



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
Δ.Μ.Π.Σ ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

**ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΝΤΕ CARLO ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ RRAM**

ΒΑΓΓΕΛΗΣ ΑΣΛΑΝΙΔΗΣ

A.M.: 09914001

ΕΠ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ

Αθήνα, Οκτώβριος 2016

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ τους καθηγητές μου –τόσο του Πολυτεχνείου Αθηνών όσο και του Πανεπιστημίου Κρήτης- για τις γνώσεις που μου μετέδωσαν όλα αυτά τα χρόνια πάνω στον τομέα της φυσικής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Ι. Ράππη για το χρόνο που αφιέρωσε σε απορίες που δημιουργήθηκαν κατά την πορεία, όπως επίσης και τον αναπληρωτή καθηγητή Λ. Τσέτσερη για τον ίδιο λόγο.

Ιδιαιτέρως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Δ. Τσουκαλά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την καθοδήγηση του.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον διδακτορικό φοιτητή Π. Μπούσουλα οπού χωρίς αυτόν θα ήταν αδύνατη η εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος ευχαριστώ θερμά τον φοιτητή Patrick Asevon για την μύηση μου στις προσομοιώσεις και για τον χρόνο που περάσαμε προγραμματίζοντας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής διατριβής αποτελεί η μελέτη διατάξεων RRAM μέσω πειράματος και μοντελοποίησης. Κάθε μία από τις προαναφερθείσες διατάξεις απαρτίζεται από μια δομή MIM (Metal-Insulator-Metal), με τα λεπτά υμένα να αποτελούνται από Au και ένα μονοεπίπεδο ενεργό διηλεκτρικό  $\text{TiO}_2$ , ή ένα διεπίπεδο ενεργό διηλεκτρικό  $\text{TiO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ ,  $0 < x < 2$ . Μερικά από τα δείγματα περιέχουν εμφυτευμένα νανοσωματίδια Pt και Ta στο ενεργό διηλεκτρικό τους. Αυτές οι δομές μπορούν να μεταβάλλουν την αγωγιμότητα τους κατά πολλές τάξεις μεγέθους υπό κατάλληλες αλλαγές στην εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ των πάνω και κάτω ηλεκτροδίων τους.

Προτείνουμε έναν νέο αλγόριθμο, ο οποίος περιγράφει τη πιθανοκρατική φύση του σχηματισμού και της διάλυσης των αγώγιμων δρόμων κατά τη διάρκεια των διαδικασιών SET και RESET αντίστοιχα, σε δείγματα με ή χωρίς εμφυτευμένα νανοσωματίδια Pt. Ο αλγόριθμος αυτός λαμβάνει υπ' όψιν την τυχαία κίνηση και ανακατανομή των ιόντων οξυγόνου και των ιοντικών οπών οξυγόνου λόγω των φαινομένων της γένεσης, της επανασύνδεσης και της μετανάστευσης, που οδηγούν σε διαφορετική τελική τιμή της αντίστασης κάτω από τις ίδιες αρχικές συνθήκες. Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο TAT – Trap Assisted Tunnelling για τον υπολογισμό του ηλεκτρικού ρεύματος. Ο αλγόριθμος εκτελέστηκε ως κώδικας στο MATLAB.

Τέλος, παρουσιάζονται ηλεκτρικές μετρήσεις των διατάξεων RRAM στην προσπάθεια που έγινε για να αποφανθούμε κατά πόσο τέτοιου είδους διατάξεις είναι ικανές να εξομοιώσουνε νευρικές συνάψεις του εγκεφάλου.

## ABSTRACT

This master thesis subject is about the study of RRAM devices through experimenting and modeling. Each one of these devices is composed of MIM (Metal-Insulator-Metal) structure, where the thin films are made of Au and an active dielectric  $\text{TiO}_2$  monolayer or an active dielectric  $\text{TiO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ ,  $0 < x < 2$  bilayer. Some of these samples contain implanted nanoparticles Pt and Ta to their active dielectric. These structures can modify their conductivity many orders of magnitude under specific alterations on the applied voltage between their top and bottom electrodes.

Here we suggest a new algorithm, which describes the stochastic nature of the formation and dissolution of the conductive filaments during the SET and RESET procedures, on samples with or without implanted nanoparticles Pt. This algorithm takes under consideration the random movement and redistribution of the oxygen ions and vacancies, due to the generation, the recombination and migration, that lead to a different final value of resistance under the same initial conditions. It is being used the TAT – Trap Assisted Tunnelling model for the calculation of the electric current. The algorithm was run as a code on MATLAB.

Finally, there being presented electric measurements of the RRAM devices, obtained during our try to conclude whether this kind of devices are capable to emulate the neural synapses of the human brain.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή	5
Μέρος Πρώτο: Θεωρητική βάση της έρευνας	7
I. Διατάξεις RRAM	8
II. Περιγραφή του φαινομένου	10
III. Χαρακτηρισμός φαινομένων μεταβλητής αντίστασης	12
IIIa. Μονοπολική εναλλαγή	12
IIIb. Διπολική εναλλαγή	12
IIIc. Κατώφλι μεταγωγής	13
IV. Μηχανισμοί αγωγιμότητας	15
IVa. Εκπομπή Poole – Frenkel	15
IVb. Αγωγιμότητα με άλματα φορτίου	16
IVc. Αγωγιμότητα περιορισμένη από φορτία χώρου (SCLC)	17
Βιβλιογραφικές αναφορές πρώτου μέρους	18
Μέρος Δεύτερο: Μοντελοποίηση των διατάξεων RRAM μέσω της μεθόδου Monte Carlo	19
I. Η μέθοδος Monte Carlo	20
II. Περιγραφή του μοντέλου	21
IIa. Υπολογισμός ρεύματος μέσω του φαινομένου σήραγγας υποβοηθούμενο από παγίδες (Trap Assisted Tunneling TAT)	27
IIb. Εύρεση χάσματος και επίλυση Poisson	28
IIc. Συσσωρευτικές πιθανότητες	30
IId. Βαθμονόμηση του κώδικα	31
IIe. Προσθήκη νανοσωματιδίου	35
IIf. Επιρροή νανοσωματιδίου	37
IIg. Προσομοιώσεις κύκλων	41
III. Εναλλακτικός κώδικας	43
IIIa. Περιγραφή εναλλακτικού κώδικα	43
Βιβλιογραφικές αναφορές δεύτερου μέρους	48
Μέρος Τρίτο: Νευρομορφικές Συσκευές	49
I. Η RRAM σαν συναπτική συσκευή και κατασκευή του δείγματος	50
II. Η μετρητική συσκευή (KEITHLEY 4200 SCS)	54
III. Μετρήσεις	55
Βιβλιογραφικές αναφορές τρίτου μέρους	58
Συζήτηση- Συμπεράσματα	59
Παράρτημα: Κώδικες σε MATLAB για τις προσομοιώσεις Monte Carlo	61

# [ Εισαγωγή ]

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αλματώδης ανάπτυξη της τεχνολογίας τα τελευταία χρόνια, δεν μπορεί παρά να τήν πιέζει στα άκρα. Οι ηλεκτρονικές συσκευές πρέπει πλέον να είναι ταχύτερες, μεγαλύτερης απόδοσης, μικρότερης κατανάλωσης ισχύος και μικρότερου όγκου. Κατά τον Moore [1] το μέγεθος των τρανζίστορ θα μειώνεται κάθε δύο χρόνια, πράγμα το οποίο έχει καταφέρει η βιομηχανία ημιαγωγών. Ωστόσο, η μείωση του μεγέθους δεν μπορεί να συνεχιστεί εσαεί με τις παρούσες διαδικασίες κατασκευής των τρανζίστορ. Ο περιορισμός αυτός είχε ως συνέπεια την αναζήτηση εναλλακτικών προτάσεων με σκοπό τη δημιουργία νέων ηλεκτρονικών διατάξεων.

Σε ό,τι αφορά τις διατάξεις των μνημών, οι μνήμες FLASH ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις της βιομηχανίας ημιαγωγών από την δεκαετία του '80. Βεβαία, και αυτές με την σειρά τους αρχίζουν να πλησιάζουν το μέγιστο δυνατό όριό τους καθώς η αρχιτεκτονική τους είναι σχεδόν η ίδια με αυτήν του τρανζίστορ. Ωστόσο η αγοραστική ζήτηση των διατάξεων μνημών παραμένει αμείωτη καθώς έχουν γίνει απαραίτητες σε ολοένα και περισσότερες συσκευές, από τους ηλεκτρονικούς υπολογιστές (desktop και laptop), μέχρι και ψηφιακές μηχανές, κινητά τηλέφωνα, συσκευές αναπαραγωγής μουσικής, κονσόλες παιχνιδιών, τηλεοράσεις και άλλες. Πιθανές εναλλακτικές προτάσεις είναι υπό διερεύνηση ώστε να διαπιστωθεί πιο θα είναι εν τέλει το μέλλον της μνήμης. Μερικές από τις υποψήφιες διατάξεις είναι η μνήμη εναλλαγής αντίστασης (Resistive Random Access Memory (RRAM)), η οποία μελετάται διεξοδικά στην παρούσα εργασία, μαγνητική μνήμη (Magnetic Random Access Memory (MRAM)), η φεροηλεκτρική μνήμη (Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM)), η μνήμη μετάβασης φάσης (Phase – Change Memory (PCM)), και άλλες [2].

Η παρούσα εργασία αφορά μία εργαστηριακή μελέτη γύρω από τις μνήμες (RRAM), των οποίων ενεργό υλικό είναι οξειδίο του τιτανίου ( $TiO_x-2$ ). Κατά τη διάρκεια της έρευνας πραγματοποιήθηκε μία προσομοίωση μνημών (RRAM) και ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους.

Σε ένα πρώτο επίπεδο θα διατυπωθεί η θεωρία πίσω από την πειραματική διαδικασία, και θα αναλυθούν οι αρχές στις οποίες στηρίζεται το φαινόμενο. Σε ένα δεύτερο επίπεδο θα παρουσιαστεί η προσπάθεια προσομοίωσης του φαινομένου, μέσα από την αναφορά σε κάποιες ενδεικτικές μετρήσεις που ελήφθησαν κατά την πειραματική διαδικασία.

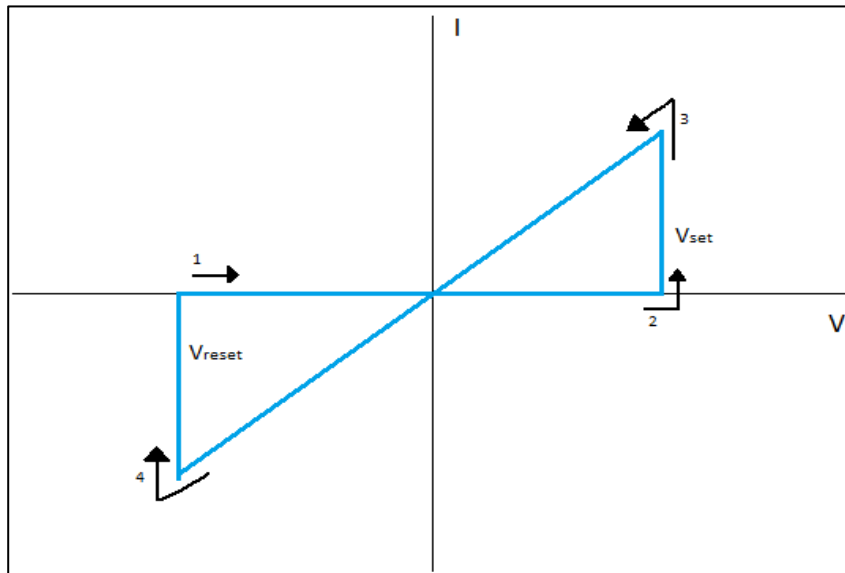
Μέρος  
Πρώτο:  
Θεωρητική  
βάση της  
έρευνας

## I. ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ RRAM

Οι διατάξεις RRAM επανήλθαν στην επιφάνεια -μετά την πρώτη αναφορά τέτοιων διατάξεων το 1968 [3]- ως υποψήφιες για την διαδοχή των FLASH μνημών. Η βασική φυσική αρχή τους βρίσκεται στην εναλλαγή αντίστασης. Εφαρμόζοντας μια εξωτερική τάση η διάταξη αλλάζει την αντίσταση της κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Επιπλέον παρουσιάζονται βρόχοι υστέρησης: κατά τη μετάβαση από μια τιμή αντίστασης σε μια άλλη, με την βοήθεια μια εφαρμοσμένης τάσης, η διάταξη δεν επιστρέφει στην αρχική της τιμής όταν πλέον σταματήσει να εφαρμόζεται η εξωτερική τάση. Βέβαια, με την εφαρμογή αντίθετης τάσης, η διάταξη επιστρέφει στην αρχική τιμή αντίστασης.

Στην παρακάτω εικόνα (εικ. 1) φαίνεται η χαρακτηριστική καμπύλη έντασης ρεύματος και τάσης μίας διάταξης RRAM. Εφαρμόζοντας εξωτερική τάση, και σαρώνοντας από τα αρνητικά προς τα θετικά, η τιμή της έντασης του ρεύματος παραμένει σε χαμηλές τιμές (βέλος 1). Έτσι μπορούμε να πούμε ότι η διάταξη βρίσκεται στην κατάσταση υψηλής αντίστασης. Για μία ορισμένη τιμή τάσης ( $V_{set}$ ) η τιμή της αντίστασης αλλάζει και η διάταξη επιτρέπει την ευκολότερη διέλευση ρεύματος (βέλος 2). Έπειτα, σαρώνοντας από τις θετικές τιμές τάσης προς τις αρνητικές η διάταξη παραμένει στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (βέλος 3) έως μία ορισμένη τιμή τάσης ( $V_{reset}$ ) οπου επανέρχεται στην κατάσταση υψηλής αντίστασης (βέλος 4). Η μετάβαση από υψηλή σε χαμηλή αντίσταση ονομάζεται SET και η τάση οπου συμβαίνει η μετάβαση  $V_{set}$  και η αντίθετη διαδικασία RESET με  $V_{reset}$  αντιστοίχως.

Οι δύο παραπάνω ιδιότητες καθιστούν δυνατή την κατασκευή μνημών από διατάξεις, στις οποίες παρουσιάζεται το φαινόμενο εναλλαγής αντίστασης καθώς παρουσιάζουν δύο ξεχωριστές καταστάσεις: μία με υψηλή αντίσταση (High Resistance State ή HRS), και μια με χαμηλή (Low Resistance State ή LRS), οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση πληροφορίας βαφτίζοντας την μία ως "0" και την άλλη ως "1".



Εικ. 1: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V για διπολική εναλλαγή αντίστασης



Η εναλλαγή αντίστασής είναι το φυσικό φαινόμενο κατά το οποίο η αντίσταση ενός διηλεκτρικού υλικού μεταβάλλεται με την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού δυναμικού<sup>1</sup>. Η διαδικασία εναλλαγής αντίστασης μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές. Επιπλέον, η αλλαγή στην αντίσταση είναι μη πτητική (nonvolatile)· παραμένει δηλαδή για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου.

Τυπικές διατάξεις εναλλαγής αντίστασης είναι οι διατάξεις μετάλλου – μονωτή – μετάλλου (MIM) (εικ. 2), για παράδειγμα ένας πυκνωτής<sup>2</sup>. Μία τέτοιου είδους διάταξη είναι σχετικά εύκολη στην κατασκευή της, πράγμα το οποίο είναι πλεονέκτημα έναντι στις προ-υπάρχουσες διατάξεις μνημών.



Εικ. 2: Τυπική διάταξη RRAM όπου διακρίνεται η άνοδος (Top Electrode), η κάθοδος (Bottom Electrode) και ανάμεσα τους το μονωτικό υλικό.

<sup>1</sup> Η διηλεκτρική κατάρρευση αντίθετα, έχει ως αποτέλεσμα την μόνιμη μείωση της αντίστασης αλλά την ζημιά στην διάταξη.

<sup>2</sup> Στην περίπτωση του πυκνωτή βέβαια, τη θέση του μονωτή καταλαμβάνει ένα λεπτό υμένιο οξειδίου μετάλλου.

## II. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ

Οι μονωτές από οξειδία μετάλλου συνήθως έχουν πολύ μεγάλη αντίσταση λόγω του ενεργειακού διάκενου από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας που είναι της τάξης των μερικών eV, που σε σχέση με την θερμική ενέργεια (περίπου 25 meV) γίνεται φανερό γιατί στην αρχική τους κατάσταση τα οξειδία έχουν πολύ μεγάλη αντίσταση.

Όπως προαναφέρθηκε και στην εισαγωγή, για μία τιμή τάσης ( $V_{set}$ ) το ενεργό υλικό μειώνει την τιμή της αντίστασης του και εισέρχεται στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (LRS). Η παραπάνω διαδικασία εφεξής θα ονομάζεται SET και η αντίθετη, δηλαδή από την κατάσταση χαμηλής αντίστασης στην κατάσταση υψηλής αντίστασης (HRS), θα ονομάζεται RESET. Ο επικρατέστερος μηχανισμός που εξηγεί αυτές τις δύο μεταβάσεις είναι η δημιουργία (στην περίπτωση του SET) και καταστροφή (στην περίπτωση του RESET) αγωγίμων δρόμων (conductive filaments ή CFs) μέσα στο οξείδιο.

Οι αγωγιμοί δρόμοι φτιάχνονται από κενές θέσεις οξυγόνων (oxygen vacancies ή  $V_o$ ), θέσεις δηλαδή οι οποίες θα έπρεπε να είναι κατειλημμένες από οξυγόνα, αλλά αντ' αυτού είναι κενές, σε πλήρη αναλογία με τις σπές, οι οποίες είναι κενές θέσεις ηλεκτρονίων.

