητας εξαιτίας της εναπόθεσης υμενίου στον κρύσταλλο μπορεί να συσχετιστεί με τη μάζα του εναποτιθέμενου υμενίου μέσω της σχέσης του Sauerbrey :

$$m = \frac{\rho_q A_q N_q (F_q - F)}{F_q^2} \quad (5.3)$$

όπου

ρ_q : είναι η πυκνότητα του κρυστάλλου (για το quartz, $\rho_q = 2.65 \text{ kg/dm}^3$)

A_q : είναι η επιφάνεια συντονισμού (επιφάνεια μεταξύ των ηλεκτροδίων)

N_q : είναι μια σταθερά συχνότητας. Για AT-cut κρύσταλλο χαλαζία

$N_q = 1,668 \cdot 10^5 \text{ Hz cm}$ ενώ για έναν BT-cut κρύσταλλο είναι

$N_q = 2,5 \cdot 10^5 \text{ Hz cm}$.

F_q : είναι η αρχική συχνότητα συντονισμού, δηλαδή η συχνότητα πριν την εναπόθεση του υμενίου

F : είναι η συχνότητα της ταλάντωσης κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης. Η παραπάνω εξίσωση ισχύει όταν το εξαχνώμενο υλικό εναποτίθεται ομοιόμορφα πάνω στον πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο και όταν η μεταβολή της συχνότητας δεν ξεπερνά το 2% της αρχικής συχνότητας.

Συνοψίζοντας, το πάχος του εναποτιθέμενου υμενίου αλλάζει τη συχνότητα συντονισμού.

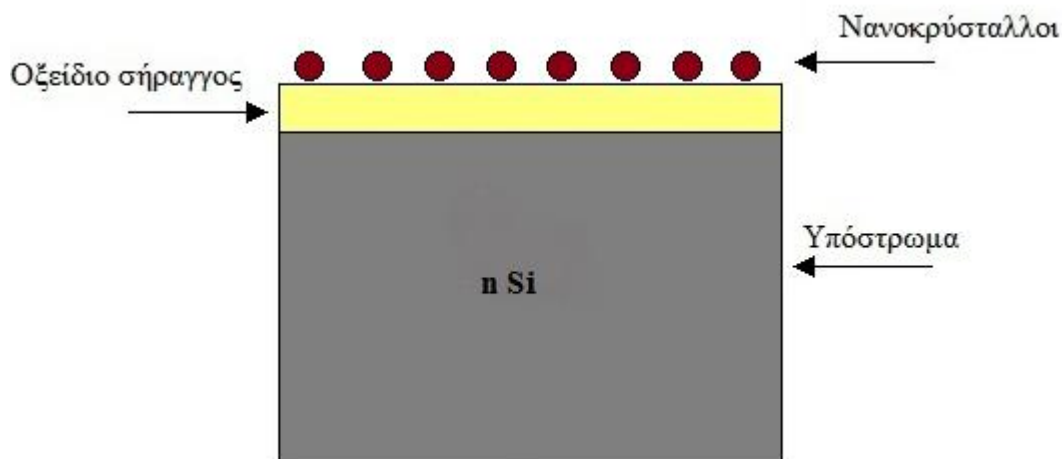
Στην ουσία, το εναποτιθέμενο υμένιο δρα με τρόπο σαν ο κρύσταλλος να αυξάνεται σε πάχος. Όσο παχύτερος είναι ο κρύσταλλος τόσο μειώνεται η συχνότητα συντονισμού. Αυτό παρουσιάζεται ως μετατόπιση της συχνότητας κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης.

5.4 Πειραματική ανάπτυξη των δομών

Πάνω σε δισκίδιο n-Si (100) με ειδική αντίσταση $\rho=2-5 \text{ } \Omega\text{cm}$ κατασκευάζεται λεπτό στρώμα SiO_2 , πάχους 3.5 nm (οξειδίο σήραγγας) με τη μέθοδο της ξηρής θερμικής οξειδωσης. Η οξειδωση γίνεται σε φούρνο στους $850 \text{ } ^\circ\text{C}$, υπό ροή μοριακού οξυγόνου (O_2). Η δημιουργία του συγκεκριμένου πάχους διαρκεί περίπου 10 min. Ακολουθεί ανόπτηση στους $920 \text{ } ^\circ\text{C}$ σε αδρανές περιβάλλον αζώτου (N_2) για 20min. Η ανόπτηση έχει ως σκοπό να μειωθεί, όσο είναι δυνατόν, ο αριθμός παγίδων στη διεπιφάνεια Si/SiO₂ καθώς και στο εσωτερικό του διηλεκτρικού [18]. Το στρώμα αυτό παίζει το ρόλο του οξειδίου σήραγγος. Κατόπιν, τεμάχιο από το δείγμα εισάγεται στο θάλαμο υψηλού κενού όπου γίνεται η ανάπτυξη.

Μετά την εισαγωγή του δείγματος στο θάλαμο πραγματοποιείται θέρμανση στους $700 \text{ } ^\circ\text{C}$ προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν ανεπιθύμητα σωματίδια από την επιφάνεια του SiO_2 . Ακολουθεί εξάχνωση ενός πολύ λεπτού στρώματος μετάλλου (Pt, Au) με τη βοήθεια ενός εκ των τεσσάρων κανονιών ηλεκτρονίων με τα οποία είναι εφοδιασμένος ο θάλαμος υψηλού κενού. Πιο συγκεκριμένα, εξαχνώνονται $6 \text{ } \text{Å}$ Au με ρυθμό εξάχνωσης $0.05 \text{ } \text{Å/s}$.

Ακόμη, υλοποιήθηκε δείγμα (EK22) το οποίο αρχικά θερμάνθηκε στους $700 \text{ } ^\circ\text{C}$ και στη συνέχεια εξαχνώθηκαν $5 \text{ } \text{Å}$ Au με ρυθμό $0.06 \text{ } \text{Å/s}$. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε θέρμανση στους $150 \text{ } ^\circ\text{C}$ για 5 min. Η θέρμανση πραγματοποιήθηκε για λόγους καλύτερης επικόλλησης του χρυσού με το υπόστρωμα SiO_2 . Στη συνέχεια, έγινε απομάκρυνση του λεπτού οξειδίου (native oxide) από την πίσω επιφάνεια του δισκιδίου του Si με χρήση υδατικού διαλύματος 10% HF. Ακολούθως, εξαχνώθηκε θερμικά, στην πίσω επιφάνεια του δείγματος, στρώμα Al πάχους 200 nm σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 5.11 Παρασκευασθείσα δομή

Επίσης, κατασκευάστηκε με την τεχνική RF sputtering δείγμα αναφοράς, στο οποίο πάνω από το SiO_2 αναπτύχθηκαν 27 nm διοξείδιο HfO_2 . Η ανάπτυξη έγινε παρουσία N_2 (60 sccm) και O_2 (10 sccm) και η θερμοκρασία του υποστρώματος ήταν 300 °C. Ο ρυθμός εξάχνωσης ήταν 0.08 Å/s και η ισχύς της πηγής 200 W. Στη συνέχεια, έγινε απομάκρυνση του λεπτού οξειδίου (native oxide) από την πίσω επιφάνεια του δισκιδίου του Si με χρήση υδατικού διαλύματος 10% HF. Ακολούθησε εξάχνωση Al πάχους 200 nm, σε θερμοκρασία δωματίου, τόσο στην πίσω επιφάνεια του Si όσο και πάνω στην επιφάνεια του οξειδίου ελέγχου με χρήση απλών μεταλλικών масκών (εμβαδόν οπλισμού $A=2,375 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$).