Γενικά, οι κενές θέσεις οξυγόνων επηρεάζουν την αντίσταση του οξειδίου και οδηγούν σε φαινόμενα μεταβολής της αντίστασης. Ο μηχανισμός με τον οποίο γίνεται η αλλαγή στην αντίσταση δεν έχει απόλυτα ταυτοποιηθεί, αλλά έχει παρατηρηθεί ότι υπό εξωτερική ηλεκτρική τάση σχηματίζονται μέσα στο οξείδιο αγωγιμοί δρόμοι οι οποίοι αποτελούνται από κενές θέσεις οξυγόνων. Οι κενές θέσεις οξυγόνων προϋπάρχουν στο υλικό σε πολύ μικρό ποσοστό αλλά και δημιουργούνται με την εφαρμογή εξωτερικής τάσης.

Στην παρούσα εργασία το υλικό που χρησιμοποιήθηκε είναι υποστοιχειομετρικό  $TiO_{2-x}$   $0 < x < 2$  [4], καθώς -μέσω της υποστοιχειομετρίας- εξασφαλίζεται πως στον όγκο του οξειδίου θα υπάρχει μικρότερο ποσοστό οξυγόνου από ό,τι προβλέπεται. Με την εφαρμογή κατάλληλης εξωτερικής τάσης ( $V_{set}$ ), υποθέτουμε ότι δημιουργούνται κενές θέσεις οξυγόνων αποκόπτοντας ένα ιόν οξυγόνου από το μόριο του οξειδίου του τιτανίου. Για την διατήρηση της ουδετερότητας, η κενή θέση καταλαμβάνεται από δύο ηλεκτρόνια, αφού το φορτίο ενός ιόντος οξυγόνου είναι  $-2e$ . Συμπεραίνουμε δηλαδή ότι μία κενή θέση οξυγόνου έχει φορτίο  $+2e$ .

Όταν σχηματιστούν αυτοί οι δρόμοι τότε η αντίσταση του υλικού γίνεται αρκετά μικρότερη και μεταβαίνει σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Στην αντίθετη διαδικασία (RESET) έχουμε την καταστροφή των αγωγίμων δρόμων. Κάτι τέτοιο μπορεί να συμβεί λόγω της επανασύνδεσης ενός ιόντος οξυγόνου με μια κενή θέση οξυγόνου, επαναφέροντας έτσι το υλικό στην αρχική του κατάσταση.

Τα ιόντα οξυγόνων συχνά αναφέρεται ότι δημιουργούν μια αποθήκη οξυγόνων (oxygen reservoir). Κατά τον σχηματισμό των αγωγίμων δρόμων, όπως είπαμε παραπάνω, δημιουργούνται ζευγάρια ιόντων οξυγόνων και κενών θέσεων οξυγόνων. Αν η εφαρμοσμένη τάση είναι θετική τα ιόντα -έχοντας αρνητικό φορτίο- θα οδεύσουν προς την άνοδο σχηματίζοντας, ανάμεσα στο οξείδιο και το μέταλλο, την αποθήκη οξυγόνων. Εφαρμόζοντας τώρα την αντίθετη τάση, τα ιόντα απωθούνται από την άνοδο και οδεύουν προς την κάθοδο. Στην πορεία τους συναντούν τις κενές θέσεις οξυγόνων, με τις οποίες επανασυνδέονται καταστρέφοντας έτσι τον αγωγίμο δρόμο (RESET).

Η επίδραση των  $V_o$  στην αγωγιμότητα του υλικού θα πρέπει να συζητηθεί περαιτέρω. Αρχικά οι  $V_o$  τείνουν να ομαδοποιούνται κατά την δημιουργία τους και να σχηματίζουν μονοπάτια ή δρόμους υπό την επίδραση εξωτερικού δυναμικού. Η αντίσταση στην περιοχή

όπου έχει σχηματιστεί η ομάδα μειώνεται σημαντικά σε σχέση με περιοχές όπου δεν υπάρχουν ανάλογες ομάδες [5].

Επιπλέον, τα  $V_o$ , ανάλογα την κατανομή και την συγκέντρωσή τους, επηρεάζουν το δυναμικό Schottky ως προς το ύψος και το πλάτος του, επηρεάζοντας έτσι την συνολική αντίσταση του υλικού. Τέλος, δημιουργούν παγίδες ηλεκτρονίων μέσα στην περιοχή του δυναμικού. Σε αυτήν την περίπτωση παγιδεύουν ηλεκτρόνια τα οποία ουδετεροποιούν την παγίδα και το κενό οξυγόνου, τροποποιώντας εκ νέου το δυναμικό Schottky [6, 7, 8].

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ο ηλεκτροσχηματισμός (forming) ως απαραίτητη προϋπόθεση για να ξεκινήσει το φαινόμενο της μεταβλητής αντίστασης. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με την εφαρμογή μια σχετικά μεγάλης εξωτερικής τάσης, η οποία έχει ως αποτέλεσμα μια πρώτη διάτρηση του διηλεκτρικού. Μετά την πρώτη εφαρμογή το σύστημα μπορεί να μεταβαίνει από κατάσταση σε κατάσταση με τάσεις μικρότερες από αυτήν που εφαρμόστηκε κατά τον ηλεκτροσχηματισμό.

Έχει αναφερθεί ότι η διάτρηση του διηλεκτρικού  $SiO_2$  έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση ατόμων οξυγόνου στο διηλεκτρικό, δημιουργώντας το αντίστοιχο υποστοιχειομετρικό οξείδιο με χαμηλότερο ενεργειακά χάσμα σε σχέση με πριν, αλλά και παγίδες που είναι ενδιάμεσες ενεργειακά αυτών των καταστάσεων. Αυτό -σε συνδυασμό με το φαινόμενο θέρμανσης Joule (Joule Heating) λόγω του υψηλού ρεύματος που πέρασε κατά μήκος των δρόμων διάτρησης- έχει σαν αποτέλεσμα την αποσύνδεση των ατόμων του οξυγόνου [9].

Κάτι παρόμοιο φαίνεται να συμβαίνει και στα διηλεκτρικά μετάλλου (π.χ.  $TiO_2$ ) [10], με αποτέλεσμα να έχει παγιωθεί ο ηλεκτροσχηματισμός ως μια διαδικασία δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου λόγω του υψηλού πεδίου, το οποίο με την αύξηση της θερμοκρασίας εξασφαλίζει ότι αυτές δημιουργούνται και ολισθαίνουν προς το κάτω ηλεκτρόδιο (κάθοδος), δημιουργώντας τον πρώτο αγώγιμο δρόμο που ενώνει τα δύο παράλληλα ηλεκτρόδια. Η άλλη όψη του νομίσματος για την ίδια διαδικασία, είναι ότι τα ιόντα οξυγόνου κατευθύνονται προς το πάνω ηλεκτρόδιο (άνοδος), όπου αντιδρούν με το μέταλλο, αφήνοντας πίσω τους μόνο τα μεταλλικά άτομα σε μορφή αγώγιμων δρόμων.

### III. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΒΛΗΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

Το φαινόμενο μεταβλητής αντίστασης μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις κατηγορίες: μονοπολική (unipolar switching), διπολική (bipolar switching) και κατώφλι μεταγωγής (threshold switching) (εικ.4). Οι διπολικές και μονοπολικές εναλλαγές παρουσιάζουν τουλάχιστον δύο σταθερές καταστάσεις χωρίς την εφαρμογή εξωτερικής τάσης, ως αποτέλεσμα είναι ιδανικές για εφαρμογές μη πτητικών μνημών. Η τρίτη κατηγορία μπορεί να έχει πολλαπλές καταστάσεις με την εφαρμογή εξωτερικής τάσης, αλλά μόνο μία σταθερή κατάσταση χωρίς εξωτερική τάση. Επομένως έχουν πτητικό χαρακτήρα.

#### IIIa. Μονοπολική εναλλαγή

Υποθέτουμε ότι ένα δείγμα έχει υποστεί ηλεκτροσχηματισμό και βρίσκεται πλέον στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης και τού εφαρμόζουμε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Όταν η τιμή του πεδίου γίνει  $V_{Reset}$  η αντίστασή του αυξάνεται και μεταβαίνει στην κατάσταση υψηλής αντίστασης, στην οποία μπορεί να παραμείνει και χωρίς την επιβολή εξωτερικού πεδίου. Όταν τού εφαρμοστεί ξανά εξωτερικό θετικό πεδίο, του οποίου η τιμή γίνεται  $V_{Set}$ , το δείγμα χαμηλώνει την αντίστασή του μεταβαίνοντας στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης ξανά.

Η διαδικασία του RESET αποδίδεται στη θερμική διάλυση των αγώγιμων δρόμων, που είναι αποτέλεσμα των φαινομένων Joule λόγω διαρροής μεγάλης πυκνότητας ρεύματος. Κατά το SET, ο δρόμος εξασφαλίζεται αρχικά μέσω μίας διαδικασίας διάτρησης, κατά την οποία τα ιόντα οξυγόνου απομακρύνονται, αφήνοντας πίσω τους μεταλλικά μονοπάτια. Κατά το RESET, οι αγώγιμοι δρόμοι καταστρέφονται τοπικά, μεταπίπτοντας σε μία φάση μεγάλης αντίστασης, ώστε η συνολική αντίσταση να είναι και αυτή αρκούντως υψηλή. Αυτό συμβαίνει και πάλι με την οξειδωση των μεταλλικών δρόμων, που πραγματοποιείται λόγω της διάχυσης των ιόντων από το πάνω ηλεκτρόδιο και των χημικών διεργασιών που ακολουθούν. Η διάχυση και τα χημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα, πυροδοτούνται λόγω της τοπικής αύξησης της θερμοκρασίας.

Οι ίδιες διαδικασίες μπορούν να γίνουν και με την εφαρμογή αρνητικών εξωτερικών πεδίων (εικ. 4a). Παρατηρούμε ότι το διάγραμμα είναι συμμετρικό ως προς την εφαρμοζόμενη τάση  $V$ . Επειδή μόνο μια πολικότητα είναι ικανή να παράγει και τις δύο διαδικασίες, η παραπάνω εναλλαγή ονομάζεται μονοπολική.

#### IIIb. Διπολική εναλλαγή

Στην διπολική εναλλαγή είναι απαραίτητες και οι δύο πολικότητες: η μία για την εναλλαγή από υψηλή αντίσταση σε χαμηλή και η άλλη για την εναλλαγή από χαμηλή αντίσταση σε υψηλή. Η θετική τάση κάνει την εναλλαγή από υψηλή αντίσταση σε χαμηλή και η αρνητική τάση την εναλλαγή από χαμηλή σε υψηλή αντίσταση (εικ. 4b, ενώ σε περίπτωση αντιστροφής των διαδικασιών, βλ. εικ. 4c).

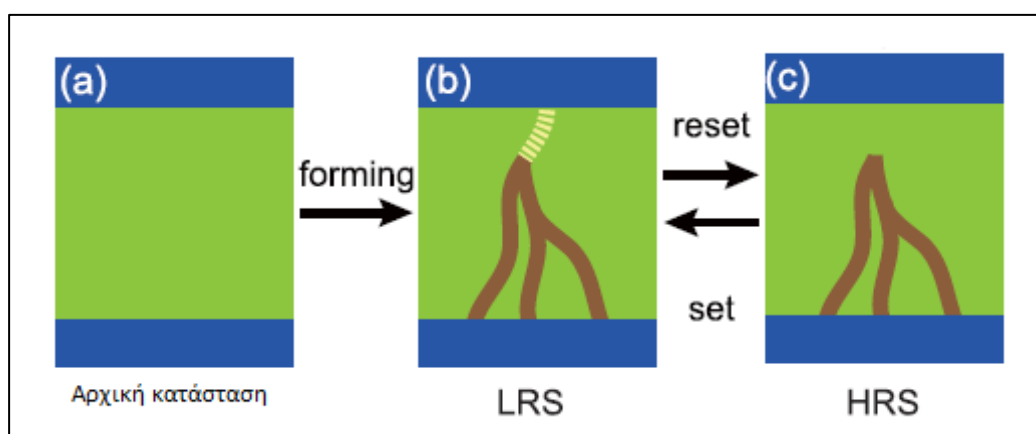
Είναι φανερό ότι υπάρχουν δύο δυνατοί τύποι διπολικής εναλλαγής. Όταν το SET γίνεται με θετική τάση τότε το σχήμα του διαγράμματος προσομοιάζει του αριθμού 8 (εικ. 4b: Figure of 8 ή F8) ενώ όταν γίνεται με αρνητική τάση προσομοιάζει ενός ανάστροφου 8 (εικ. 4c:

counter figure of 8 ή cF8). Στην διπολική εναλλαγή, σε αντίθεση με την μονοπολική, δεν είναι πάντα αναγκαίος ο ηλεκτροσχηματισμός.

Αναλογικά με την μονοπολική εναλλαγή, η διπολική εξαρτάται από την πολικότητα. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη φορτισμένων σωματιδίων μέσα στο οξειδίο, τα οποία με την κίνηση και την αλλαγή στην διάταξη τους μεταβάλουν την συνολική αντίσταση του υλικού (εικ. 3). Αρχικά το δείγμα δεν περιέχει αρκετές κενές θέσεις οξυγόνων, και τίθεται σε μια πρώτη διάτρηση (forming) εφαρμόζοντάς του ένα εξωτερικό πεδίο. Κατά την διάτρηση σχηματίζονται αγώγιμα μονοπάτια (στην εικ. 3 φαίνεται μόνο ένα, με καφέ χρώμα), και το δείγμα εισέρχεται στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (LRS).

Το αγώγιμο μονοπάτι δεν εκτείνεται αναγκαστικά από την κάθοδο μέχρι την άνοδο αλλά μπορεί να σχηματίζεται διάκενο (gap) μεταξύ μονοπατιού και ανόδου (εικ. 3b, κίτρινο χρώμα). Όταν το δείγμα βρίσκεται στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης, το διάκενο είτε δεν υπάρχει είτε είναι μικρό έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να μπορούν να το υπερπηδούν μέσω του φαινομένου σήραγγας.

Στην κατάσταση υψηλής αντίστασης (εικ. 3c) εφαρμόζουμε εξωτερική τάση αντίθετης πολικότητας και ως εκ τούτου ιόντα οξυγόνων μετακινούνται από την αποθήκη οξυγόνων και επαναφέρουν ένα κομμάτι του αγώγιμου μονοπατιού στην αρχική του κατάσταση με αποτέλεσμα την διεύρυνση του διακένου. Το μεγαλύτερο διάκενο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής αντίστασης του δείγματος καθώς μειώνεται η πιθανότητα διέλευσης ηλεκτρονίων μέσω φαινομένου του σήραγγας. Οι εναλλαγές από χαμηλή σε υψηλή κατάσταση και αντίστροφα επηρεάζουν μόνο ένα κομμάτι από το αγώγιμο μονοπάτι (εικ 3b,c).



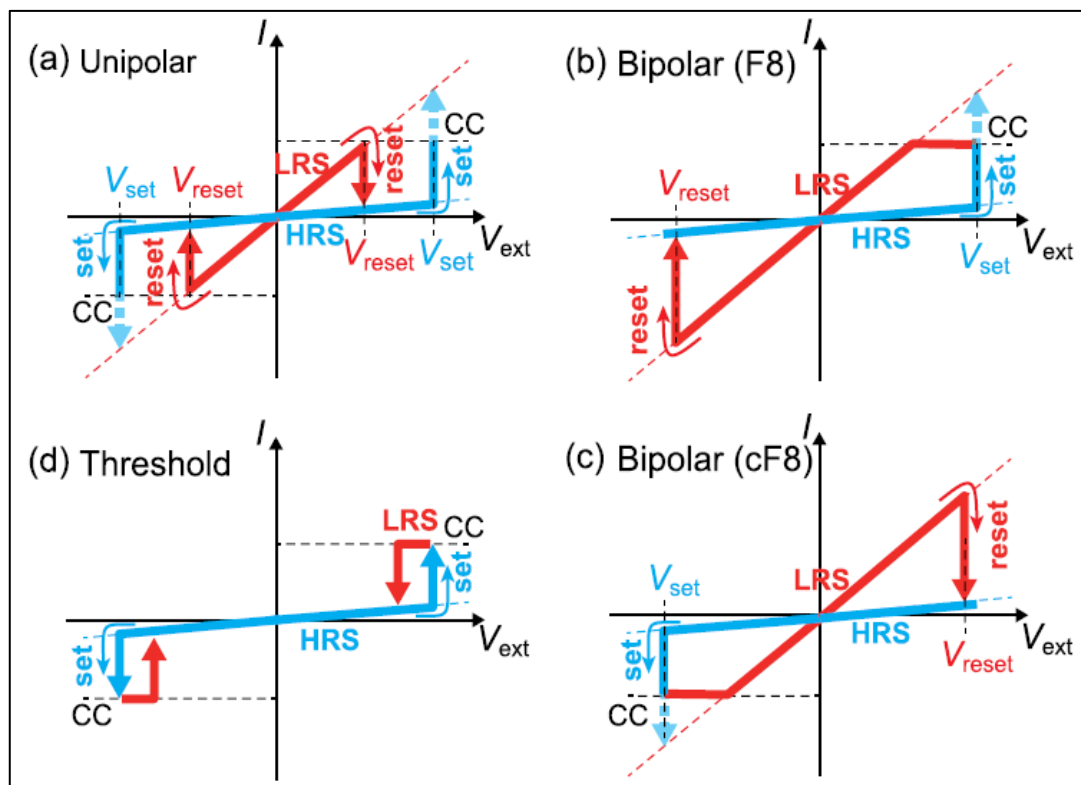
Εικ. 3. Απεικόνιση της διαδικασίας διπολικής εναλλαγής: (a) Η αρχική κατάσταση του δείγματος η οποία περιέχει ελάχιστες κενές θέσεις οξυγόνων. (b) Η κατάσταση χαμηλής αντίστασης του δείγματος στην οποία εισήρθε μέσω μιας διάτρησης (forming) για την δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνων. Σε αυτήν την κατάσταση το αγώγιμο μονοπάτι μπορεί να εκτείνεται από την κάθοδο μέχρι την άνοδο. (c) Η κατάσταση υψηλής αντίστασης όπου ένα μέρος του αγώγιμου μονοπατιού έχει επανέλθει στην αρχική κατάσταση, αυξάνοντας έτσι την συνολική αντίσταση του δείγματος [11].

### IIIc. Κατώφλι μεταγωγής

Εναλλαγές τέτοιου είδους ονομάζονται αυτές οι οποίες έχουν μόνο μια σταθερή κατάσταση χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου [12,13,14]. Για την μετάβαση μίας συσκευής από την κατάσταση υψηλής αντίστασης στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης πρέπει να εφαρμοστεί ένα εξωτερικό πεδίο. Ωστόσο, η συσκευή δεν θα είναι ικανή να

διατηρήσει την κατάσταση της χωρίς εξωτερικό πεδίο και έτσι επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση, η οποία είναι και η μοναδική σταθερή κατάσταση της συσκευής (εικ. 4d).

Αν και αυτού του είδους η εναλλαγή είναι πιο σπάνια από την διπολική και την μονοπολική, είναι χρήσιμη τεχνολογικά. Λόγω των μη σταθερών αγώγιμων μονοπατιών στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης, συσκευές με τέτοιου είδους εναλλαγή δεν είναι κατάλληλες για μη πτητικές μνήμες. Παρόλα αυτά, έχουν προταθεί πολλές τεχνολογικές εφαρμογές τους, όπως ηλεκτρικοί διακόπτες [15], smart windows [16], νανοκεραίες terahertz [17] και memory metamaterials [18].



Εικ. 4. Απεικόνιση των τριών ειδών εναλλαγής: (a) Τυπικό διάγραμμα I-V μονοπολικής εναλλαγής, το οποίο είναι συμμετρικό ως προς την εφαρμοζόμενη τάση. Έτσι SET και RESET συμβαίνουν στην ίδια πολικότητα. Για την αποφυγή μόνιμης διάτρησης, δεν επιτρέπεται η διέλευση ρεύματος πάνω από μία τιμή (compliance current ή CC). (b) Τυπικό διάγραμμα I-V διπολικής τάσης (F8). Εδώ SET και RESET συμβαίνουν σε διαφορετικές πολικότητες. (c) Τυπικό διάγραμμα I-V διπολικής τάσης (cF8). Πάλι SET και RESET συμβαίνουν σε διαφορετικές πολικότητες αλλά τις αντίθετες από το σχήμα (b). (d) Τυπικό διάγραμμα I-V κατωφλιού εναλλαγής το οποίο είναι και αυτό συμμετρικό ως προς την εφαρμοζόμενη τάση. Η κατάσταση χαμηλής αντίστασης υφίσταται μόνο με την εφαρμογή εξωτερικής τάσης [11].

#### IV. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

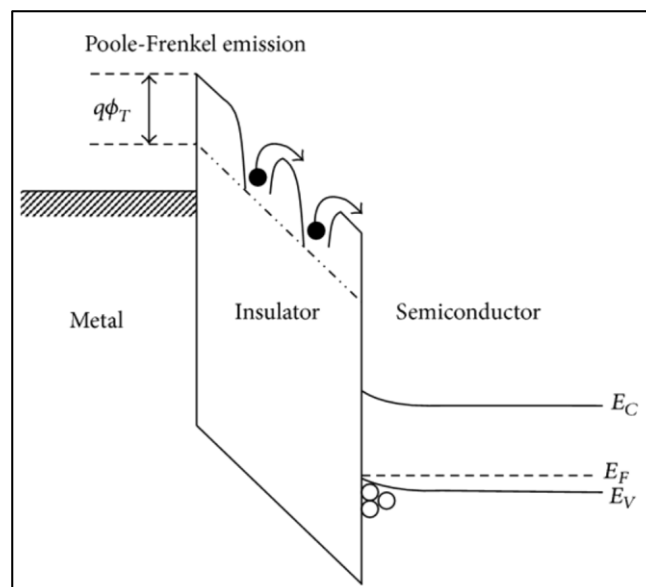
Στους μονωτές -υπό ορισμένες συνθήκες- είναι δυνατό να παρατηρηθεί μεταφορά φορτίου όταν τα μονωτικά υλικά τοποθετηθούν ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, π.χ. στην περίπτωση των διατάξεων μνήμης που μελετούνται εδώ. Οι συγκεκριμένες διατάξεις αντιπροσωπεύουν δομές μετάλλου-μονωτή-μέταλλου. Η μεταφορά φορτίου ερμηνεύεται μέσω της παγίδευσης και της ελευθέρωσης των ηλεκτρονίων από τυχόν ελαττώματα του οξειδίου. Αυτοί οι μηχανισμοί περιγράφονται από τρεις μηχανισμούς αγωγιμότητας: την εκπομπή Poole – Frenkel, την αγωγιμότητα περιορισμένη από φορτία (space-charge limited current) και την αγωγιμότητα με άλματα φορτίου.

##### IVa. Εκπομπή Poole – Frenkel

Τέτοιου είδους αγωγιμότητα αναφέρεται σε ηλεκτρόνια, τα οποία βρίσκονται παγιδευμένα σε ενεργειακά κέντρα ενός διηλεκτρικού. Η δυναμική ενέργεια (Coulomb potential energy) μπορεί να μειωθεί εφόσον εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του διηλεκτρικού. Η θερμική ενέργεια που χαρακτηρίζει το ηλεκτρόνιο [19,20,21,22] είναι πλέον περισσότερο υπολογίσιμη, ώστε να αυξάνονται οι πιθανότητες το σωματίδιο να διεγερθεί θερμικώς από το κέντρο παγίδευσης προς τη ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού (εικ. 5). Εφόσον υπάρχει δυναμικό Coulomb λόγω της έλξης ηλεκτρονίων και παγίδων, η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την εξίσωση 1.1, στην οποία όπου  $T$  η θερμοκρασία,  $k$  η σταθερά Boltzmann,  $E_i$  το εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο,  $q$  το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $\Phi_B$  το φράγμα δυναμικού και  $\epsilon_i$  η διηλεκτρική σταθερά.

$$J \propto E_i \left( e^{-\frac{-q\Phi_B - \sqrt{qE_i/\pi\epsilon_i}}{kT}} \right) \quad (1.1)$$

Από τη στιγμή που η εκπομπή του ηλεκτρονίου οφείλεται σε θερμική ενεργοποίηση ο μηχανισμός Poole – Frenkel συνήθως παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλά πεδία. Για το συγκεκριμένο μηχανισμό η ποσότητα  $\ln(J/E)$  συναρτήσει της ποσότητας  $E^{1/2}$  δίνει γραμμική εξάρτηση, ενώ το ύψος του φραγμού της παγίδας υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας.



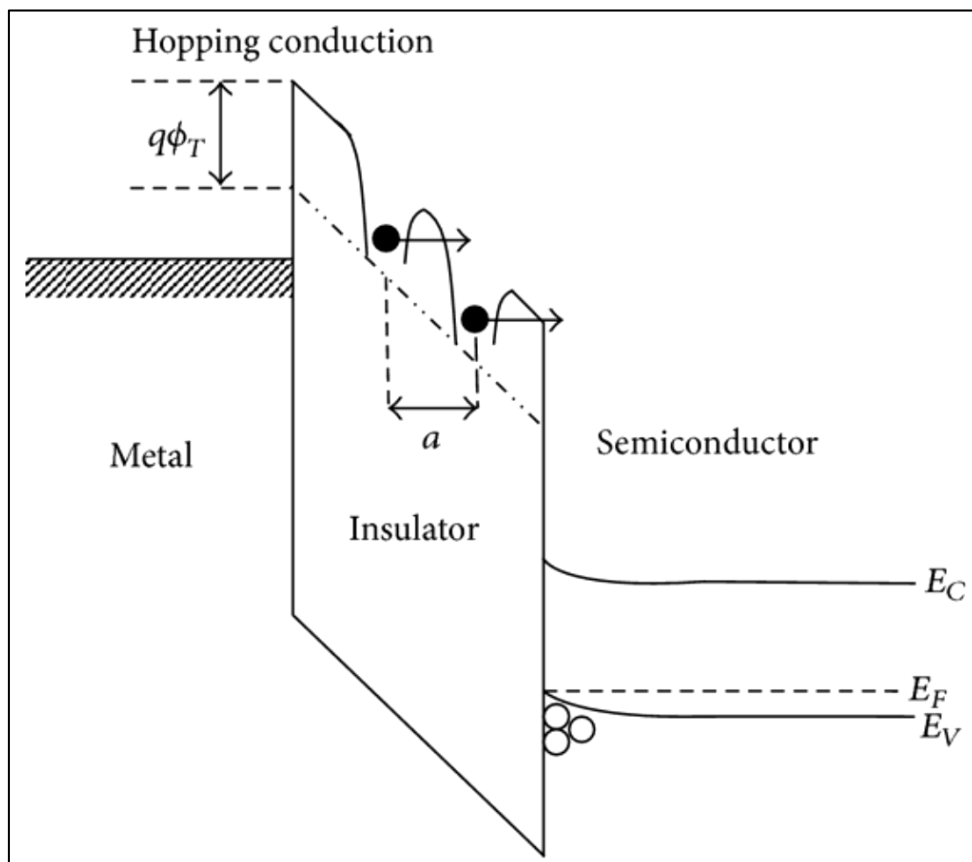
Εικ. 5. Ενεργειακό διάγραμμα της εκπομπής Poole - Frenkel για μια διάταξης μέταλλου-μονωτή-ημιαγωγού [23].

#### IVb. Αγωγιμότητα με άλματα φορτίου

Αυτό το είδος αγωγιμότητας οφείλεται στο φαινόμενο σήραγγας που πραγματοποιούν τα ηλεκτρόνια για να «μεταπηδήσουν» από μία παγίδα εντός του διηλεκτρικού, σε μια άλλη [24,25] (εικ.6). Η εξίσωση 1.2 δίνει την πυκνότητα ρεύματος, όπου  $a$  είναι η μέση απόσταση της μεταπήδησης (δηλαδή μεταξύ των παγίδων), το  $n$  είναι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού, το  $\nu$  είναι η συχνότητα της θερμικής ταλάντωσης των ηλεκτρονίων στις παγίδες και το  $E\alpha$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, δηλαδή η ενέργεια από το επίπεδο των παγίδων μέχρι τον πάτο της ζώνης αγωγιμότητας.

$$J = qan\nu e^{\left(\frac{qaE}{kT} - \frac{E\alpha}{kT}\right)} \quad (1.2)$$

Ενώ στο μηχανισμό P-F που αναλύθηκε προηγουμένως οι φορείς υπερπηδούν το φραγμό της παγίδας μέσω θερμικού μηχανισμού, εδώ η ενέργεια των φορέων είναι μικρότερη από τη μέγιστη ενέργεια του δυναμικού φράγματος ανάμεσα σε δυο παγίδες. Σε αυτή την περίπτωση οι φορείς μεταφέρονται κβαντομηχανικά μέσω του φαινομένου σήραγγας.



Εικ. 6. Ενεργειακό διάγραμμα μηχανισμού αγωγιμότητας με άλματα φορτίου σε διάταξη μέταλλου/ μονωτή/ ημιαγωγού [23]



### IVc. Αγωγιμότητα περιορισμένη από φορτία χώρου (SCLC)

Σε αυτό το είδος τον μηχανισμού αγωγιμότητας, ο μονωτής -με ή χωρίς παγίδες- θεωρείται μέρος ενός πυκνωτή. Στα χαμηλά πεδία ή στις υψηλές θερμοκρασίες, στη συνεισφορά της αγωγιμότητας κυριαρχεί θερμικώς ενεργοποιημένο ωμικό ρεύμα [26,27,28]. Στα υψηλά πεδία ή στις χαμηλές θερμοκρασίες επικρατεί η αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου. Σε έναν τέλειο μονωτή που αναμένεται να μην έχει καθόλου παγίδες, η αγωγιμότητα SCL παρουσιάζει εξάρτηση από την τάση, καθώς όταν αυτή αυξάνεται, αυξάνεται και το φορτίο των ηλεκτροδίων. Σε αυτή την περίπτωση, η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την εξίσωση 1.3.

$$J = \frac{8\epsilon i \mu V^2}{9d^3} \quad (1.3)$$

Όταν ο μονωτής περιέχει πολλές παγίδες, το φορτίο των ηλεκτροδίων μοιράζεται στις παγίδες. Όσο οι παγίδες συνεχίζουν να γεμίζουν με ηλεκτρόνια που εγχέονται από το πάνω ηλεκτρόδιο όταν η τάση είναι υψηλή, η ζώνη Fermi αυξάνει το ύψος και προωθείται έτσι καλύτερα η μετάβαση των ηλεκτρονίων προς τη ζώνη αγωγιμότητας του μονωτή. Σε αυτή την περίπτωση η έκφραση του ρεύματος δίνεται από την εξίσωση 1.4.

$$I \propto V^{\left(\frac{T}{T_c}+1\right)} \quad (1.4)$$

Οι ποσότητες  $\epsilon, i, \mu, V, d, T, T_c$  των εξισώσεων, είναι η διηλεκτρική σταθερά του μονωτή, η ευκινησία των φορέων, η εφαρμοζόμενη τάση, η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων του πυκνωτή και μία ποσότητα που εξαρτάται από την κατανομή των παγίδων στο χάσμα και την κατανομή της ενέργειάς τους.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι η μετάβαση από την πρώτη περίπτωση, στη δεύτερη περίπτωση, προϋποθέτει εφαρμογή κατάλληλης τάσης που να εξασφαλίζει πως ο χρόνος διέλευσης των εγχόμενων ηλεκτρονίων είναι σχεδόν ίσος με το χρόνο χαλάρωσης του διηλεκτρικού. Έτσι, στην περίπτωση που η τάση είναι μικρότερη από την τάση μετάβασης, ο χρόνος διέλευσης είναι μεγαλύτερος. Αυτό σημαίνει πως τα εγχόμενα ηλεκτρόνια είναι λιγότερα από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και θα πρέπει να κατανεμηθούν στον όγκο κατάλληλα. Ο χρόνος κατανομής θα πρέπει να είναι της ίδιας τάξης του χρόνου χαλάρωσης του διηλεκτρικού για να εξασφαλίσουν την ουδετερότητα του όγκου, χωρίς να προλαβαίνουν να φτάσουν στην άλλη άκρη του μονωτή. Για τάση που είναι μεγαλύτερη από την τάση μετάβασης, ο χρόνος χαλάρωσης είναι μεγαλύτερος από το χρόνο διέλευσης και έτσι περισσότερα ηλεκτρόνια εγχέονται πριν προλάβουν να «χαλαρώσουν» από τους ελεύθερους φορείς. Τότε και μόνο τότε, ανεβαίνει η ζώνη Fermi και κάποια στιγμή που όλες οι παγίδες γεμίζουν με φορτίο, τα υπόλοιπα εγχόμενα ηλεκτρόνια που περισσεύουν κινούνται σαν ελεύθεροι φορείς.

## Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] G. E. Moore 1998, *Proc. IEEE* 86, 82
- [2] R. Waser και M. Aono 2007, *Nature mater.*, vol 6, 833-840
- [3] S. R. Ovshinsky 1968, *Phys. Rev. Lett* , vol 21, 1450
- [4] P. Bousoulas, D. Sakellaropoulos, J. Giannopoulos και D. Tsoukalas 2015, Solid State Device Research Conference (ESSDERC), 45th European, 14-18 Sept., 274 – 277
- [5] L. He et al. 2011, *Nano Lett.* 11, 4601
- [6] K. M. Kim et al. 2011, *Nanotechnology* 22, 254010.
- [7] T. Fujii et al., *Phys. Rev. B* 75, 2007, 165101.
- [8] D.-J. Seong, M. Jo, D. Lee και H. Hwang 2007, *Electrochem. Solid State Lett.* 10, H168
- [9] Li, X., Tung C.H και Pey, K.L. 2008, *Appl. Phys. Lett.* 93, 072903
- [10] Yang, J.J. et al. 2009, *Nanotechnology* 20, 215201
- [11] Lee, J.S., Lee, S., και Noh, T.W. 2015, *Applied Physics Reviews*, 2(3), 031303.
- [12] G. Dearnale, A. M. Stoneham, και D. V. Morgan 1970, *Rep. Prog. Phys.* 33, 1129.
- [13] S. Seo et al. 2004, *Appl. Phys. Lett.* 85, 5655
- [14] D. Adler, H. K. Henisch, και N. Mott 1978, *Rev. Mod. Phys.* 50, 209
- [15] S. H. Chang et al. 2011, *Adv. Mater.* 23, 4063
- [16] K. Kato, P. K. Song, H. Odaka, και Y. Shigesato 2003, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 42, 6523
- [17] M. Seo et al. 2010, *Nano Lett.* 10, 2064
- [18] T. Driscoll et al. 2009, *Science* 325, 1518
- [19] S. Wu et al. 2014, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 8575
- [20] G. Jegert et al. 2010, *Appl. Phys. Lett.* 96, 062113
- [21] Y.-T. Chen et al. 2013, *IEEE Electron Device Lett.* 34, 226
- [22] K. P. Biju et al. 2011, *J. Appl. Phys.* 110, 064505
- [23] Chiu, F. C. 2014. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014
- [24] X. G. Chen et al. 2012, *Appl. Phys. Lett.* 101, 153509
- [25] S. Yu, X. Guan, και H. S. P. Wong, 2011, *Appl. Phys. Lett.* 99, 063507
- [26] T. Harada et al. 2008, *Appl. Phys. Lett.* 92, 222113
- [27] Y. Xia et al. 2007, *Appl. Phys. Lett.* 90, 022907
- [28] M.-S. Lee et al. 2011, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 50, 011501

Μέρος Δεύτερο:  
Μοντελοποίηση  
των διατάξεων  
RRAM μέσω της  
μεθόδου Monte  
Carlo

Οι μνήμες τυχαίας προσπέλασης εναλλαγής αντίστασης, που χρησιμοποιούν σαν ενεργό υλικό οξειδίο μετάλλου (RRAM), έχουν μελετηθεί εκτενώς ως ανταγωνιστικοί υποψήφιοι για μελλοντικές εφαρμογές πάνω σε μη πτητικές μνήμες, λόγω της απλής δομής, της γρήγορης ταχύτητας εναλλαγής, της δυνατότητάς τους για περεταίρω σμίκρυνση και της συμβατότητάς τους με το πυρίτιο και την τεχνολογία του (complementary metal-oxide-semiconductor CMOS) [1, 2, 3].