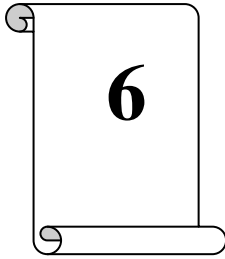
Ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν :

Όνομα δείγματος	Πάχος (Å) και είδος εξαχνόμενου μετάλλου	Ρυθμός εξάχνωσης (Å/s)	Θερμοκρασία υποστρώματος (°C)	Οξείδιο ελέγχου (nm) HfO_2	Θερμοκρασία υποστρώματος (°C)
EK19	5 (Au)	0.05	Θ. δωματίου	-	-
EK22	6 (Au)	0.06	Θ. δωματίου	-	-
EK23	5	0.1	Θ. δωματίου	27	200
EK24 (δείγμα αναφοράς)	-	-	-	27	200

Πίνακας 5.2 : Χαρακτηριστικά ανάπτυξης των παρασκευασθέντων δομών

Αναφορές :

- [1] Sensor Heads, Installation and Service Manual, Inficon
- [2] User's guide, version 4.09, Inficon
- [3] QUAD-EV-C/ QUAD-EV-C HP Mini e-beam evaporator, Operations manual. Mantis Deposition Ltd.
- [4] <http://www.mantisdeposition.com>
- [5] http://www.lesker.com/newweb/Vacuum_Pumps/vacuumpumps_technicalnotes_1.cfm#ScrollPump
- [6] John F. O' Hanlon, A User's Guide to Vacuum Technology, 3rd edition, Wiley, 2003
- [7] http://www.lesker.com/newweb/Vacuum_Pumps/vacuumpumps_technicalnotes_1.cfm#ScrollPump
- [8] Varian SH-110 Dry Scroll Pump
- [9] <http://www.processcleaning.com/articles/dry-scroll-vacuum-pumps>
- [10] Donald M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, 2nd edition, Elsevier 2010
- [11] Dry Scroll Pumps, Varian Inc. Vacuum Technologies
- [12] M. Ohring, Materials Science of Thin Films, 2nd edition, Academic Press, 2002
- [13] Wikipedia
- [14] Varian Turbo-V301 Navigator, Varian, Vacuum Technologies
- [15] Turbo-V pumps, Varian Inc. Vacuum Technologies
- [16] S. O.Kasap, Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων, 2^η έκδοση, Παπασωτηρίου
- [17] Α. Δημουλάς, Σημειώσεις για το εργαστήριο Επιταξίας με Μοριακές Δέσμες, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε., Ε.Μ.Π.
- [18] Ch. Sargentis, K.Giannakopoulos, A.Travlos, D.Tsamakis, Dynamic behavior of charge in MOS devices embedded with Pt and Au nanoparticles, Materials Science in Semiconductor Processing 12 (2009) 57–63



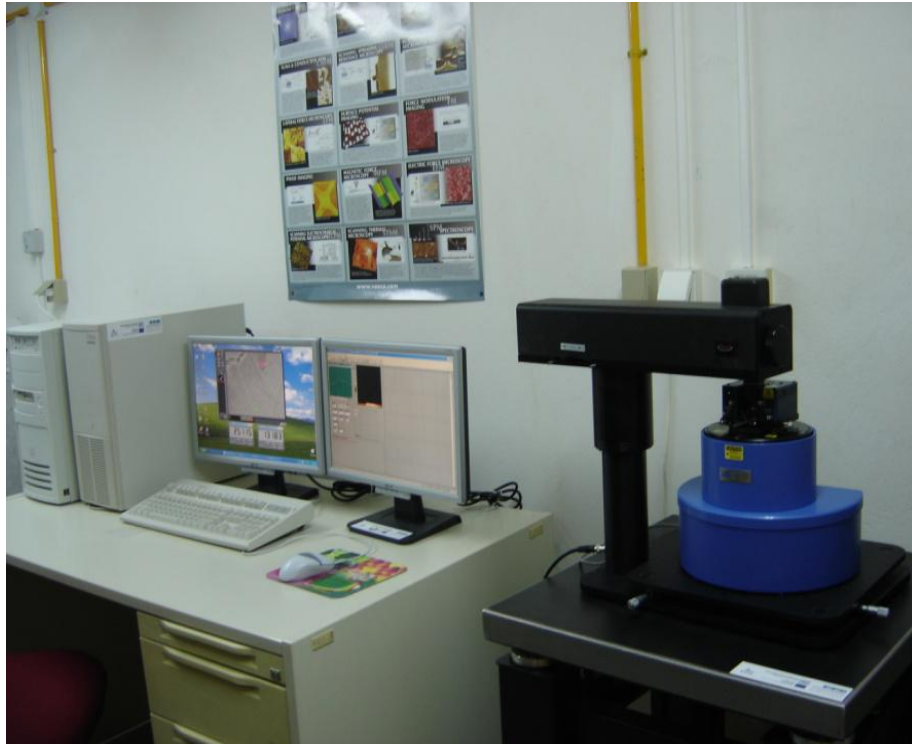
Χαρακτηρισμός των δομών

6.1 Εισαγωγή

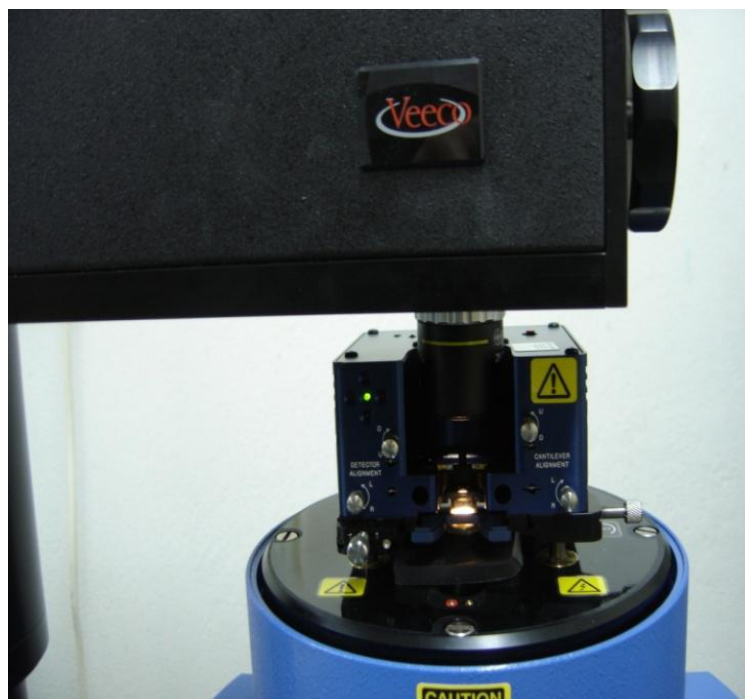
Το κεφάλαιο αυτό αναφέρεται στον δομικό και ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των παρασκευασθέντων δομών. Αρχικά, έγινε χαρακτηρισμός των δομών με τη βοήθεια μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscope-AFM). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη των χαρακτηριστικών χωρητικότητας-τάσης (C-V) και διαγωγιμότητας- τάσης (G-V) των δειγμάτων.

6.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός των δομών

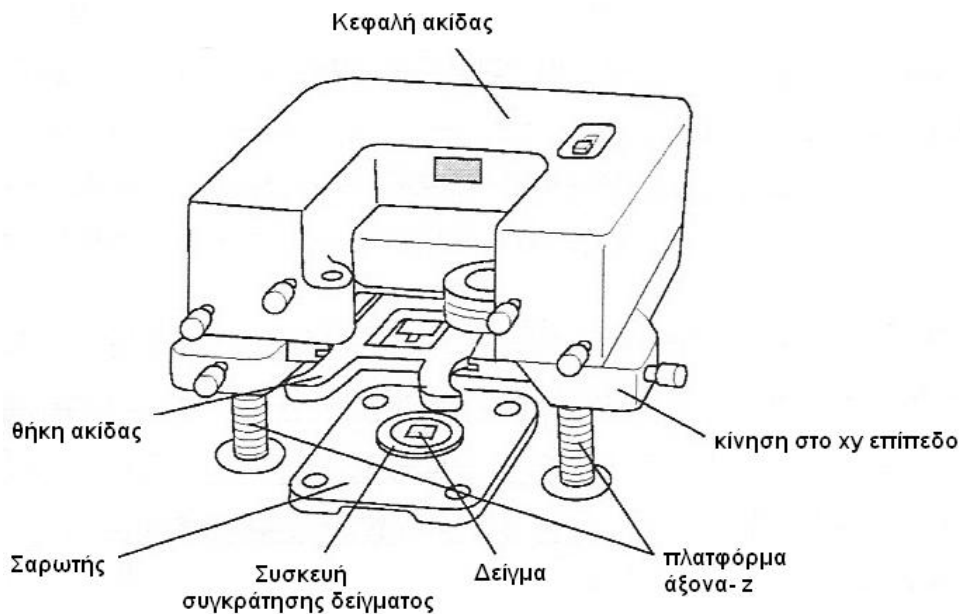
Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των παραγόμενων νανοδομών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy-AFM). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο CP-II της Veeco Instruments, το οποίο είναι εγκατεστημένο στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικών Υλικών και Νανοηλεκτρονικών Διατάξεων της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών του Ε.Μ.Π (σχήμα 6.1).



Σχήμα 6.1: Το AFM στο εργαστήριο Ηλεκτρονικών Υλικών και Νανοηλεκτρονικών Διατάξεων της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π. .

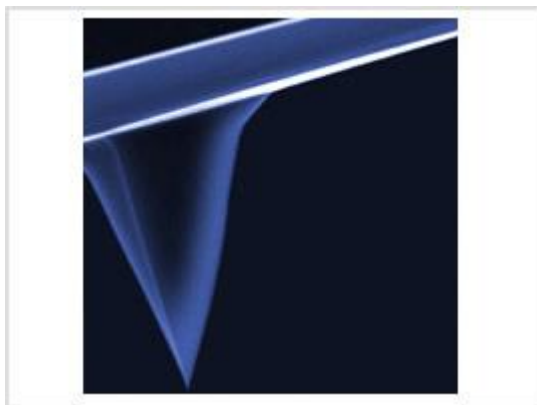


Σχήμα 6.2 : Φωτογραφία κεφαλής μικροσκοπίου AFM.



Σχήμα 6.3 : Σχηματικό διάγραμμα κεφαλής μικροσκοπίας AFM.

Για να ληφθεί η τοπογραφία των δειγμάτων, το AFM ορίστηκε σε λειτουργία tapping mode ώστε να μην προκαλείται μετακίνηση των νανοσωματιδίων Au. Η ακτίνα της ακίδας ήταν μικρότερη από 10nm.



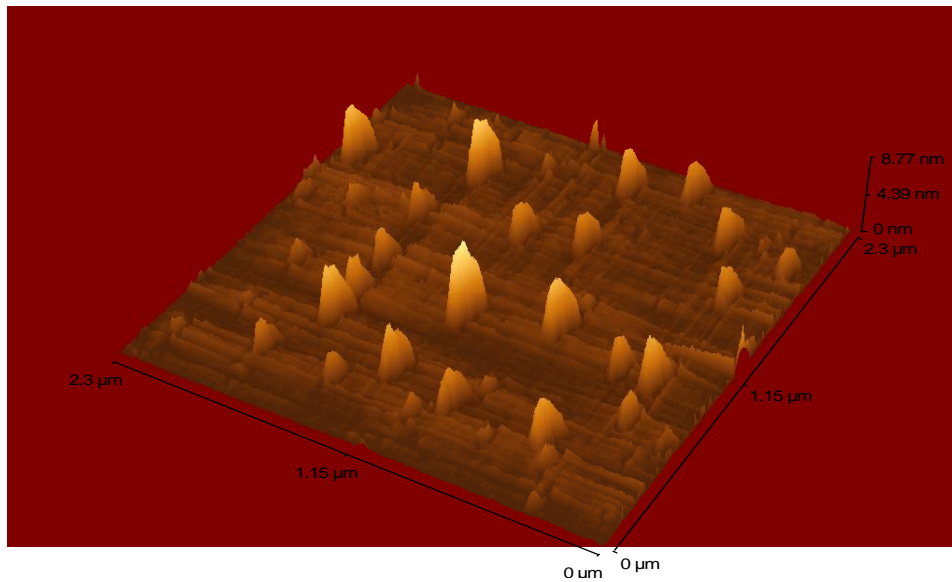
Σχήμα 6.4 : Γεωμετρία ακίδας για λειτουργία σε tapping mode

Στη συνέχεια, έγινε η χαρτογράφηση της αγωγιμότητας της επιφάνειας του δείγματος με την τεχνική conductive-AFM (c-AFM). Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, εφαρμόζεται μια συνεχής τάση ανάμεσα στην αγωγίμη ακίδα (η ακτίνα της οποίας είναι μικρότερη από 20nm) και το δείγμα. Ο βραχίονας και η ακίδα είναι επικαλυμμένοι με στρώμα Pt/Ir ώστε να εξασφαλίζεται η ύπαρξη του μεταξύ τους αγωγίμου δρόμου. Η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια σε contact mode και μετράται η επιφανειακή αγωγιμότητα του δείγματος ανάλογα με το μέγεθος της ροής του ρεύματος από την ακίδα προς το δείγμα.

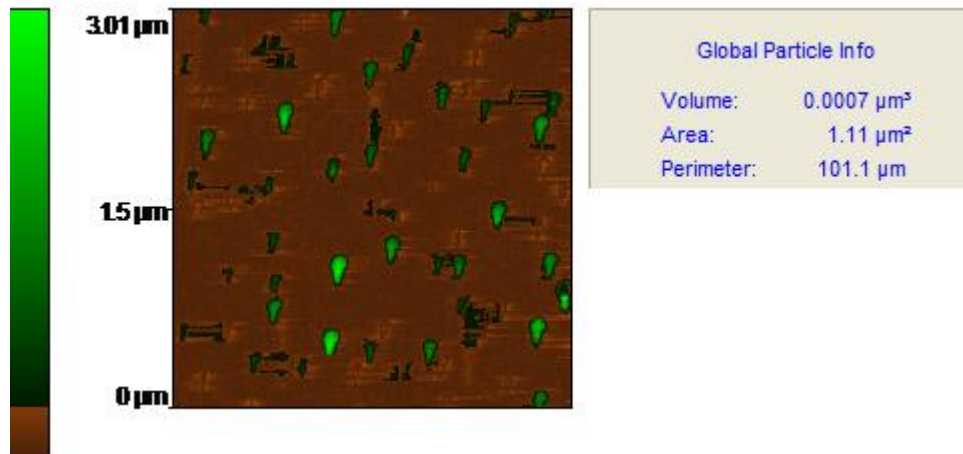


Σχήμα 6.5 : Γεωμετρία ακίδας για λειτουργία σε conductive-AFM

ΔΕΙΓΜΑ EK19



Σχήμα 6.6: Εικόνα AFM δείγματος EK19

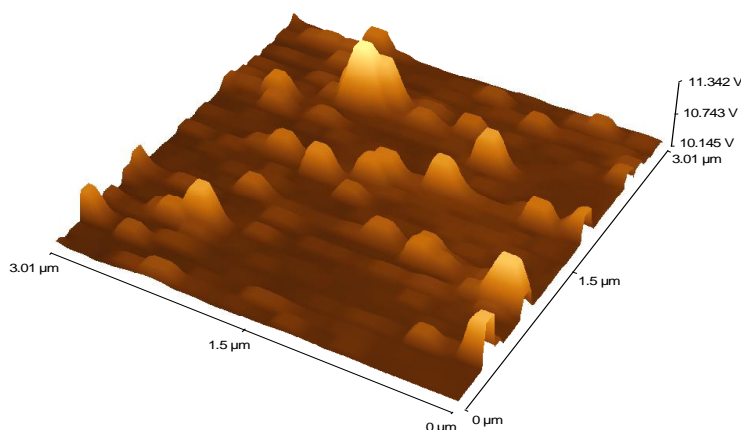


Σχήμα 6.7 : Εικόνα AFM δείγματος EK19. Με πιο έντονο χρώμα φαίνονται οι σχηματισμένοι νανοκρύσταλλοι