Παρόλα αυτά, το βασικό εμπόδιο για την μαζική παραγωγή των RRAM μνημών, είναι ο σχετικά δύσκολος έλεγχος της ομαλής μετάβασης από την κατάσταση υψηλής αντίστασης στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (και αντίστροφα). Υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις στην τάση κατά την οποία συμβαίνει η εναλλαγή, αλλά και στην κατανομή της αντίστασης.

## I. Η ΜΕΘΟΔΟΣ MONTE CARLO

Για την κατανόηση αυτών των διακυμάνσεων επιλέχθηκε η κατασκευή μιας προσομοίωσης πιθανοκρατικού χαρακτήρα, όπως η μέθοδος Monte Carlo, η οποία αναπτύχθηκε στο λογισμικό MATLAB.

Μέθοδος Monte Carlo ονομάζεται οποιαδήποτε μέθοδος λύνει ένα πρόβλημα με τη δημιουργία τυχαίων αριθμών που ταιριάζουν στο πρόβλημα και παρατηρώντας αν ένα ποσοστό αυτών υπακούει σε κάποια ιδιότητα ή ιδιότητές του. Η μέθοδος είναι χρήσιμη για την απόκτηση αριθμητικών λύσεων σε προβλήματα που είναι πολύ περίπλοκα για να λυθούν αναλυτικά. Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή μεθόδου Monte Carlo είναι η ολοκλήρωση Monte Carlo[4]. Άλλες περιπτώσεις, στις οποίες χρησιμοποιείται ανάλυση Monte Carlo είναι η βελτιστοποίηση και η γεννήτρια κληρώσεων από μια κατανομή πιθανοτήτων[5].

Στη φυσική γενικά χρησιμοποιούνται μέθοδοι Monte Carlo σε οποιαδήποτε φαινόμενα υπάρχει μεγάλος βαθμός αβεβαιότητας, ή απαιτείται εκτίμηση πολυδιάστατων ορισμένων ολοκληρωμάτων σε συστήματα με πολύπλοκες συντοριακές συνθήκες.

Καταρχάς, μια μέθοδος Monte Carlo μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να λύσει οποιοδήποτε πρόβλημα έχει μια πιθανολογική ερμηνεία. Σύμφωνα με το νόμο των μεγάλων αριθμών, ολοκληρώματα που περιγράφονται από την αναμενόμενη τιμή κάποιας τυχαίας μεταβλητής μπορούν να προσεγγιστούν λαμβάνοντας την εμπειρική μέση τιμή (γνωστή και ως μέσος όρος των δειγμάτων) κάποιων ανεξαρτήτων δειγμάτων της μεταβλητής[6, 7].

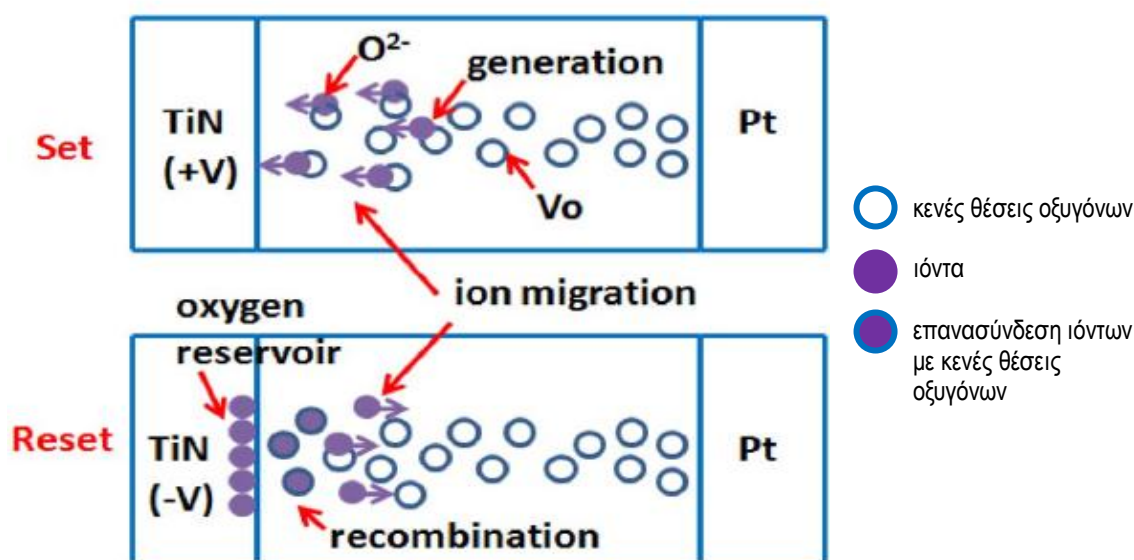
Όλες οι μέθοδοι Monte Carlo ακολουθούν ένα συγκεκριμένο μοτίβο:

1. Δημιουργούμε ένα παραμετρικό μοντέλο  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_q)$ , όπου έχουμε ορίσει το πεδίο ορισμού στο οποίο ανήκουν οι πιθανές εισόδους  $x_1, x_2, \dots, x_q$ .
2. Γεννάμε τυχαίες εισόδους  $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iq}$  από μια κατανομή πιθανοτήτων που λειτουργεί μέσα στο παραπάνω πεδίο ορισμού.
3. Κάνουμε εκτίμηση του μοντέλου και αποθηκεύουμε το αποτέλεσμα ως  $y_i$ .
4. Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 2 και 3 για  $i = 1, \dots, n$ .
5. Αναλύουμε τα αποτελέσματα με ιστογράμματα, διαστήματα εμπιστοσύνης, συνοπτική στατιστική κ.ο.κ.[8]

## II. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Η μετάβαση από την κατάσταση υψηλής αντίστασης στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης έχει αποδοθεί στην δημιουργία και την καταστροφή αγωγίμων δρόμων μέσα στο οξειδίο, το οποίο μπορεί να περιέχει κενές θέσεις οξυγόνων ή μεταλλικά ιζήματα [9, 10]. Η θέρμανση Joule [11] και η μετανάστευση των ιόντων οξυγόνου και των κενών θέσεων οξυγόνου με την βοήθεια ηλεκτρικού πεδίου [12] φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο της εναλλαγής.

Συγκεκριμένα, η μετάβαση από υψηλή σε χαμηλή αντίσταση ερμηνεύεται σαν μια μαλακή διάτρηση στο διηλεκτρικό (soft dielectric breakdown) κατά την οποία γεννούνται κενές θέσεις οξυγόνων και μεταναστεύουν ιόντα οξυγόνων προς την διεπιφάνεια οξειδίου και μετάλλου. Εκεί αποθηκεύονται, αφήνοντας πίσω τους κενές θέσεις οξυγόνων και μεταλλικά ιζήματα για να σχηματίσουν τους αγωγίμους δρόμους. Στην μετάβαση από χαμηλή σε υψηλή αντίσταση τα ιόντα που είναι αποθηκευμένα στην διεπιφάνεια μεταξύ οξειδίου και μετάλλου μεταναστεύουν πίσω στο οξειδίο όπου και επανασυνδέονται με τις κενές θέσεις οξυγόνων ή οξειδώνουν τα μεταλλικά ιζήματα, καταστρέφοντάς τους αγωγίμους δρόμους (εικ. 7).

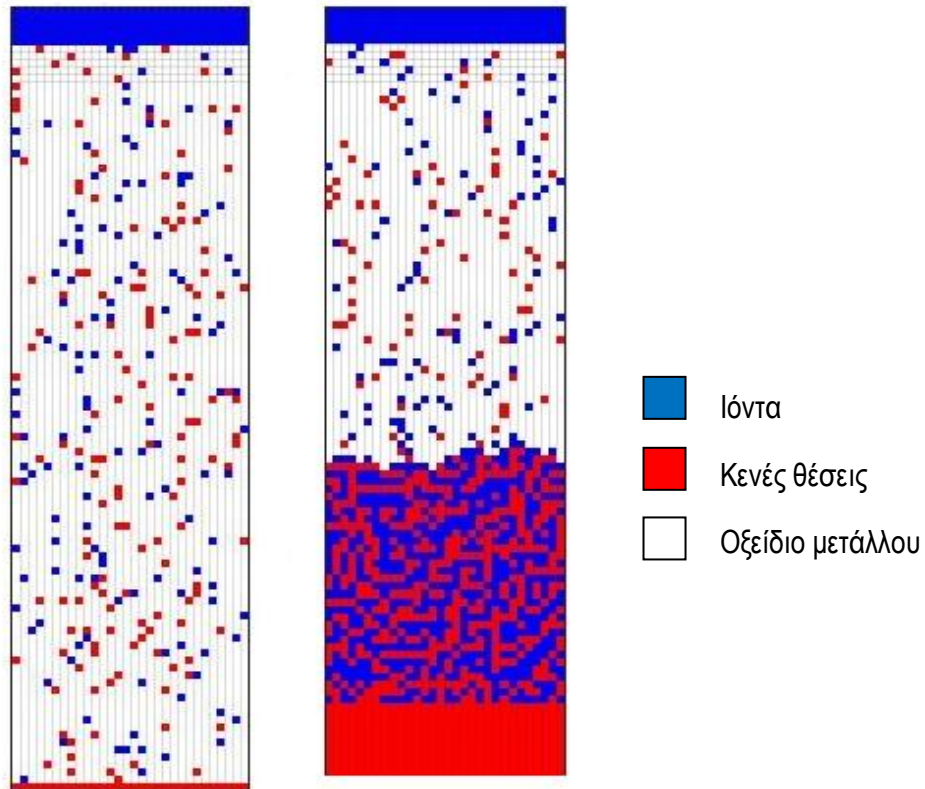


Εικ. 7. Διάταξη μετάλλου (TiN)/οξειδίου/μετάλλου(Pt): στην πρώτη περίπτωση (SET) φαίνεται η γέννηση των κενών θέσεων οξυγόνων και η μετανάστευσή των ιόντων προς την άνοδο οπου και αποθηκεύονται, αφήνοντάς πίσω τους μια συστοιχία από κενές θέσεις οξυγόνων που σχηματίζουν τον αγωγίμο δρόμο. Στην δεύτερη περίπτωση (RESET), εφαρμόζοντάς αντίθετη τάση τα ιόντα απωθούνται από την άνοδο και επιστρέφοντας μέσα στο οξειδίο επανασυνδέονται με τις κενές θέσεις οξυγόνων καταστρέφοντας έτσι τον αγωγίμο δρόμο [13].

Είναι φανερό ότι χωρίς την γένεση, την μετανάστευση και την επανασύνδεση των ιόντων δεν θα ήταν δυνατό να συμβεί καμία μετάβαση από τις δύο. Επιπλέον αν αυτά τα τρία συμβάντα ήταν πλήρως καθορισμένο χωρικά και χρονικά, δεν θα υπήρχε καμία διακύμανση σε καμία παράμετρο του φαινομένου. Βάση αυτής της αρχής δημιουργηθήκαν δύο ανεξάρτητοι αλγόριθμοι προσομοίωσης του μοντέλου. Ένα πρόβλημα που παρουσιάστηκε στην πορεία της υλοποίησης των αλγορίθμων είναι ο χρόνος εκτέλεσης. Για να ελαχιστοποιήσουμε τον χρόνο αναγκαστήκαμε να κάνουμε διάφορες υποθέσεις, λαμβάνοντας πάντα υπ' όψιν τις παραμέτρους εξέχουσας σημασίας.

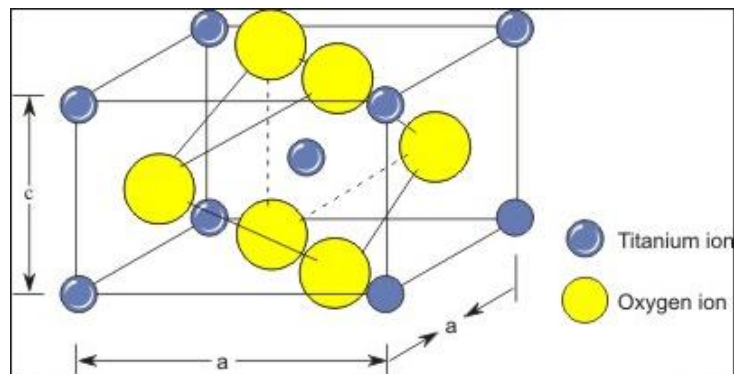
Αρχικά θεωρούμε ότι οι αγωγίμοι δρόμοι είναι κυλινδρικού σχήματος, οπότε, λόγω συμμετρίας, ανάγουμε την προσομοίωση σε δύο διαστάσεις. Μελετάμε μια τομή, που είναι ομοεπίπεδη με τον άξονα του κυλίνδρου. Ο χώρος που γίνεται η προσομοίωση είναι ένα

ορθογώνιο πλέγμα, το οποίο αποτελείται από μικρότερα τετράγωνα. Κάθε τετράγωνο μπορεί να έχει μια από τις παρακάτω ιδιότητες: α) να είναι ιόν οξυγόνου, β) να είναι κενή θέση οξυγόνου και γ) να είναι οξείδιο μετάλλου, δηλαδή να είναι στην κανονική του κατάσταση. Οι παραπάνω καταστάσεις αντιστοιχούν και σε διαφορετικά χρώματα στην απεικόνιση που δημιουργήσαμε για την καλύτερη κατανόηση της προσομοίωσης.



Εικ. 8. Το επίπεδο της προσομοίωσης όπου διακρίνονται και οι τρεις δυνατές καταστάσεις που μπορεί να πάρει κάθε μοναδιαία κυψελίδα προσομοίωσης. Στο πάνω μέρος των ορθογώνιων φαίνεται και η αποθήκη ιόντων. Αριστερά: αρχική κατανομή ιόντων και κενών θέσεων. Δεξιά: τελική κατανομή μετά το τέλος της προσομοίωσης.

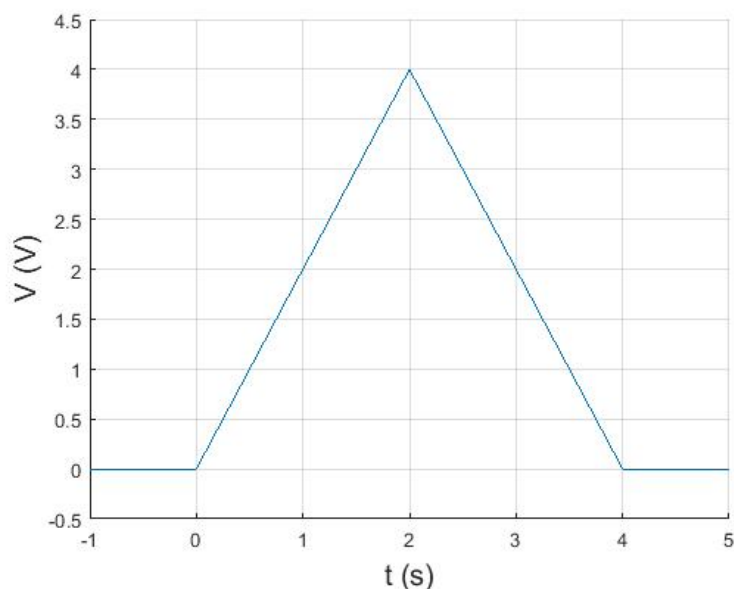
Το κάθε τετράγωνο πρέπει να έχει σωστές διαστάσεις. Στην κάθετη διάσταση υπάρχουν 100 τετράγωνα (για την ακρίβεια 105 αλλά τα πρώτα 5 δεν είναι μέρος του οξειδίου αλλά είναι η αποθήκη ιόντων) και οι πραγματικές διατάξεις που προσομοιώσαμε είχαν πάχος οξειδίου 45 nm. Άρα κάθε τετράγωνο έχει μήκος 0,45nm. Η διάσταση αυτή δεν απέχει πολύ από την πραγματικότητα καθώς το οξείδιο του τιτανίου που προσομοιώνουμε στοιχίζεται με την μοναδιαία κυψελίδα του ρουτίλιου, η οποία έχει παραμέτρους  $a = b = 4.5937 \text{ \AA}$  και  $c = 2.9587 \text{ \AA}$ . Έτσι η οριζόντια διάσταση, όπου έχουμε 30 τετράγωνα, έχει μήκος 13,5 nm.