Από το σχήμα 6.6 παρατηρούμε ότι στην επιφάνεια του δείγματος εμφανίζονται νανοσωματίδια με μέσο ύψος ίσο περίπου 4nm, ενώ το μέγιστο ύψος είναι 8.77 nm [1]. Η μέση ακτίνα των νανοσωματιδίων βρέθηκε ίση με 7.5 nm. Ο προσδιορισμός της ακτίνας ενός νανοσωματιδίου οδηγεί σε υπερεκτίμηση της τιμής της, λόγω των περιορισμών που εισάγονται εξαιτίας του μεγέθους της ακίδας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Επίσης, η επί τοις εκατό κάλυψη της εξεταζόμενης επιφάνειας με νανοκρυστάλλους υπολογίστηκε ίση με 12.26 % ενώ η επιφανειακή πυκνότητα των νανοκρυστάλλων βρέθηκε ίση με $9.05 \cdot 10^8$ pcs/cm². Οι τιμές αυτές είναι αρκετά μικρότερες σε σχέση με τη βιβλιογραφία [2, 3]

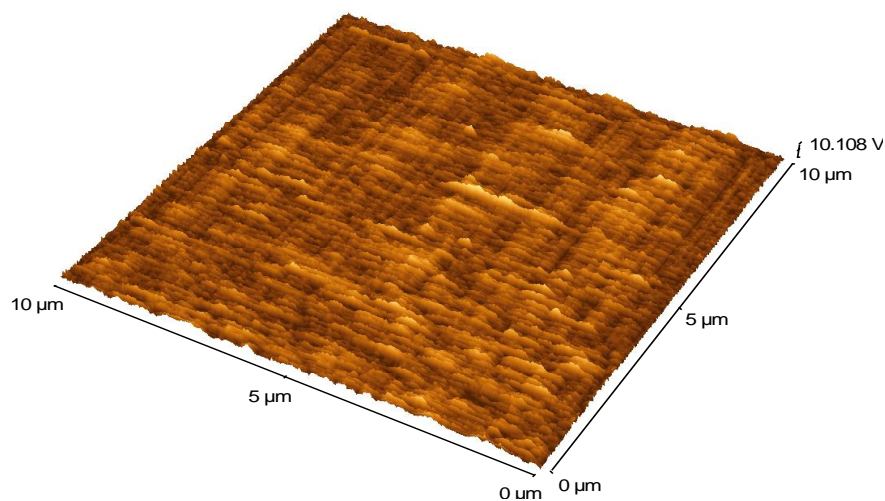
Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η τεχνική conductive-AFM (c-AFM) προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη νανοσωματιδίων Au στην επιφάνεια του SiO₂ [4].

ΔΕΙΓΜΑ EK19



Σχήμα 6.8 : Εικόνα c-AFM δείγματος EK19

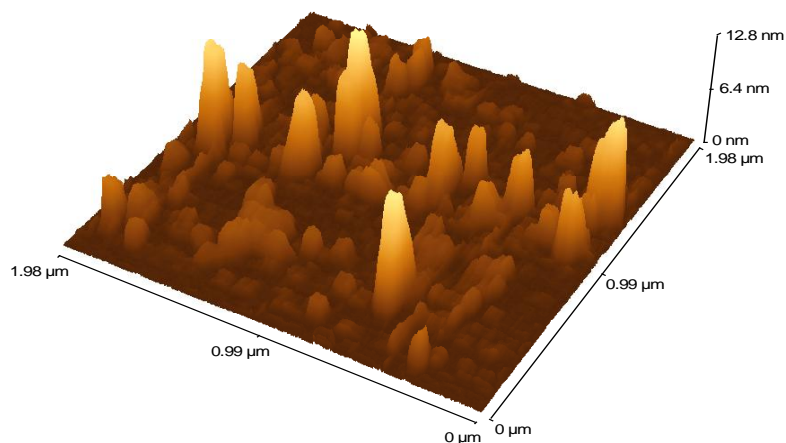
ΔΕΙΓΜΑ EK18



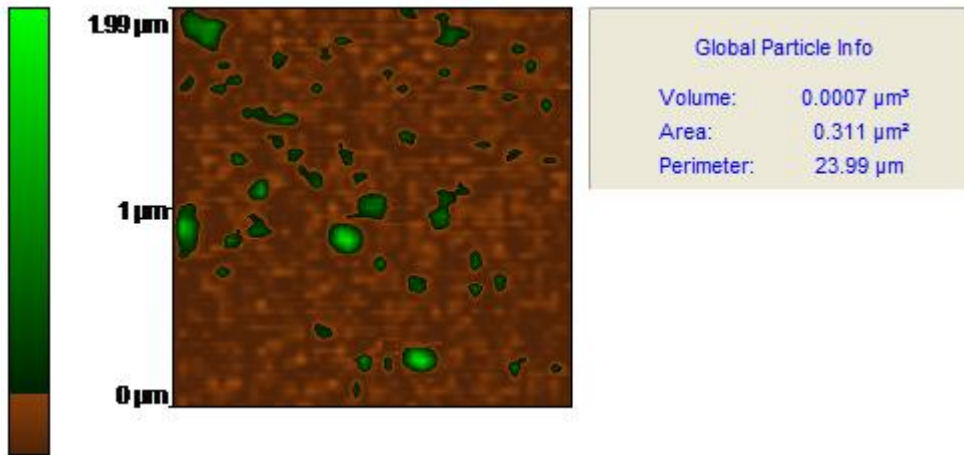
Σχήμα 6.9 : Εικόνα c-AFM δείγματος EK18

Από το σχήμα 6.8 παρατηρούμε τη διαφορά αγωγιμότητας μεταξύ των νανοκρυστάλλων Au και του στρώματος SiO₂. Αντίθετα, στο δείγμα EK18, στην επιφάνεια του οποίου υπάρχει ενιαίο στρώμα πάχους 50 nm, παρατηρείται ελάχιστη διαφορά αγωγιμότητας σε όλη την επιφάνεια του δείγματος. Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώνεται ότι στο δείγμα EK19 η διαφορά αγωγιμότητας στην επιφάνεια του δείγματος οφείλεται στην ύπαρξη αγώγιμων και μη αγώγιμων υλικών.

ΔΕΙΓΜΑ EK22

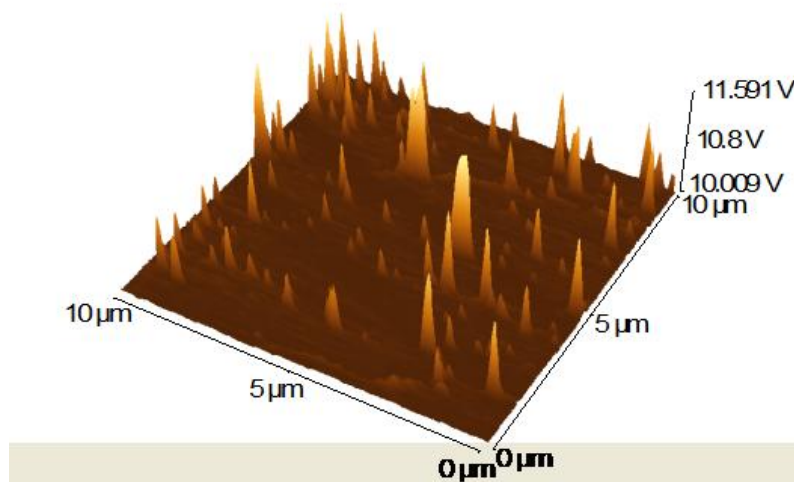


Σχήμα 6.10 : Εικόνα AFM δείγματος EK22



Σχήμα 6.11 : Εικόνα AFM δείγματος EK22. Με πιο έντονο χρώμα φαίνονται οι σχηματισμένοι νανοκρύσταλλοι.