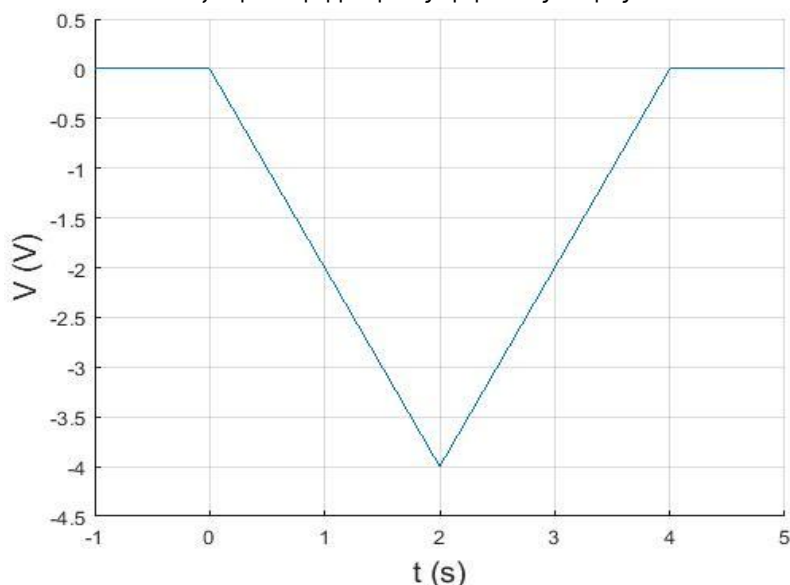
Εικ. 9. Η μοναδιαία κυψελίδα του ρουτίλιου

Στην αρχή της προσομοίωσης γεννάται μια τυχαία κατανομή ιόντων και  $V_0$  (εικ. 8), για την ακρίβεια το πολύ 5% ιόντα και 5%  $V_0$ . Το επόμενο βήμα είναι η εφαρμογή εξωτερικού πεδίου. Αρχικά πρέπει να ειπωθεί ότι το  $TiO_2-x$  παρουσιάζει διπολική εναλλαγή αντίστασης [14, 15] οπότε χρειαζόμαστε και τις δύο πολικότητες για να παρατηρήσουμε ολόκληρο το φαινόμενο. Η προσομοίωση αρχίζει φτιάχνοντας έναν τριγωνικό παλμό (τριγωνικό για να μπορούμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα με πραγματικές μετρήσεις που γίναν με τριγωνικό παλμό) από 0 έως 4 Volt κατά το SET (εικ. 10) και από 0 έως -4 Volt κατά το RESET (εικ. 11).

Ο παλμός αυτός έχει διάρκεια 4 δευτερολέπτων και είναι αυτός ο οποίος καθορίζει το χρονικό βήμα της προσομοίωσης. Σαν βέλτιστη λύση επιλέξαμε τα 0,05 sec αν και στην πραγματικότητα η κατανομές των ιόντων και των  $V_0$  μεταβάλλεται πολύ πιο γρήγορα από τα 0,05 sec. Για μεγαλύτερη ακρίβεια θα μπορούσαμε να επιλέγαμε ακόμα πιο μικρό βήμα της τάξης των ns. Όμως μια τέτοια επιλογή θα είχε σαν αποτέλεσμα η εκτέλεση της προσομοίωσης να είναι χρονοβόρα και τα αρχεία που θα έδινε σαν αποτέλεσμα να είναι τεράστια, χωρίς τα αποτελέσματα να είναι -ποιοτικά και ποσοτικά- ριζικά διαφορετικά από αυτά που συλλέξαμε.



Εικ.10. Εξωτερικά εφαρμοσμένος τριγωνικός παλμός κατά το SET



Εικ. 11. Εξωτερικά εφαρμοσμένος τριγωνικός παλμός κατά το RESET

Έπειτα, στον κώδικα εισάγεται η θερμοκρασία, η οποία θεωρείται αρχικά θερμοκρασία δωματίου 300K. Η θερμοκρασία φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο και κατά το SET και κατά το RESET. Γενικά η θερμοκρασιακή κατανομή δίνεται από την επίλυση της εξίσωσης μεταφοράς θερμοκρασίας (heat transfer equation) λαμβάνοντας υπ' όψη πολλαπλές πηγές θερμότητας λόγω της ανελαστικής αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων και φωνονίων [16].

Εδώ έχουμε υποθέσει [13] μια πιο απλή εικόνα όπου η θερμοκρασία είναι ομοιόμορφη σε όλη την περιοχή του αγωγίμου δρόμου και δίνεται από την θέρμανση Joule [17]:

$$T = 300 + |VI|R_{th} \quad (2.1),$$

όπου  $V$  το εξωτερικό δυναμικό που εφαρμόζεται,  $I$  η ένταση του ρεύματος και  $R_{th}$  η θερμική αντίσταση του  $TiO_2$  η οποία δίνεται από τον τύπο [18, 19]:

$$R_{th} = \frac{t_{ox}}{8k_{th}A_{cf}} \quad (2.2),$$

όπου  $t_{ox}$  το πάχος του οξειδίου,  $k_{th}$  η ειδική θερμική αγωγιμότητα του  $TiO_2$  ( $8.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) και  $A_{CF}$  η κυλινδρική διατομή του αγωγίμου δρόμου.

Το επόμενο βήμα είναι να υπολογίσουμε τις πιθανότητες να συμβαίνουν οι διαδικασίες της γένεσης  $Vo$ , της επανασύνδεσης  $Vo$  με τα ιόντα και της μετανάστευσης των ιόντων. Οι τρεις πιθανότητες υπολογίζονται από τους παρακάτω τύπους [17]:

$$G = t f_0 \exp\left(-\frac{E_g - \gamma F}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

$$M = t f_0 \exp\left(-\frac{E_m - \gamma F}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

$$R = t f_0 \exp\left(-\frac{E_r - \gamma F}{k_B T}\right) \quad (2.5),$$

όπου  $G$  η πιθανότητα της γέννησης ενός ζεύγους  $Vo$  και ιόν,  $M$  η πιθανότητα μετανάστευσης ενός ιόν και  $R$  η πιθανότητα επανασύνδεσης ενός ιόντος με μία  $Vo^3$ . Οι υπολοίπες σταθερές είναι:  $t$  το βήμα της προσομοίωσης,  $f_0$  η χαρακτηριστική συχνότητα ταλάντωσης ενός ιόντος οξυγόνου μέσα στο  $TiO_2$  η οποία είναι  $10^{13}\text{Hz}$ ,  $\gamma$  η παράμετρος επιτάχυνσης λόγω ηλεκτρικού πεδίου που είναι ίση με  $39e\text{\AA}$  [13] και  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann.

$E_g$ ,  $E_r$  και  $E_m$  είναι οι ενέργειες ενεργοποίησης της γένεσης, της επανασύνδεσης και της μετανάστευσης αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες είναι σταθερές αλλά παίζουν σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο. Παρατηρούμε ότι βρίσκονται μέσα στο εκθετικό αλλά με αρνητικό πρόσημο. Κατά συνέπεια όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο πιο δύσκολο είναι ενδεχόμενο να συμβεί μία από τις παραπάνω ενέργειες. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι το φράγμα δυναμικού που πρέπει να υπερβεί το ιόν για να συμβεί μια από τις τρεις διαδικασίες. Και οι τρεις ενέργειες έχουν τιμές της τάξης eV [18, 19].

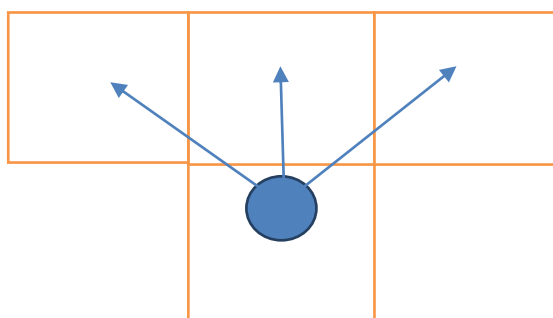
Οι δύο μεταβλητές που εισέρχονται στην εξίσωση είναι η θερμοκρασία  $T$ , η οποία μεταβάλλεται κατά την εξίσωση (2,1), και το  $F$  το οποίο είναι το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο δίνεται από την επίλυση της Poisson. Επομένως οι πιθανότητες είναι σε συνάρτηση με την συντεταγμένη τους καθώς το πεδίο μεταβάλλεται από την άνοδο μέχρι την κάθοδο.

<sup>3</sup> Να τονιστεί ότι όταν αναφέρουμε "ένα ιόν" ή "μία  $Vo$ " αναφερόμαστε σε ένα τετράγωνο της προσομοίωσης το οποίο θα είναι ιόν ή  $Vo$ .



Κατά το SET, ο αλγόριθμός που αναπτύξαμε σαρώνει κάθε τετράγωνο του επιπέδου τις προσομοίωσης από το κάτω ηλεκτρόδιο, το οποίο θεωρούμε γειωμένο, μέχρι το πάνω ηλεκτρόδιο, στο οποίο εφαρμόζουμε την εξωτερική τάση και διακρίνει δυο περιπτώσεις (εικ. 14):

Πρώτη περίπτωση: αν το τετράγωνο είναι  $TiO_2$  (λευκό κατά την απεικόνιση). Δημιουργεί έναν τυχαίο αριθμό από το 0 μέχρι το 1. Συγκρίνει αυτόν τον αριθμό με το  $G$  που αντιστοιχεί στην συντεταγμένη του τετραγώνου και αν ο τυχαίος αριθμός είναι μικρότερος από την πιθανότητα δημιουργίας ζεύγους  $i$ όν και  $V_o$ , τότε δημιουργείται το ζεύγος. Αν είναι μεγαλύτερος του  $G$  τότε δεν συμβαίνει τίποτα και ελέγχει το επόμενο κατά σειρά τετράγωνο. Το τετράγωνο που ελέγχθηκε θα γίνει τώρα  $V_o$  (ή κόκκινο). Το  $i$ όν που δημιουργήθηκε μαζί με το  $V_o$  υποθέτουμε ότι θα ταξιδέψει υποχρεωτικά προς το πάνω ηλεκτρόδιο (εικ. 12) καθώς εκεί εφαρμόζεται θετική τάση και το  $i$ όν έχοντας αρνητικό φορτίο, έλκεται.

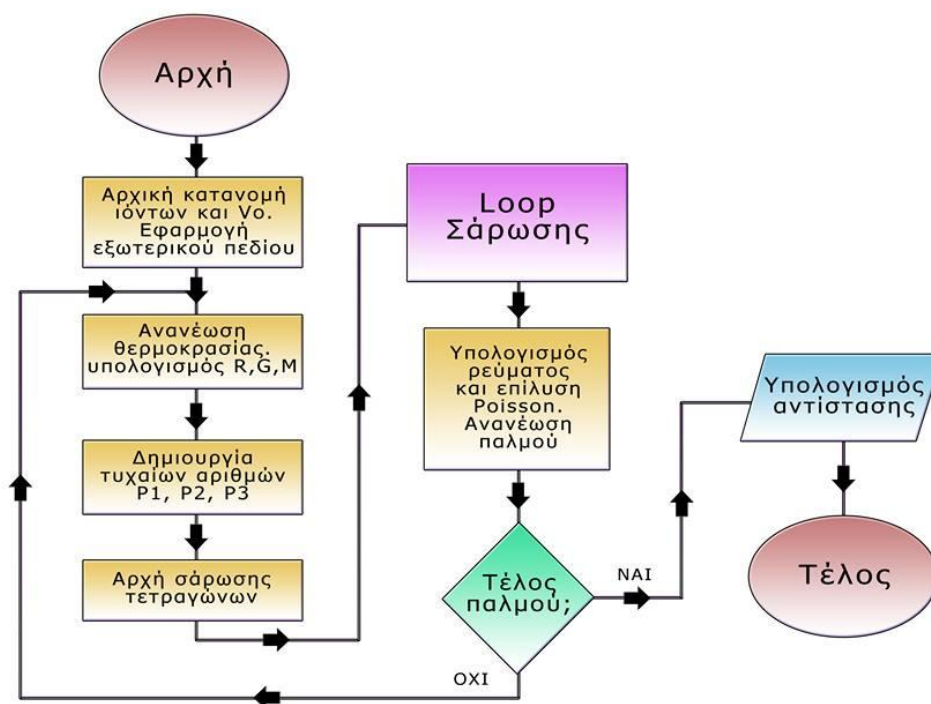


Εικ.12. Τέσσερα τετράγωνα προσομοίωσης όπου στο ένα βρίσκεται ένα  $i$ όν. Εφαρμόζοντας θετική τάση έχει την επιλογή να μεταναστεύσει σε ένα από τα τρία τετράγωνα τα οποία είναι προς το πάνω ηλεκτρόδιο.

Στη συνέχεια ο αλγόριθμος εξετάζει σε πιά κατάσταση βρίσκονται τα από πάνω του τετράγωνα. Κάθε τετράγωνο μπορεί να είναι σε τρεις διαφορετικές καταστάσεις ( $i$ όν,  $V_o$ , και  $TiO_2$ ), οπότε διακρίνει  $3^3 = 27$  περιπτώσεις. Αυτός είναι ο λόγος που υποστηρίζουμε ότι υποχρεωτικά το  $i$ όν θα ταξιδέψει προς τα "πάνω" και δεν ελέγχουμε τα διπλανά και τα κάτω τετράγωνα γιατί τότε θα είχαμε  $3^8 = 6561$  διαφορετικές περιπτώσεις. Σε μία τέτοια περίπτωση -πέραν της σπατάλης του πολύτιμου υπολογιστικά χρόνου- θα εξετάζαμε περιπτώσεις που θα είχαν απειροελάχιστη πιθανότητα να συμβούν, όπως το να ταξιδέψει το  $i$ όν ανάποδα από το πεδίο που το έλκει. Φυσικά, κατά τον έλεγχο των τετράγωνων που βρίσκονται στο σύνορο του επιπέδου της προσομοίωσης, οι περιπτώσεις είναι  $2^3 = 8$ .

Τα τρία διαφορετικά ενδεχόμενα που θα συναντήσει το  $i$ όν σε ένα από τα τετράγωνα είναι τα εξής:

- 1) το τετράγωνο να είναι  $i$ όν, οπότε δεν μπορεί να κάνει τίποτα και ελέγχει το διπλανό τετράγωνο,
- 2) το τετράγωνο να είναι  $V_o$ , οπότε θα προσπαθήσει να επανασυνδεθεί με το  $V_o$ . Για να αποφασίσει ο αλγόριθμός αν θα συμβεί η επανασύνδεση ή όχι, δημιουργεί έναν καινούργιο τυχαίο αριθμό και τον συγκρίνει με το  $R$  που αντιστοιχεί στο τετράγωνο στο οποίο θα γίνει η επανασύνδεση. Αν είναι μεγαλύτερος ο αριθμός από το  $R$  τότε απορρίπτεται το συμβάν και ελέγχει ένα διπλανό τετράγωνο. Αν είναι μικρότερος τότε το αποδέχεται και εξαφανίζεται το  $i$ όν και η  $V_o$ , και αφήνουν στη θέση τους  $TiO_2$ .
- 3) αν το τετράγωνο είναι  $TiO_2$  το  $i$ όν είναι ελεύθερο να ταξιδέψει προς τα εκεί.



Εικ.13. Διάγραμμα ροής του κώδικα (το τετράγωνο Loop Σάρωσης φαίνεται στην εικ. 14)

Όπως είπαμε υπάρχουν 27 διαφορετικές περιπτώσεις περιβαλλόντων που θα συναντήσει το ιόν. Η γενική ιδέα είναι ότι αν δει έστω και ένα  $V_o$  θα προσπαθήσει να επανασυνδεθεί μαζί του. Για παράδειγμα, αν δει πάνω αριστερά  $TiO_2$  από πάνω του  $V_o$  και πάνω δεξιά ιόν, πρώτα θα προσπαθήσει να επανασυνδεθεί με το  $V_o$  και αν αποτύχει θα πάρει την θέση του  $TiO_2$ . Στις ακραίες περιπτώσεις που και τα τρία τετράγωνα είναι ιόντα ή δεν υπάρχει κανένα  $TiO_2$  και απορριφθούν όλες οι επανασυνδέσεις τότε απορρίπτεται και το αρχικό συμβάν της δημιουργίας του ζεύγους ιόντος και  $V_o$ , και μένει το τετράγωνο στην αρχική του κατάσταση.

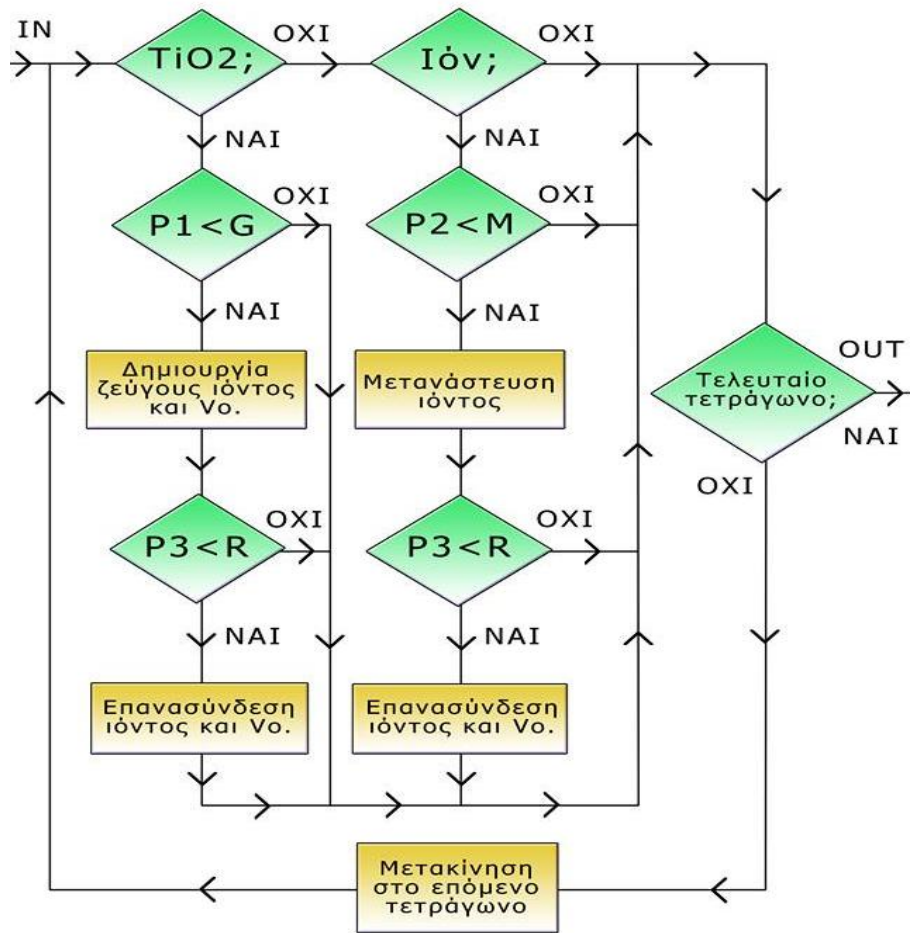
Δεύτερη περίπτωση: αν το τετράγωνο είναι ιόν (μπλε κατά την απεικόνιση).