Το μέσο ύψος των νανοσωματιδίων που παρατηρήθηκαν είναι περίπου 6 nm και το μέγιστο ύψος που παρατηρήθηκε είναι περίπου 16 nm. Επίσης, η επί τοις εκατό κάλυψη της επιφάνειας με νανοκρυστάλλους βρέθηκε ίση με 7.9 % και η επιφανειακή πυκνότητα υπολογίστηκε ίση με $1.16 \cdot 10^9$ ncs/cm².



Σχήμα 6.12 : Εικόνα c-AFM δείγματος EK22

Από το παραπάνω σχήμα γίνεται εμφανής η ύπαρξη διαφορών αγωγιμότητας ανά περιοχές του δείγματος. Συγκρίνοντας το γράφημα αυτό, με το αντίστοιχο γράφημα στο οποίο έχει εξαχρωθεί στρώμα Au και στο οποίο δεν παρατηρείται αισθητή διαφορά αγωγιμότητας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι στο σχήμα

6.12 η διαφορά τάσης οφείλεται στην ύπαρξη νανοσωματιδίων Au πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Η μέση διαφορά τάσης που παρατηρήθηκε είναι 0.8 V περίπου και η μέγιστη διαφορά τάσης είναι 1.59 V.

6.3 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δομών

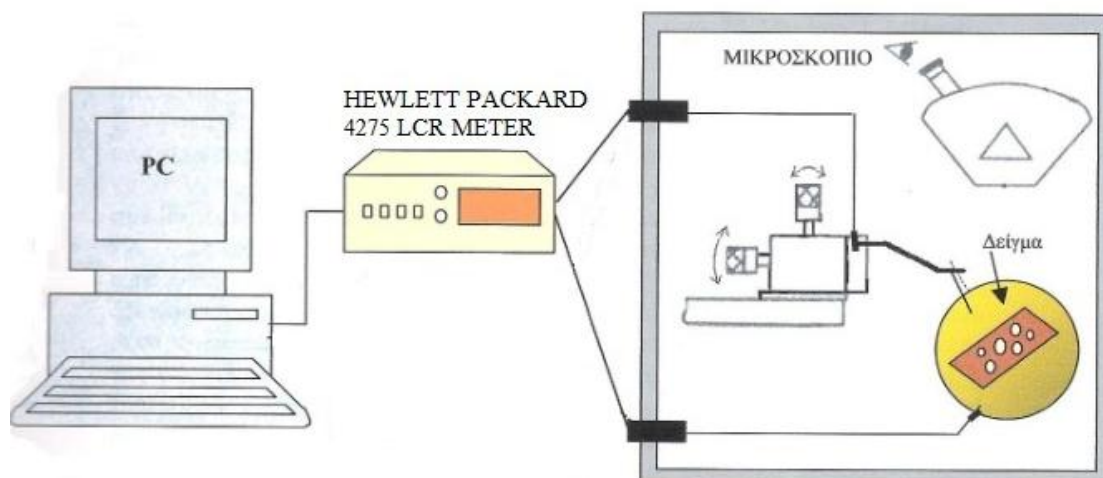
Αρχικά, θα αναφερθούμε στον τρόπο κατασκευής των πυκνωτών MOS καθώς και στις διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δομών.

Για τη δημιουργία πυκνωτών με εμβαδόν οπλισμού $A=2.375 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, αρχικά έγινε απομάκρυνση του λεπτού οξειδίου (native oxide) από την πίσω πλευρά του δισκιδίου του Si με χρήση υδατικού διαλύματος 10% HF. Ακολούθως, εξαχνώθηκε Al πάχους 200 nm, σε θερμοκρασία δωματίου, τόσο στην πίσω επιφάνεια του Si όσο και στην πάνω επιφάνεια του οξειδίου ελέγχου με χρήση απλών μεταλλικών μασκών.

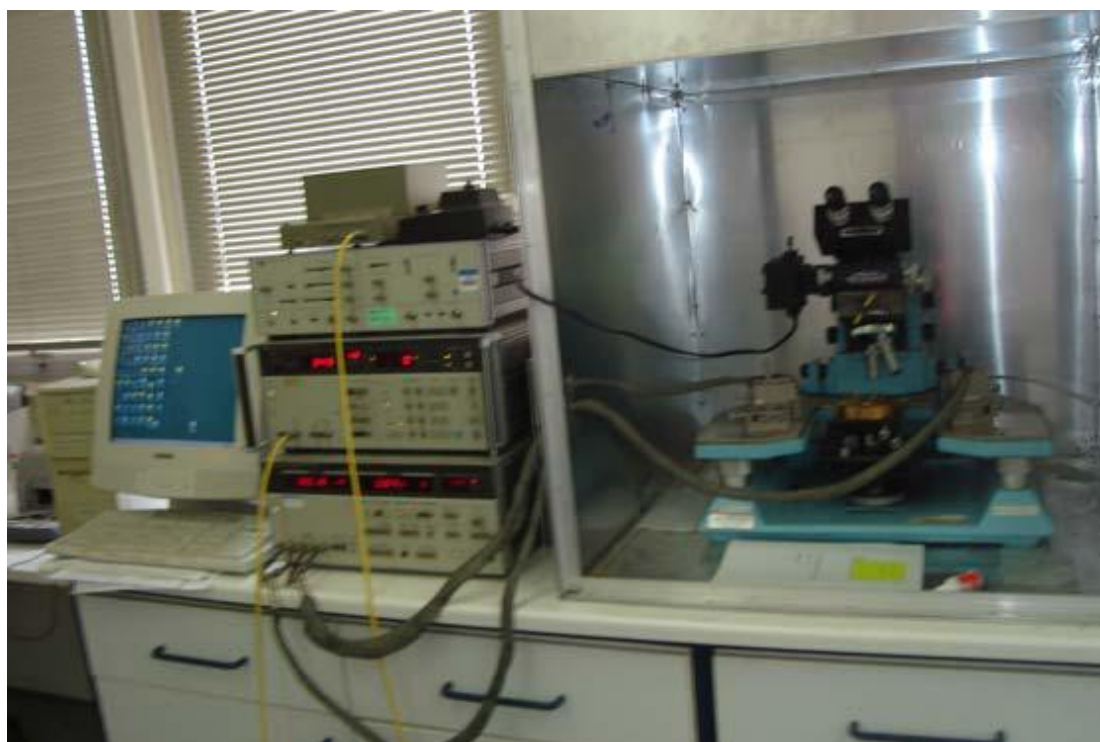
Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των παρασκευασθέντων πυκνωτών MOS χρησιμοποιήθηκε όργανο LCR meter HP 4275 με το οποίο γίνεται μέτρηση της χωρητικότητας C, καθώς και της διαγωγιμότητα G συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης πύλης (V_{gate}) (καμπύλες C-V και G-V). Το συγκεκριμένο όργανο είναι εφοδιασμένο με εσωτερική πηγή τάσης η οποία εφαρμόζεται στην πύλη (V_{gate}).

Σε όλες τις πειραματικές διατάξεις η ηλεκτρική διασύνδεση των μετρητικών οργάνων με τους MOS πυκνωτές έγινε διαμέσω ομοαξονικών καλωδίων. Οι επαφές πάνω στους πυκνωτές MOS έγιναν με τη βοήθεια ακίδων βολφραμίου καθώς και με τη βοήθεια συστήματος οπτικού μικροσκοπίου το οποίο είναι τοποθετημένο στο εσωτερικό μεταλλικού θαλάμου (μαύρο κουτί). Ο μεταλλικός αυτός θάλαμος δημιουργεί συνθήκες σκότους και ταυτόχρονα προσφέρει προστασία από παρασιτικά ρεύματα εξαιτίας φωτός (π.χ. φωτοηλεκτρικό φαινόμενο) ή άλλων ακτινοβολιών, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε εσφαλμένα αποτελέσματα στις μετρήσεις μας. Ο βραχίονας, στον οποίο στηρίζεται η ακίδα, είναι τοποθετημένος σε ειδική βάση με μοχλούς ρύθμισης, μέσω των οποίων μπορούμε να περιστρέφουμε το βραχίονα (και κατ' επέκταση την ακίδα) προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά και να τον μετακινούμε προς τα κάτω ή προς τα πάνω. Επίσης, η βάση πάνω στην οποία βρίσκεται το δείγμα είναι επιχρυσωμένη προκειμένου να εξασφαλίζεται καλύτερη επαφή μεταξύ της βάσης και της επιμεταλλωμένης επιφάνειας του δείγματος. Για την αυτόματη συλλογή των πειραματικών δεδομένων καθώς και τον έλεγχο των μετρητικών οργάνων χρησιμοποιείται υπολογιστής γραφείου

εφοδιασμένος με κάρτα GPIB. Στο σχήμα 6.13 παρουσιάζεται σχηματικά η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε και στο σχήμα 6.14 απεικονίζεται σε φωτογραφία του συστήματος.



Σχήμα 6.13 : Σχηματική απεικόνιση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της ηλεκτρικής συμπεριφοράς δομών MOS.



Σχήμα 6.14 : Φωτογραφία των μετρητικών οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των παρασκευασθέντων δομών MOS.

Αρχικά υπολογίστηκε η διηλεκτρική σταθερά (κ) του στρώματος HfO_2 που αναπτύχθηκε πάνω σε άμορφο στρώμα Si. Ο υπολογισμός έγινε με βάση τις

μετρήσεις των χαρακτηριστικών C-V και G-V του δείγματος αναφοράς. Οι χαρακτηριστικές αυτές ελήφθησαν σε υψηλές συχνότητες ($f=1\text{MHz}$) a.c. ρεύματος και παρουσιάζονται στα σχήματα 6.15 και 6.16. Η μετρούμενη ολική χωρητικότητα στην περιοχή της συσσώρευσης, είναι το αποτέλεσμα δύο χωρητικότητας σε σειρά, μιας οφειλόμενης στο στρώμα SiO_2 και μια οφειλόμενης στο HfO_2 . Η σχέση η οποία δίνει την ολική χωρητικότητα όταν έχουμε δύο χωρητικότητες σε σειρά δίνεται από το γνωστό τύπο :

$$\frac{1}{C_{\text{total}}} = \frac{d_{\text{SiO}_2}}{4\epsilon_0 A} + \frac{d_{\text{HfO}_2}}{k\epsilon_0 A} \quad (6.1)$$

όπου :

d_x : το πάχος του στρώματος x

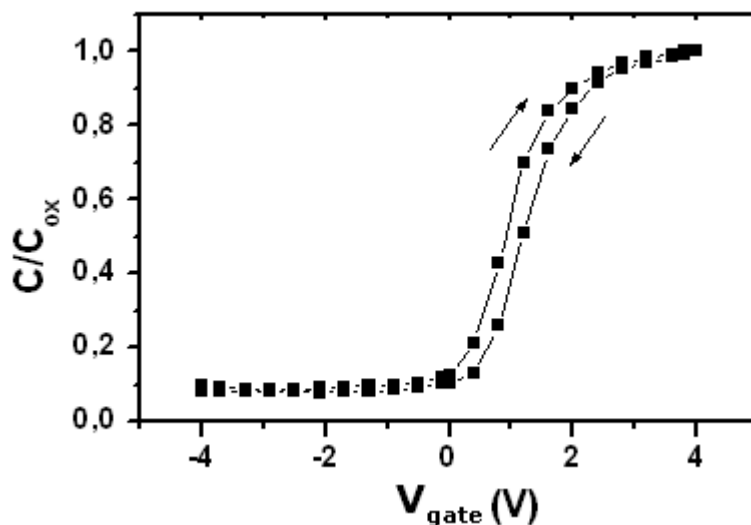
k : η διηλεκτρική σταθερά του HfO_2

A : το εμβαδόν του οπλισμού του πυκνωτή

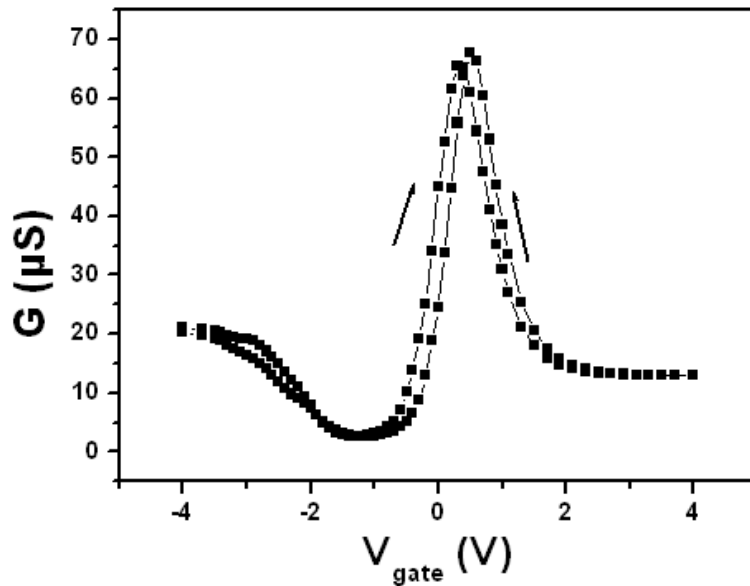
C_{total} : η συνολική μετρούμενη χωρητικότητα στην περιοχή της συσσώρευσης

Με τη βοήθεια της παραπάνω σχέσης, για $C_{\text{total}}=4.01 \cdot 10^{-10}$ F, η σχετική διηλεκτρική σταθερά (κ) του στρώματος HfO_2 υπολογίστηκε ίση με 6.16. Η τιμή αυτή είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με τη βιβλιογραφία [3] και τις τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς για στρώματα HfO_2 που αναπτύσσονται σε θερμοκρασία 200°C . Πιθανολογείται ότι η απόκλιση αυτή, οφείλεται στην ύπαρξη ακίνητων φορτίων εντός του οξειδίου. Επίσης, μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη παγίδων στο εσωτερικό του οξειδίου ή ακόμα και στο ότι μπορεί να μην έχει κατασκευασθεί καλή διεπιφάνεια $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$.

Στα σχήματα που ακολουθούν φαίνονται οι χαρακτηριστικές C-V και G-V του δείγματος αναφοράς EK24 για υψηλές συχνότητες ($f=1\text{MHz}$).



Σχήμα 6.15 : C-V Καμπύλη υψηλής συχνότητας του δείγματος αναφοράς EK24.