Δημιουργείται ένας τυχαίος αριθμός από το 0 έως το 1, ο οποίος συγκρίνεται με το  $M$  που αντιστοιχεί στην συντεταγμένη του τετραγώνου:

- Αν ο αριθμός είναι μεγαλύτερος από το  $M$  τότε δεν συμβαίνει τίποτε και ελέγχεται το επόμενο κατά σειρά τετράγωνο.
- Αν ο αριθμός είναι μικρότερος του  $M$  τότε το ιόν μπορεί να μεταναστεύσει σε ένα από τα τρία από πάνω του τετράγωνα όπως ακριβώς και στην προηγούμενη περίπτωση.

Η διαφορά ανάμεσα στις δυο περιπτώσεις είναι ότι το αρχικό τετράγωνο, εδώ, θα γίνει  $TiO_2$  ενώ στην προηγούμενη έγινε  $V_o$ . Κατ' άλλα πάλι ένα ιόν θα προσπαθήσει να μεταναστεύσει σε ένα από τα τρία από πάνω του τετράγωνα. Επομένως, τα διαφορετικά ενδεχόμενα που θα συναντήσει το ιόν είναι ακριβώς τα ίδια με την προηγούμενη περίπτωση.

Όταν ελέγχει τα τετράγωνα, τα οποία είναι στην κορυφή του επιπέδου της προσομοίωσης, τότε διακρίνει αν είναι ιόν ή  $TiO_2$  και δημιουργεί τους αντίστοιχους τυχαίους αριθμούς για να αποφασίσει το κατά πόσο είναι δυνατά τα ενδεχόμενα. Αν είναι αδύνατα τότε δεν συμβαίνει τίποτα όπως και στα προηγούμενα τετράγωνα. Αν όμως είναι δυνατά τότε δεν ελέγχει 27 περιπτώσεις και απλά εξαφανίζει το ιόν βάζοντάς το στην αποθήκη οξυγόνων.



Εικ. 14. Κινητικό μέρος του διαγράμματος ροής του κώδικα

Η διαφορά του SET από το RESET είναι το αρνητικό εξωτερικό πεδίο που του εφαρμόζεται (εικ. 11) και ότι τα ιόντα τώρα φεύγουν από την αποθήκη οξυγόνων και κατευθύνονται προς το γειωμένο ηλεκτρόδιο λόγω της άπωσης που νιώθουν από το δυναμικό. Ο αλγόριθμος είναι ακριβώς ο ίδιος μόνο που αντί να ελέγξει τα τρία από πάνω τετράγωνα ελέγχει τα τρία από κάτω.

#### IIa. Υπολογισμός ρεύματος μέσω του φαινομένου σήραγγας υποβοηθούμενο από παγίδες (Trap Assisted Tunneling TAT)

Αφού έχουν σαρωθεί όλα τα τετράγωνα το επόμενο βήμα είναι να υπολογιστεί η ένταση του ρεύματος με την μέθοδο TAT από τον παρακάτω τύπο [13]:

$$I = |q| \sum_{n=1}^N R_n f_n \quad (2.6)$$

όπου  $q = -2e$  (όπου  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου),  $f_n \in [0, 1]$  η πιθανότητα κατάληψης μίας  $n$ -οστής παγίδας από ηλεκτρόνια και  $R_n$  ο ρυθμός μεταπήδησης από παγίδα σε ηλεκτρόδιο.

Θεωρούμε σαν παγίδες όλα τα  $V_o$  και ότι η διέλευση του ρεύματος γίνεται διαμέσου των  $V_o$ . Να τονίσουμε εδώ ότι κατά τον υπολογισμό του ρεύματος εφαρμόζουμε μια άνω τιμή (ρεύμα συμμόρφωσης<sup>4</sup>) που δεν επιτρέπει να διαρρεύσει ρεύμα μεγαλύτερο από την τιμή αυτή. Στην πραγματικότητα αυτό μπορεί να επιτευχθεί συνδέοντας σε σειρά ένα τρανζίστορ με την μνήμη. Η επιλογή αυτή έγινε διότι σε όλες τις μετρήσεις που έχουμε κάνει, υπάρχει ρεύμα συμμόρφωσης και κατά την ανάλυση των δεδομένων θα δούμε πώς μπορεί να επηρεάσει το

<sup>4</sup> Σημείο του μτφ: compliance current

φαινόμενο. Ο ρυθμός μεταπήδησης από παγίδα σε ηλεκτρόδιο υπολογίζεται από το μοντέλο Mott [13]:

$$R_n = R_0 \exp\left(-\frac{r_n}{a_0} + \frac{q(V_{el} - V_{loc})}{k_B T}\right) \quad (2.7),$$

όπου  $r_n$  η απόσταση της παγίδας από το εκάστοτε ηλεκτρόδιο (το πάνω στο SET και το κάτω στο RESET),  $a_0 = 0,33nm$  το μήκος απόσβεσής της κυματοσυνάρτησης του ηλεκτρονίου σε μια παγίδα,  $R_0 \approx 10^{12}Hz$  η συχνότητα δόνησης των ηλεκτρονίων,  $V_{el}$  η εξωτερικά εφαρμοσμένη τάση και  $V_{loc}$  η τιμή της τάσης για το συγκεκριμένο σημείο που δίνεται από την επίλυση της Poisson.

## IIb. Εύρεση χάσματος και επίλυση Poisson

Η θέση του χάσματος προσδιορίζεται υποθέτοντας ότι αυτό αρχίζει πάνω από μία γραμμή που είναι στο λιγότερο απ' το μισό κατειλημμένη από  $V_0$ . Αν δεν υφίσταται τέτοια γραμμή, τότε θεωρούμε ότι δεν υφίσταται χάσμα και ότι ο αγωγιμός δρόμος εκτείνεται από ηλεκτρόδιο σε ηλεκτρόδιο. Αν υφίσταται τέτοια γραμμή τότε υπάρχει χάσμα, οπότε τα τυχόν ηλεκτρόνια που μπορούν να πηδήξουν π.χ. απ' την παγίδα που βρίσκονται μέχρι το πάνω ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια του SET, το πετυχαίνουν μέσω του κβαντικού μηχανισμού σήραγγας που περιγράψαμε παραπάνω.

Η θέση του χάσματος οριοθετεί δύο περιοχές όπου στην μία υπάρχει πολύ μεγάλη συγκέντρωση από  $V_0$  (CF) ενώ στην άλλη αρκετά μικρότερη συγκέντρωση από  $V_0$  όπου μπορεί και να μην έχει σχηματιστεί δρόμος (gap). Σε κάθε μία από τις δύο περιοχές που δημιουργήθηκαν εκατέρωθεν του συνόρου μετράμε τον αριθμό των  $V_0$  και των ιόντων με σκοπό να έχουμε μία τιμή για την πυκνότητα του φορτίου, η οποία θα μας χρειαστεί για την επίλυση της εξίσωσης Poisson. Έτσι, καταλήγουμε σε δύο τιμές  $\rho_{gap}$  για την περιοχή πάνω τη θέση του χάσματος και  $\rho_{CF}$  για την περιοχή κάτω από τη θέση του χάσματος.

Θεωρούμε  $z = 0$  τη θέση ακριβώς κάτω απ' τη δεξαμενή οξυγόνου, και  $z = t_{ox}$  τη θέση του κάτω ηλεκτροδίου. Βαφτίζουμε (1) την περιοχή του δρόμου και (2) την περιοχή του CF. Ισχύουν οι συνοριακές συνθήκες  $V_1(z = 0) = V_{el}$ , όπου  $V_{el}$  το εκάστοτε δυναμικό-σημείο του παλμού τάσης που εφαρμόζεται στο πάνω ηλεκτρόδιο, και  $V_2(z = t_{ox}) = 0$ , καθώς το κάτω ηλεκτρόδιο παραμένει διαρκώς γειωμένο, όπως και στο πείραμα.

Επιπρόσθετα, θεωρούμε ότι  $z = L_{gap}$  η θέση που τελειώνει ο δρόμος και αρχίζει το CF (μετρούμενη απ' το πάνω ηλεκτρόδιο). Εφόσον το ηλεκτρικό δυναμικό είναι συνεχές, ξέρουμε ότι θα ισχύει  $V_1(z = L_{gap}) = V_2(z = L_{gap})$ .

Επιπλέον ισχύει η συνοριακή συνθήκη για τις z-συνιστώσες του πεδίου D ( $D_{2z} - D_{1z}|_{z=L_{gap}} = \sigma$ , αλλά επειδή δεν υπάρχει κατανομή φορτίου στην επιφάνεια που διαχωρίζει το δρομο απ' το CF,  $\sigma = 0$ , και άρα  $D_{2z}(z = L_{gap}) = D_{1z}(z = L_{gap})$ , ή ισοδύναμα,  $\varepsilon F_1(z = L_{gap}) = \varepsilon F_2(z = L_{gap})$ , οπότε  $F_1(z = L_{gap}) = F_2(z = L_{gap})$ , όπου F το ηλεκτρικό πεδίο σε V/m και  $\varepsilon$  η διηλεκτρική σταθερά του  $TiO_2$ . Αλλά γνωρίζουμε ότι  $F(z) = -\nabla V = -\frac{\partial V}{\partial z}$ , οπότε η εναπομένουσα συνοριακή συνθήκη είναι η  $\frac{\partial V_1}{\partial z}|_{z=L_{gap}} = \frac{\partial V_2}{\partial z}|_{z=L_{gap}}$ .

Η εξίσωση Poisson για το ηλεκτρικό δυναμικό V σε κάθε περιοχή του  $TiO_2$  στην περίπτωση που  $L_{gap} \neq 0$  είναι η εξής:

$$\begin{aligned} \nabla^2 V &= -\frac{\rho}{\varepsilon} \Rightarrow \\ \frac{\partial^2 V_1}{\partial z^2} &= -\frac{\rho_{gap}}{\varepsilon} \text{ και } \frac{\partial^2 V_2}{\partial z^2} = -\frac{\rho_{CF}}{\varepsilon} \Rightarrow \\ V_1 &= -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} z^2 + C_1 z + C_2 \quad (2.8), \end{aligned}$$

$$V_2 = -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} z^2 + C_3 z + C_4 \quad (2.9).$$

Από τη συνοριακή συνθήκη  $V_1(z=0) = V_{el}$  και την (2.8) βρίσκουμε ότι  $C_2 = V_{el}$ , επομένως:

$$V_1 = -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} z^2 + C_1 z + V_{el} \quad (2.10).$$

Από τη συνοριακή συνθήκη  $V_2(z=t_{ox}) = 0$  και την (2.9) βρίσκουμε ότι  $C_4 = \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox}^2 - C_3 t_{ox}$ , επομένως:

$$V_2 = -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} z^2 + C_3 z + \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox}^2 - C_3 t_{ox} \quad (2.11).$$

Από τη συνοριακή συνθήκη  $\frac{\partial V_1}{\partial z} \Big|_{z=L_{gap}} = \frac{\partial V_2}{\partial z} \Big|_{z=L_{gap}}$ , την (2.10) και τη (2.11) προκύπτει:

$$\begin{aligned} -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} 2L_{gap} + C_1 &= -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} 2L_{gap} + C_3 \Rightarrow \\ C_1 &= -\frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\varepsilon} + C_3 \quad (2.12). \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας τη (2.12) στην (2.10) προκύπτει:

$$V_1 = -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} z^2 - \frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\varepsilon} z + C_3 z + V_{el} \quad (2.13).$$

Από τη συνοριακή συνθήκη  $V_1(z=L_{gap}) = V_2(z=L_{gap})$ , τη (2.11) και τη (2.13) προκύπτει:

$$\begin{aligned} -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} L_{gap}^2 - \frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\varepsilon} L_{gap} + C_3 L_{gap} + V_{el} &= \\ -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} L_{gap}^2 + C_3 L_{gap} + \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox}^2 - C_3 t_{ox} &\Rightarrow \\ -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} L_{gap}^2 - \frac{2(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{2\varepsilon} L_{gap}^2 + V_{el} &= -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} L_{gap}^2 + \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox}^2 - C_3 t_{ox} \Rightarrow \\ \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{2\varepsilon} L_{gap}^2 - \frac{2(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{2\varepsilon} L_{gap}^2 + V_{el} - \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox}^2 &= -C_3 t_{ox} \Rightarrow \\ -\frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap}) L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{V_{el}}{t_{ox}} - \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox} &= -C_3 \Rightarrow \\ C_3 &= \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap}) L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF} t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \quad (2.14). \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας τη (2.14) στη (2.12) προκύπτει:

$$C_1 = -\frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\varepsilon} + \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap}) L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF} t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \quad (2.15).$$

Αντικαθιστώντας τη (2.15) στην (2.10) προκύπτει:

$$V_1(z) = -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} z^2 + \left( -\frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\varepsilon} + \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap}) L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF} t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) z + V_{el} \quad (2.16).$$

Αντικαθιστώντας τη (2.14) στη (2.11) προκύπτει:

$$V_2 = -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon}z^2 + \left( \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap})L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF}t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right)z + \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon}t_{ox}^2 - \left( \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap})L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF}t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right)t_{ox} \Rightarrow$$

$$V_2(z) = -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon}z^2 + \left( \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap})L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF}t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right)z + V_{el} - \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap})L_{gap}^2}{2\varepsilon} \quad (2.17).$$

Γνωρίζοντας ότι σε κάθε περιοχή ισχύει  $F(z) = -\nabla V = -\frac{\partial V}{\partial z}$ , με παραγωγή των (2.16) και (2.17) κατά μέλη προκύπτει:

$$F_1(z) = \frac{\rho_{gap}}{\varepsilon}z - \left( -\frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\varepsilon} + \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap})L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF}t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) \quad (2.18),$$

$$F_2(z) = \frac{\rho_{CF}}{\varepsilon}z - \left( \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap})L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF}t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) \quad (2.19).$$

Η εξίσωση Poisson για το ηλεκτρικό δυναμικό  $V$  σε κάθε περιοχή του  $TiO_2$  στην περίπτωση που  $L_{gap} = 0$  (δηλαδή όταν έχει πλήρως σχηματιστεί το CF) λύνεται πολύ πιο απλά ως εξής:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\varepsilon} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \Rightarrow$$

$$V = -\frac{\rho}{2\varepsilon}z^2 + C_1z + C_2 \quad (2.20).$$

Από τη συνοριακή συνθήκη  $V(z=0) = V_{el}$  προκύπτει  $C_2 = V_{el}$ , ενώ από τη συνοριακή συνθήκη  $V(z=t_{ox}) = 0$  προκύπτει  $-\frac{\rho}{2\varepsilon}t_{ox}^2 + C_1t_{ox} + V_{el} = 0$ , δηλαδή  $C_1 = \frac{\rho t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}}$ . Συνεπώς:

$$V(z) = -\frac{\rho}{2\varepsilon}z^2 + \left( \frac{\rho t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right)z + V_{el} \quad (2.21),$$

και όμοια με πριν βρίσκουμε για το ηλεκτρικό πεδίο:

$$F(z) = \frac{\rho}{\varepsilon}z - \left( \frac{\rho t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) \quad (2.22).$$

### ΙΙc. Συσσωρευτικές πιθανότητες

Μετά από την επίλυση της Poisson ανανεώνεται το εξωτερικό πεδίο και η θερμοκρασία και επαναλαμβάνεται η διαδικασία από την αρχή. Όταν ο παλμός θα έχει φτάσει στο τέλος του στέλνουμε ένα παλμό διάρκειας 1 sec και ύψους 1 Volt και μετράμε το ρεύμα που διαρρέει από τον αγώγιμο δρόμο για να βρούμε από τον νόμο του Ohm την αντίσταση.

Όπως έχουμε εξηγήσει η εναλλαγή αντίστασης είναι ένα στοχαστικό φαινόμενο και γι' αυτό επιλέχθηκε η μέθοδος Monte Carlo για να την προσομοιώσει. Βασικός στόχος είναι η κατανόηση του λόγου για τον οποίο κατά την εφαρμογή του ίδιου παλμού σε πανομοιότυπες διατάξεις και όσον το δυνατό πανομοιότυπες συνθήκες (θερμοκρασία περιβάλλοντος κτλ.), συμπεριφέρονται τόσο διαφορετικά η μία από την άλλη όσο αφορά το μέγεθος της

αντίστασης. Για να γίνουν κατανοητές αυτές οι διακυμάνσεις χρησιμοποιείται η συσσωρευτική πιθανότητα (Cumulative Probability).