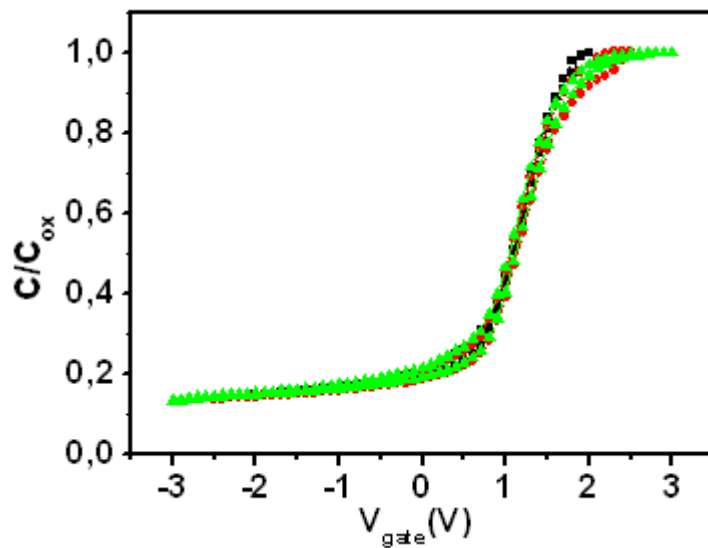


Σχήμα 6.16 : G-V Καμπύλη υψηλής συχνότητας του δείγματος αναφοράς EK24

Στο σχήμα 6.15 παρατηρούμε ότι οι καμπύλες εμφανίζονται να είναι μετατοπισμένες προς τις θετικές τάσεις. Η μετατόπιση αυτή οφείλεται στην ύπαρξη ακίνητων αρνητικών φορτίων εντός του κατασκευασθέντος διηλεκτρικού στρώματος [5] και μπορεί να διορθωθεί με θέρμανση (annealing) του δείγματος. Η ύπαρξη υστέρησης υποδηλώνει την ύπαρξη παγίδων εντός του συνολικού διηλεκτρικού στρώματος. Αυτές οι παγίδες πιθανόν να βρίσκονται στη διεπιφάνεια των δύο οξειδίων ή εντός του οξειδίου ελέγχου HfO_2 και ίσως οφείλονται στο ότι τα δύο στρώματα του οξειδίου παρασκευάστηκαν σε διαδοχικά βήματα μεταξύ των οποίων υπήρξε έκθεση του δείγματος στο περιβάλλον. Σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη τιμή της τάσης ΔV_{FB} δε μεταβάλλεται όταν στην πύλη εφαρμόζονται βαθμιαία μεγαλύτερες τάσεις πύλης.

Επίσης, οι G-V χαρακτηριστικές δεν εμφανίζουν τη γνωστή κορυφή γύρω στα 0 V, η οποία σχετίζεται με την απώλεια ενέργειας λόγω των αλλαγών στην πληρότητα των παγίδων της διεπιφάνειας SiO_2/Si .

Από την παραπάνω C-V καμπύλη μπορεί να υπολογιστεί η πυκνότητα των φορτίων που είναι αποθηκευμένα εντός του οξειδίου και τα οποία προκαλούν την υστέρηση στην καμπύλη C-V. Αρχικά, υπολογίστηκε η μεταβολή της τάσης επίπεδης ζώνης η οποία είναι ίση με $\Delta V_{FB} = 0.29 \text{ V}$. Η πυκνότητα των φορτίων εντός του οξειδίου, με βάση τις σχέσεις (1.16)-(1.18), βρέθηκε ίση με $\Delta Q = 3.05 \cdot 10^{11} \text{ φορτία}/\text{m}^2$ [6].



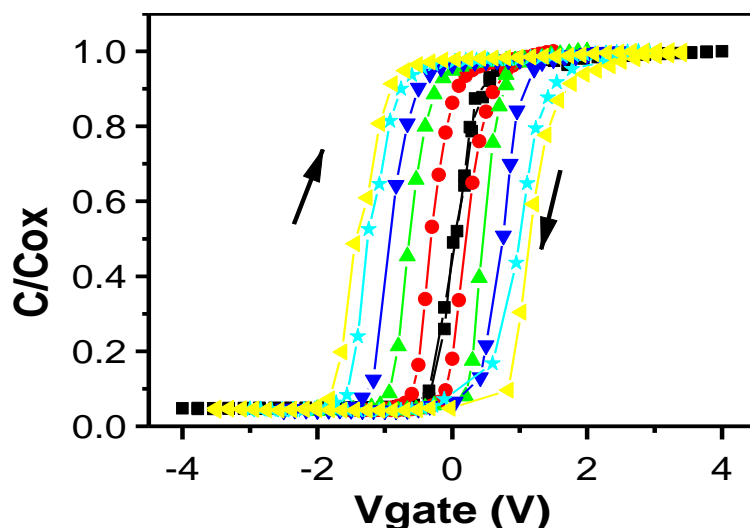
Σχήμα 6.17: C-V καμπύλες για διάφορες τιμές της τάσης πύλης, $V_{gate}=(-2)-(+2)$ V (●), $(-2.5)-(+2.5)$ V (■), $(-3)-(+3)$ V (▲) του δείγματος EK23 το οποίο περιέχει νανοκρυστάλλους Au.

Στο σχήμα 6.17 παρουσιάζονται οι C-V καμπύλες του δείγματος EK23 σε υψηλές συχνότητες ($f=1$ MHz). Από το σχήμα αυτό προκύπτει ότι παρά την ύπαρξη νανοκρυστάλλων Au στο συγκεκριμένο δείγμα, δεν παρατηρείται υστέρηση στις C-V καμπύλες. Η ύπαρξη των νανοκρυστάλλων έχει επιβεβαιωθεί με παρατήρηση του δείγματος με τη βοήθεια μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM). Ακόμη, το γεγονός ότι η υστέρηση δε μεταβάλλεται με τις μεταβολές της εφαρμοζόμενης τάσης υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει αποθήκευση ηλεκτρικών φορτίων στους νανοκρυστάλλων αλλά παρουσία ακίνητων φορτίων εντός του οξειδίου [5]. Η απουσία υστέρησης πιθανότατα οφείλεται στο ότι η εξάχνωση του Au και του HfO_2 έγινε σε διαδοχικά βήματα μεταξύ των οποίων έγινε διακοπή του κενού και εξαγωγή του δείγματος με αποτέλεσμα το δείγμα να εκτεθεί σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης και υγρασίας. Επίσης, με βάση την πυκνότητα φορτίων που υπολογίστηκε για το δείγμα αναφοράς, συμπεραίνουμε ότι υπάρχει ένας ικανός αριθμός φορτίων εντός του οξειδίου ώστε να σκεπάσει τα φαινόμενα υστέρησης που εξαιτίας της ύπαρξης νανοκρυστάλλων. Πιθανή αιτία για την έλλειψη υστέρησης αποτελεί και η χαμηλή τιμή της επιφανειακής πυκνότητας των νανοκρυστάλλων που υπολογίστηκε με το μικροσκόπιο AFM

Στη συνέχεια υπολογίζουμε το ισοδύναμο πάχος οξειδίου (Equivalent Oxide Thickness-EOT) του στρώματος του HfO_2 σύμφωνα με τον τύπο :

$$EOT = \frac{k_{SiO_2}}{k_{HfO_2}} d_{HfO_2} = \frac{3.9}{6.16} 27 \text{ nm} \cong 17.53 \text{ nm}$$

Αναφέρουμε ότι ως ισοδύναμο πάχος οξειδίου ορίζεται το πάχος που θεωρητικά θα έπρεπε να έχει το SiO₂ έτσι ώστε να έχει την ίδια χωρητικότητα με το νέο διηλεκτρικό (στη συγκεκριμένη περίπτωση HfO₂).



Σχήμα 6.18: C-V καμπύλες για δείγμα το οποίο περιέχει νανοκρυστάλλους Pt, για τάσεις πύλης $V_{gate}=(-1.5)-(1.5)$ V (•), $(-2)-(2)$ V (▲), $(-2.5)-(2.5)$ V (▼), $(-3)-(3)$ V (*), $(-3.5)-(3.5)$ V (◀) καθώς και του αντίστοιχου δείγματος χωρίς νανοκρυστάλλους για $V_{gate}=(-4)-(4)$ V (■). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για συχνότητα $f=1$ MHz.

Στο σχήμα 6.18 παρουσιάζονται επίσης, τα αποτελέσματα μετρήσεων από προηγούμενη δουλειά της ομάδας του εργαστηρίου Ηλεκτρονικών Υλικών και Νανοηλεκτρονικών Διατάξεων. Οι C-V μετρήσεις έγιναν για μια διάταξη MOS με μεταλλικούς νανοκρυστάλλους, σε υψηλές συχνότητες ($f=1$ MHz). Κατά τις μετρήσεις αυτές μετρήθηκε η συνολική χωρητικότητα (C_{total}) πυκνωτή MOS με εμβαδόν $A=2.375 \cdot 10^{-3}$ cm², σε θερμοκρασία δωματίου, από την περιοχή της αντιστροφής (αρνητικές τάσεις για υπόστρωμα n-Si) έως την περιοχή της συσσώρευσης (θετικές τάσεις για υπόστρωμα n-Si). Στο σχήμα φαίνεται ότι το δείγμα το οποίο περιέχει νανοκρυστάλλους εμφανίζει καθαρά φαινόμενο υστέρησης σύμφωνα με τη φορά κίνησης των δεικτών του ρολογιού. Καμία υστέρηση δεν παρατηρείται στη χαρακτηριστική C-V του δείγματος αναφοράς, το οποίο δεν περιέχει νανοκρυστάλλους. Με τον τρόπο αυτό αποδεικνύεται ότι η κατασκευασθείσα δομή με νανοκρυστάλλους Pt μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στοιχείο μνήμης. Συγκεκριμένα όταν εφαρμόζονται αρνητικές τάσεις στην πύλη, οπές από το υπόστρωμα (n-Si) διαμέσου φαινομένου σήραγγος αποθηκεύονται στους νανοκρυστάλλους (ή ισοδύναμα ηλεκτρόνια διαμέσου φαινομένου σήραγγος μεταβαίνουν από τους νανοκρυστάλλους στο

υπόστρωμα). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετακίνηση των καμπυλών C-V παράλληλα προς τον άξονα της τάσης με φορά προς τις αρνητικές τιμές [6]. Αντίθετα, όταν εφαρμόζονται θετικές τάσεις στην πύλη, ηλεκτρόνια από το υπόστρωμα διαμέσου φαινομένου σήραγγας αποθηκεύονται στους νανοκρυστάλλους (ή ισοδύναμα οπές ακολουθούν αντίθετη πορεία). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι καμπύλες C-V να μετακινούνται παράλληλα προς τον άξονα της τάσης προς θετικές τιμές [5]. Επίσης στο σχήμα 6.18, παρατηρείται ότι η βαθμιαία αύξηση της τάσης πύλης (V_{gate}) προκαλεί βαθμιαία αύξηση έως ορισμένου ορίου στο παράθυρο μνήμης (ΔV_{FB}). Αυτό συμβαίνει γιατί στους νανοκρυστάλλους αποθηκεύεται ολοένα και μεγαλύτερος αριθμός ηλεκτρικών φορτίων (οπές ή ηλεκτρόνια).

Αναφορές :

[1] N. Clément, G. Patriarche, K. Smaali, F. Vaurette, K. Nishiguchi, D. Troadec, A. Fujiwara and D. Vuillaume, “Large array of sub-10 nm single-grain Au nanodots for use in nanotechnology”

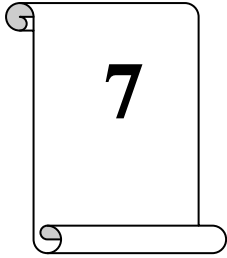
[2] P. Basa, Semiconductor nanocrystals in dielectrics for memory purposes, Research Institute for Technical Physics and Materials Science of the Hungarian Academy of Sciences, MTA MFA, 2008

[3] Χ. Σαργέντης, “ ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΔΟΜΕΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΜΝΗΜΗΣ”, Ε.Μ.Π., 2007

[4] K Gacem, A El Hdiy, M Troyon, I Berbezier and A Ronda, “Conductive AFM microscopy study of the carrier transport and storage in Ge nanocrystals grown by dewetting”, Nanotechnology 21 (2010) 065706 (6pp), 2010

[5] S.M. Sze “Physics of semiconductor devices”, J. Wiley & Sons, (1981)

[6] Reenu Garg, HfO_2 AS GATE DIELETRIC ON Si AND Ge SUBSTRATE, New Jersey Institute of Technology, 2006, page 28



Συμπεράσματα - Προοπτικές

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την εγκατάσταση συστήματος εξάχνωσης υψηλού κενού (10^{-8} mbar) με σκοπό τη χρήση του στην κατασκευή μη πτητικών μνημών MOS με εμφυτευμένα μεταλλικά νανοσωματίδια. Ο θάλαμος περιλαμβάνει τέσσερα κανόνια ηλεκτρονίων προσφέροντας τη δυνατότητα συνεξάχνωσης (co-evaporation) έως και τεσσάρων υλικών. Οι νανοκρύσταλλοι παρασκευάστηκαν με εξάχνωση λεπτού μεταλλικού 'στρώματος', με τη βοήθεια ενός εκ των τεσσάρων κανονιών ηλεκτρονίων. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο κατέστη δυνατόν να παρασκευαστούν μεταλλικοί νανοκρύσταλλοι σε θερμοκρασία δωματίου (θερμοκρασία υποστρώματος), χωρίς να γίνει ανόπτηση. Αυτό είναι πολύ σημαντικό επειδή μειώνει τον χρόνο, και κατά συνέπεια το κόστος, κατασκευής των νανοκρυστάλλων καθώς και τον δομών στις οποίες εμπεριέχονται. Οι νανοκρύσταλλοι αναπτύχθηκαν πάνω σε άμορφο στρώμα SiO_2 . Το στρώμα ελέγχου (HfO_2) παρασκευάστηκε σε χαμηλή θερμοκρασία (200°C). Με χρήση μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) και μικροσκοπίου με αγώγιμη ακίδα (conductive AFM) διαπιστώθηκε η ύπαρξη νανοκρυστάλλων στην επιφάνεια του SiO_2 . Από τη μελέτη αυτή διαπιστώθηκε επίσης, ότι η πυκνότητα των νανοκρυστάλλων είναι αρκετά μικρή ($\sim 10^8$ pcs/cm²) σε σχέση με τη βιβλιογραφία. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το ότι είχε ως αποτέλεσμα να μην εμφανίζεται το φαινόμενο της υστέρησης στις ηλεκτρικές μετρήσεις χωρητικότητας- τάσης (C-V).

Για το λόγο αυτό, ένα από τα επόμενα βήματα της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου είναι η χρήση του συστήματος εναπόθεσης για την εξάχνωση μεγαλύτερου πάχους μεταλλικού υλικού, με σκοπό τη δημιουργία δομών MOS με υψηλότερη πυκνότητα νανοκρυστάλλων. Επίσης, η κατασκευή και ο χαρακτηρισμός δομών MOS με νανοκρυστάλλους από κράματα μετάλλων, με εφαρμογή σε στοιχεία μνήμης αποτελεί έναν ακόμα μελλοντικό στόχο. Μεταβάλλοντας τη στοιχειομετρία των κραμάτων μπορούμε να έχουμε δομές είτε με μικρό retention time και γρήγορη διαδικασία εγγραφής/διαγραφής της μνήμης είτε μεγάλο retention time και αργή διαδικασία εγγραφής/διαγραφής. Η χρήση του conductive AFM προβλέπεται να επεκταθεί και σε ηλεκτρικές μετρήσεις I-V σε νανομετρική κλίμακα. Ακόμη, η χρήση ακίδων με μικρότερη ακτίνα, θα βοηθήσει στον καλύτερο εντοπισμό και χαρακτηρισμό των νανοκρυστάλλων που θα παρασκευαστούν. Η ακίδα τύπου-διαμαντιού με αιχμηρές προεξοχές άνθρακα (Diamond-Like Carbon Spike Probes-DLCS), της οποίας η ακτίνα είναι ίση με 1 nm, αποτελεί ένα πιθανό αντικαταστάτη των ακίδων Si που χρησιμοποιούνται κατά κανόνα στο χαρακτηρισμό των νανοδομών.