Έστω  $r$  κάποια τυχαία τιμή που μπορεί να πάρει η αντίσταση  $R$  σε μια διάταξη. Στη θέση του  $R$  θα μπορούσε να μπει οποιοδήποτε φυσικό μέγεθος. Αν εκτελέσουμε το ίδιο πείραμα ή την ίδια προσομοίωση  $N$  φορές, στις  $n$  από αυτές η αντίσταση θα είναι μικρότερη ή ίση της  $r$ , ενώ τις υπόλοιπες  $(N - n)$  φορές η αντίσταση θα είναι μεγαλύτερη από  $r$ . Ορίζουμε ως συσσωρευτική πιθανότητα (CP) της τιμής  $r$  πάνω στην τυχαία μεταβλητή  $R$ , και με  $N$  επαναλήψεις της ίδιας διαδικασίας που καθορίζει την εκάστοτε τιμή της  $R$ , την:

$$CP_R(r) = P(R \leq r) = \frac{n}{N} 100\% \quad (2.23),$$

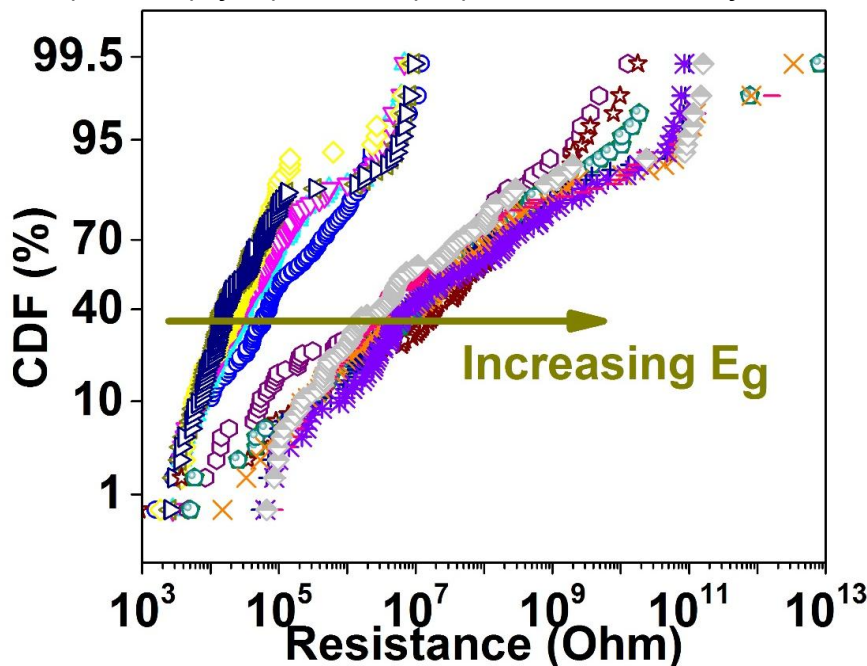
όπου  $P(R \leq r)$  η πιθανότητα (σε ποσοστό %) η  $R$  να είναι μικρότερη από την  $r$  σε  $N$  επαναλήψεις, και εφόσον μετράται στο ίδιο χρονικό σημείο της διαδικασίας κάθε φορά.

#### IIδ. Βαθμονόμηση του κώδικα

Οι ενέργειες ενεργοποίησης  $E_g$ ,  $E_m$  και  $E_r$  δεν μας ήταν γνωστές για το υλικό που κληθήκαμε να μελετήσουμε οπότε έπρεπε να γίνει μια διερεύνηση για τις κατάλληλες τιμές. Γνωρίζουμε ότι οι ενέργειες είναι της τάξης των μερικών eV οπότε τρέξαμε τον κώδικα, για 100 διαφορετικά δείγματα για το SET, για τιμές από 0,5eV έως 3eV, με βήμα 0,5eV, για κάθε μία από τις ενέργειες. Τέλος, αναπαριστώντας τις συσσωρευτικές πιθανότητες αποφασίσαμε ποιες είναι οι σωστές τιμές για τις ενέργειες με βάση αποτελέσματα από πραγματικές μετρήσεις. Παρακάτω παρατίθενται μερικά από τα διαγράμματα που κατασκευάσαμε.

- Διάγραμμα πιθανοτήτων για πολύ μικρές ενέργειες μετανάστευσης και επανασύνδεσης, και αυξανόμενες ενέργειες γένεσης (εικ.15)

Από τους τύπους (2.3)(2.4)(2.5) καταλαβαίνουμε ότι όσο πιο μικρή είναι η ενέργεια τόσο πιο πιθανό είναι το ενδεχόμενο. Άρα στο διάγραμμα βλέπουμε την επίδραση που έχει στις τιμές της αντίστασης το  $E_g$ . Για μικρές τιμές του  $E_g$ , όπου και τα τρία ενδεχόμενα είναι αρκετά πιθανά, βλέπουμε ότι οι τιμές στην αντίσταση κυμαίνονται από  $10^3$  έως  $10^7 \text{ Ohm}$ .



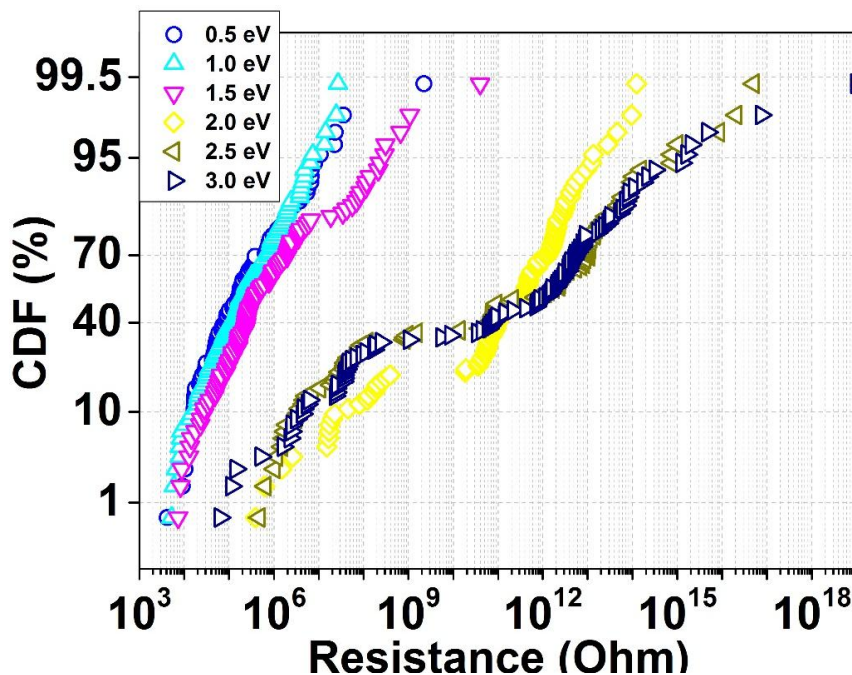
Εικ.15. Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων για σταθερό  $E_m = 0.2\text{eV}$  και  $E_r = 0.2\text{eV}$ . Οι τιμές που παίρνει το  $E_g$  αρχίζουν από 0,2eV έως 3eV με βήμα 0.2 eV.

Από μία τιμή του  $E_g$  και πάνω βλέπουμε ότι οι τιμές της αντίστασης εκτοξεύονται έως και  $10^{11} \text{ Ohm}$ . Το παραπάνω δεν είναι παράλογο καθώς αυξάνοντας το  $E_g$  μειώνουμε την πιθανότητα γένεσης  $V_o$  τα οποία αποτελούν τον αγωγίμο δρόμο. Πρακτικά, όσο λιγότερα  $V_o$  έχουμε τόσο μεγαλύτερη αντίσταση θα δούμε, όπως φαίνεται και από τον τύπο υπολογισμού του ρεύματος (2.6). Οι μικρές τιμές στην αντίσταση, για μεγάλα  $E_g$ , συνεχίζουν και υπάρχουν διότι δεν εξαφανίζεται τελείως η πιθανότητα γένεσης άλλα είναι πολύ μικρή. Παρατηρούμε μάλιστα ότι υπάρχει μια αμελητέα αύξηση μία τάξης μεγέθους, αλλά το πιο σημαντικό είναι ότι οι κλίση των διαγραμμάτων για μεγάλα  $E_g$  δεν είναι τόσο απότομη όσο είναι για μικρά  $E_g$ , επομένως είναι πολύ πιο απίθανο να δώσουμε τόσο χαμηλές τιμές.

- Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων για σταθερό  $E_m = 2.5 \text{ eV}$  και  $E_r = 2.5 \text{ eV}$  (εικ. 16)

Βλέπουμε μία άλλη ακραία περίπτωση όπου  $E_m = 2.5 \text{ eV}$  και  $E_r = 2.5 \text{ eV}$  με το  $E_g$  να παίρνει τιμές από  $0.5 \text{ eV}$  έως  $3 \text{ eV}$  με βήμα  $0.5 \text{ eV}$ . Για μικρές τιμές του  $E_g$  παρατηρούμε ότι η αντίσταση αρχίζει από  $10^3$  και καταλήγει έως και  $10^9 \text{ Ohm}$ . Η αύξηση της αντίστασης αποδίδεται στην πολύ μικρή πιθανότητα επανασύνδεσης λόγω της μεγάλης ενέργειας  $E_r$  αλλά και  $E_m$ . Εδώ, τα ιόντα είναι πολύ πιο δυσκίνητα και έχουν πολύ μικρή πιθανότητα να επανασυνδεθούν με τα  $V_o$ . Έτσι, η αντίσταση έχει ανέβει κατά δύο τάξεις μεγέθους σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση.

Για μεγάλα  $E_g$  οι τιμές στην αντίσταση εκτινάσσονται έως και  $10^{17} \text{ Ohm}$  το οποίο μπορεί να ερμηνευτεί σαν συνδυασμός της σχετικά απίθανης δημιουργίας  $V_o$  αλλά και της απίθανης μετανάστευσης των ιόντων. Τα δυσκίνητα ιόντα εδώ μπλοκάρουν την -έστω αμελητέα- πιθανότητα να δημιουργηθεί  $V_o$  καθώς καταλαμβάνουν χώρο στο επίπεδο της προσομοίωσης. Για να δημιουργηθεί  $V_o$ , όπως είπαμε και παραπάνω, πρέπει το κουτάκι της προσομοίωσης να είναι  $\text{TiO}_2$  και όχι ιόν. Επομένως όσα ιόντα προ-υπάρχουν και όσα δημιουργηθούν δεν καταφέρνουν να φτάσουν ποτέ στην αποθήκη ιόντων, καταλαμβάνοντας έτσι χώρο στον οποίο θα μπορούσαν να δημιουργηθούν  $V_o$ .



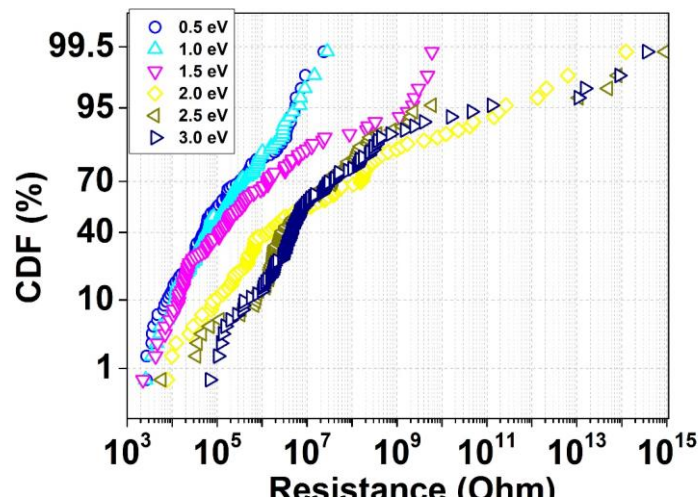
Εικ.16. Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων για σταθερό  $E_m = 2.5 \text{ eV}$  και  $E_r = 2.5 \text{ eV}$



- Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων για σταθερό  $E_m = 1.5 \text{ eV}$  και  $E_r = 1.5 \text{ eV}$  (εικ. 17)

Εδώ βλέπουμε τις συσσωρευτικές πιθανότητες για  $E_m = 1.5 \text{ eV}$  και  $E_r = 1.5 \text{ eV}$ , οι οποίες είναι και οι ενδιάμεσες τιμές. Εδώ, τα διαγράμματα είναι πολύ πιο ομαλά. Οι πιθανότητες να συμβεί επανασύνδεση και μετανάστευση ενός ιόντος είναι ακριβώς οι ίδιες και υπολογίσιμες, και το μόνο το οποίο μεταβάλλεται είναι η πιθανότητα της γένεσης  $N_0$ . Όπως αναμένεται, όσο μεγαλύτερη είναι η  $E_g$  τόσο μεγαλύτερες τιμές παίρνει και η αντίσταση, χωρίς να έχουμε ακραίες τιμές όπως στην εικ 16.

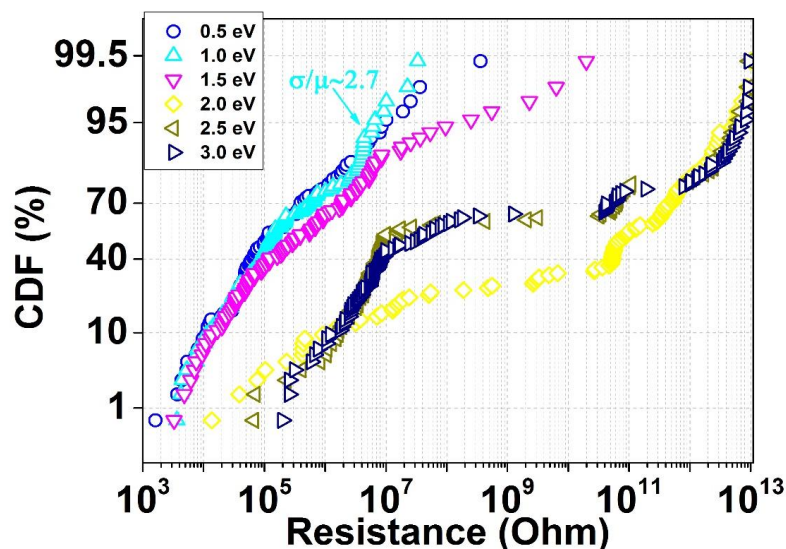
Τα δύο προηγούμενα διαγράμματα ήταν οι ακραίες περιπτώσεις και άξιζαν σχολιασμό για την καλύτερη κατανόηση του κώδικα, ενώ η εικ. 17 έχει την μορφή των περισσοτέρων διαγραμμάτων που παρήγαμε. Η τελική επιλογή των  $E_r$ ,  $E_m$  και  $E_g$  έγινε με βάση όχι μόνο τις τιμές της αντίστασης, αλλά και την κλίση του διαγράμματος  $\sigma/m$ .



Εικ. 17. Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων για σταθερό  $E_m = 1.5 \text{ eV}$  και  $E_r = 1.5 \text{ eV}$

- Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων για σταθερό  $E_m = 2 \text{ eV}$  και  $E_r = 2 \text{ eV}$  (εικ. 18)

Βλέπουμε ότι τελικά επιλέξαμε για  $E_r = 2 \text{ eV}$ ,  $E_m = 2 \text{ eV}$  και  $E_g = 1 \text{ eV}$  καθώς αυτή η καμπύλη μας έδινε και τις κατάλληλες τιμές στην αντίσταση αλλά και την κατάλληλη κλίση.

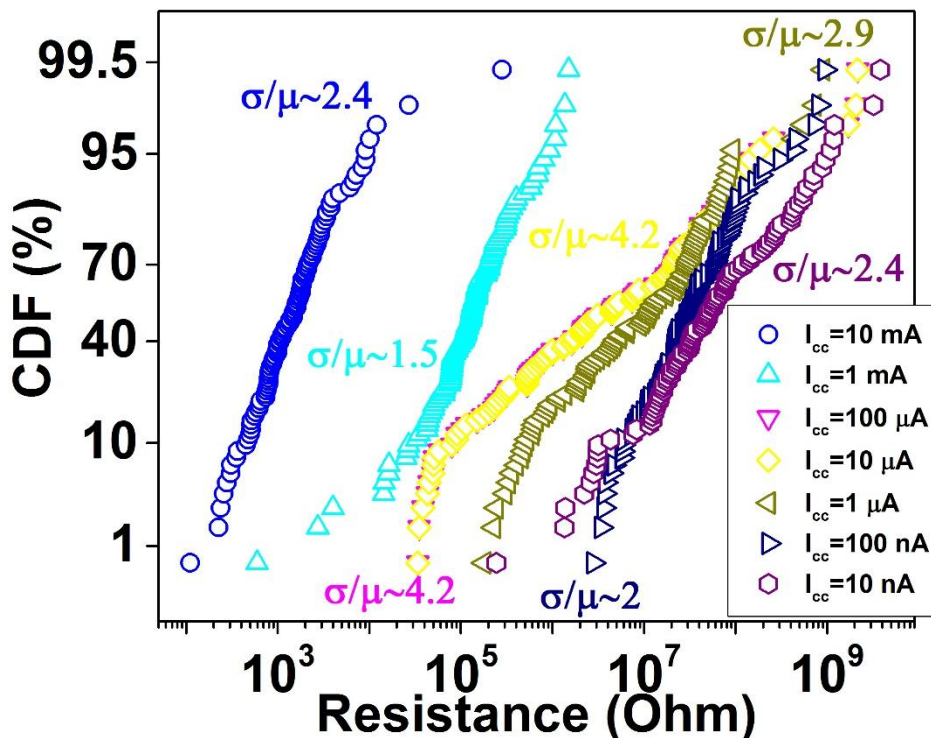


Εικ 18. Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων για σταθερό  $E_m = 2 \text{ eV}$  και  $E_r = 2 \text{ eV}$

Τέλος, τρέξαμε τον κώδικα για 100 διαφορετικά δείγματα με σκοπό την εξαγωγή συσσωρευτικών πιθανοτήτων για διαφορετικά ρεύματα συμμόρφωσης. Σκοπός αυτού του πειράματος ήταν να έχουμε ένα δείγμα αναφοράς έτσι ώστε όταν θα τροποποιήσουμε τον κώδικα να μπορούμε να τον συγκρίνουμε με αυτό. Τα βασικά μεγέθη που μελετάμε είναι το εύρος των τιμών της αντίστασης και η κλίση της καμπύλης.

- Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων με μεταβλητό ρεύμα συμμόρφωσης (εικ. 19)

Παρατηρούμε εδώ ότι η επιβολή διαφορετικού  $I_{cc}$  επηρεάζει και το εύρος των αντιστάσεων αλλά και την κλίση των καμπύλων. Το ρεύμα συμμόρφωσης εφαρμόζεται κατά τον υπολογισμό του ρεύματος για να μην υπερβεί μια τιμή.



Εικ 19. Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων με μεταβλητό ρεύμα συμμόρφωσης .

Η ένταση του ρεύματος δεν φαίνεται να παίζει κάποιο ρόλο για τα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά τον σχηματισμό ή την κατάρρευση του δρόμου, αλλά είναι η κύρια μεταβλητή που ευθύνεται για την αλλαγή της θερμοκρασίας. Από την εξίσωση θέρμανσης του Joule παίρνουμε σαν αποτέλεσμα την σχέση

$$|\Delta T| = |V_{el} I| R_{th} ,$$

οπού  $R_{th}$  σταθερά,  $V_{el}$  η εξωτερική τάση που εφαρμόζεται στο σύστημα η οποία παίρνει τιμές από 0 Volt έως 4 Volt και  $I$  η ένταση του ρεύματος η οποία, όπως φαίνεται και από την εξίσωση, είναι η μοναδική μεταβλητή που μπορεί να μεταβάλει την θερμοκρασία αρκετά.

Η θερμοκρασία είναι πολύ σημαντικός παράγοντας καθώς εισέρχεται στους τύπους των πιθανοτήτων ως εξής:

$$\frac{-(E-\gamma F)}{(K_B T)}$$

$$P = t f_o e \quad (2.24)$$

Από τον παραπάνω τύπο συμπεραίνουμε ότι για μικρές μεταβολές στην θερμοκρασία οι πιθανότητες δεν μεταβάλλονται ριζικά και εξαρτώνται μόνο από το εξωτερικό πεδίο  $F$  καθώς

όλες οι υπόλοιπες μεταβλητές είναι σταθερές. Επομένως, το εφαρμοσμένο ρεύμα συμμόρφωσης έμμεσα καθορίζει και το πλήθος των ενδεχόμενων που πρόκειται να συμβούν.

Όπως παρατηρούμε στην εικ. 19, για μεγάλο  $I_{cc} = 10 \text{ mA}$  οι τιμές στην αντίσταση κυμαίνονται στα  $10^3$  με  $10^4 \text{ Ohm}$  ενώ για πολύ μικρό  $I_{cc} = 10 \text{ nA}$  οι τιμές στην αντίσταση αρχίζουν από  $10^7 \text{ Ohm}$  και φτάνουν έως και  $10^9 \text{ Ohm}$ . Παρατηρούμε ότι όντως το  $I_{cc}$  καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την συμπεριφορά του δείγματος επηρεάζοντας έμμεσα τις πιθανότητες.

## IIe. Προσθήκη νανοσωματιδίου

Τα δείγματα που έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο περιέχουν νανοσωματίδια Pt, με διαμέτρους 2 nm, 3 nm και 5 nm, εμφυτευμένα στο οξείδιο. Αφού αποφασίσαμε τις τιμές των  $E_g$ ,  $E_m$  και  $E_r$ , προσθέσαμε ένα νανοσωματίδιο πλατίνας στην κεντρική περιοχή του επιπέδου που προσομοιώνουμε. Στην προσομοίωση συμπεριλάβαμε την κυκλική διατομή μιας σφαίρας, η οποία καταλαμβάνει 45 τετράγωνα της προσομοίωσης. Όμως το ένα κουτάκι της προσομοίωσης έχει εμβαδό  $(0.45 \text{ nm})^2 = 0.2025 \text{ nm}^2$ . Άρα το νανοσωματίδιο θα καταλαμβάνει επιφάνεια (πάνω στο ορθογώνιο δισδιάστατο πλέγμα που μελετάμε) ίση με  $45 \times 0.2025 \text{ nm}^2 = 9.1125 \text{ nm}^2$ .

Αν υποθέσουμε ότι αυτή η επιφάνεια είναι κατά προσέγγιση κυκλική και τη διαιρέσουμε με το  $\pi$ , βρίσκουμε  $2.9006 \text{ nm}^2$ , που αντιστοιχεί στο τετράγωνο της ακτίνας του κύκλου, που δεχθήκαμε ότι είναι και ακτίνα της σφαίρας του νανοσωματιδίου. Αυτή η ακτίνα προκύπτει ίση με 1.7 nm, άρα προσομοιώνουμε σφαιρικά νανοσωματίδια με διάμετρο περίπου 3.4 nm, λίγο μεγαλύτερη από τη διάμετρο των 3 nm και κάπως μικρότερη απ' τη διάμετρο των 5 nm που μελετήσαμε στο εργαστήριο.

Το νανοσωματίδιο ενισχύει το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο του δείγματος, όπως έχει φανεί και σε προσομοιώσεις που έχουμε γίνει με το COMSOL [20]. Από αποτελέσματα του COMSOL σε δείγματα με πολλά νανοσωματίδια τοποθετημένα στην ίδια ευθεία (που είναι παράλληλη προς τα δύο ηλεκτρόδια) έχουμε παρατηρήσει ότι η μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου σε σχέση με τα δείγματα αναφοράς είναι σχεδόν αμελητέα αριστερά και δεξιά απ' τα νανοσωματίδια, ενώ το ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται ραγδαία με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια στις περιοχές ακριβώς πάνω από κάποιο νανοσωματίδιο και κάτω απ' το TE, και ακριβώς κάτω από κάποιο νανοσωματίδιο και πάνω απ' το BE.

Από το COMSOL εξαγάγαμε τον πολλαπλασιαστικό παράγοντα

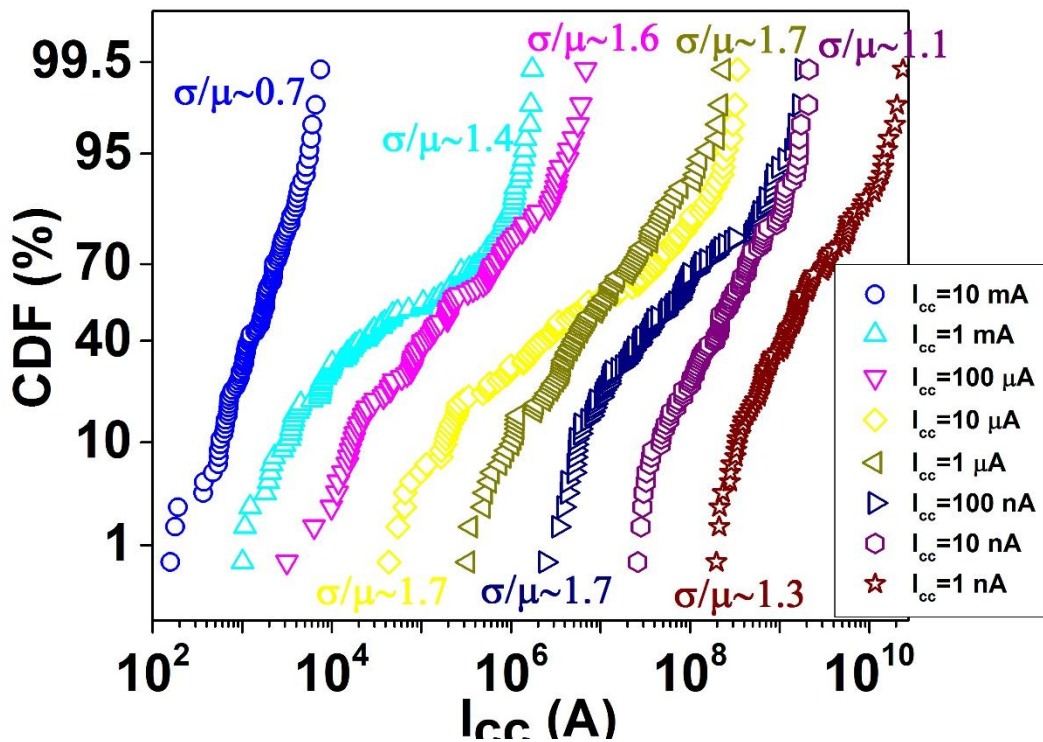
$$m(z) = \frac{\text{ηλεκτρικό πεδίο στην κατακόρυφη διεύθυνση πάνω και κάτω από ένα νανοσωματίδιο Pt}}{\text{ηλεκτρικό πεδίο στην κατακόρυφη διεύθυνση σε δείγμα χωρίς νανοσωματίδια Pt}},$$

ως συνάρτηση της κατακόρυφης θέσης  $z$  ανάμεσα στα TE και BE, προσαρμόζοντας μέσω υπολογιστή σε σημεία της γραφικής παράστασης απ' την προσομοίωση.

Έχοντας τροποποιήσει τον κώδικα για την εισαγωγή του νανοσωματιδίου, τον τρέξαμε για 100 διαφορετικά δείγματα με σκοπό την εξαγωγή συσσωρευτικών πιθανοτήτων σε συνάρτησή με το ρεύμα συμμόρφωσης.

- Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων με μεταβλητό ρεύμα συμμόρφωσης για δείγματα με νανοσωματίδιο (εικ. 20)

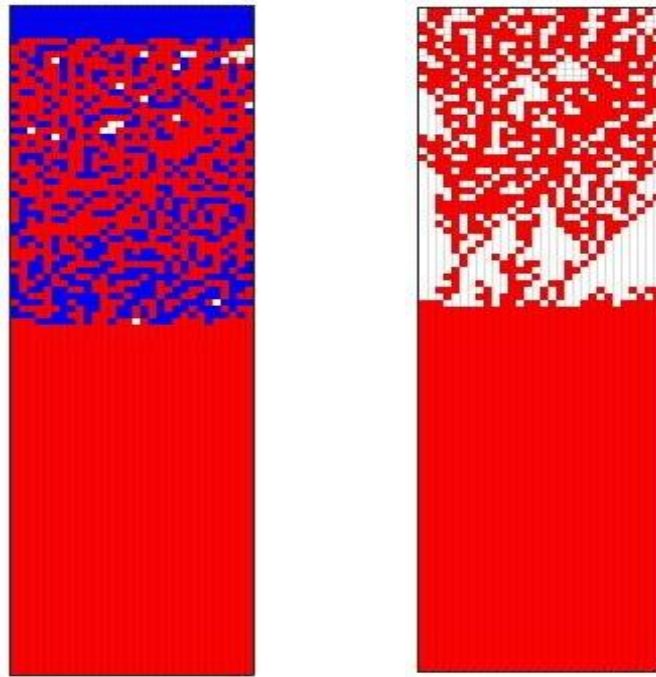
Παρακάτω βλέπουμε τις συσσωρευτικές πιθανότητες για διαφορετικά  $I_{cc}$  σε δείγματα με νανοσωματίδιο. Όλες οι καμπύλες έχουν βελτιωθεί, σε σχέση με τις καμπύλες των δειγμάτων αναφοράς, μειώνοντας το εύρος των τιμών της αντίστασης. Συγκεκριμένα καταφέραμε να βγάλουμε συσσωρευτικές πιθανότητες και για παρά πολύ μικρό  $I_{cc} = 1\text{ nA}$ , που στα δείγματα χωρίς νανοσωματίδιο οι τιμές ήταν παράλογες και δεν τις συμπεριλάβαμε στην εικ. 19. Όπως περιμέναμε, φαίνεται μια μείωση στην αντίσταση κατά μία τάξη μεγέθους για κάθε διαφορετικό  $I_{cc}$ . Επίσης οι κλίσεις των καμπυλών ( $\sigma/\mu$ ) καλύτερυσαν και πλέον δεν υπάρχει τόσο μεγάλη επικάλυψη για διαφορετικά  $I_{cc}$ .



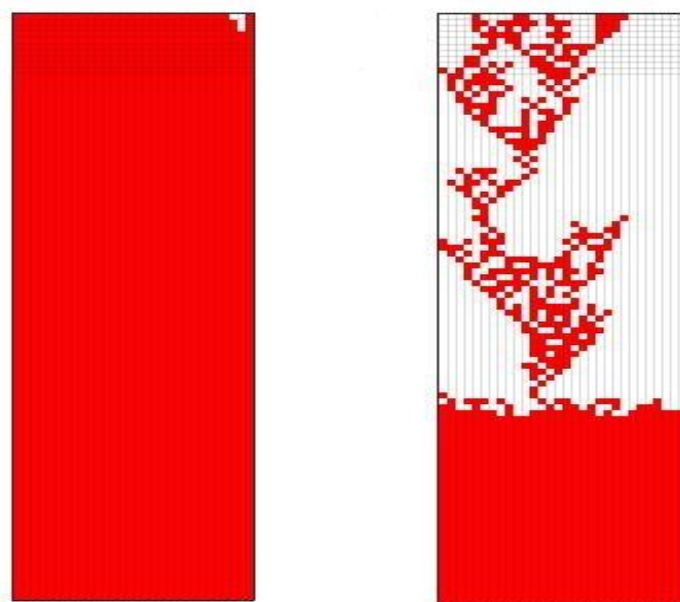
Εικ 20. Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων με μεταβλητό ρεύμα συμμόρφωσης για δείγματα με νανοσωματίδιο

### IIf. Επιρροή νανοσωματιδίου

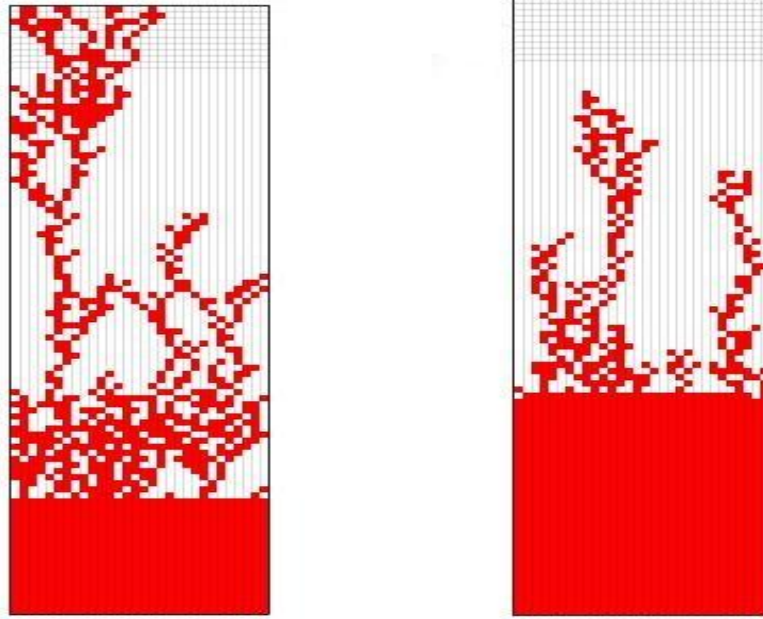
Τα νανοσωματίδια, όπως μας έδειξε το COMSOL, ενισχύουν το ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο οξείδιο. Συνεπώς, στην κάθετη διεύθυνση του νανοσωματιδίου θα έχουμε ενισχυμένο ηλεκτρικό πεδίο, και λόγω αυτού περιμένουμε ο αγώγιμος δρόμος να σχηματίζεται κοντά του. Ενισχύοντας το ηλεκτρικό πεδίο  $F$ , αυξάνεται και η πιθανότητα των ενδεχομένων, όπως φαίνεται από την εξίσωση (2.24). Για να παρατηρήσουμε αν όντως συμβαίνει κάτι τέτοιο, μετά από κάθε προσομοίωση αποθηκεύαμε την απεικόνιση που μας έδινε το MATLAB. Αρχικά χωρίς νανοσωματίδιο και για διαφορετικά  $I_{cc}$  και μετά με νανοσωματίδιο.



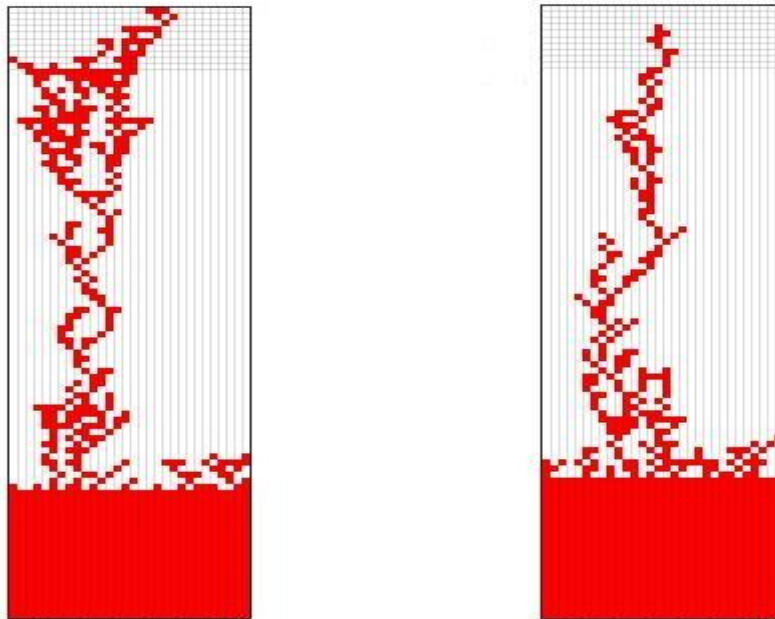
Εικ. 21. Απεικόνιση δείγματος χωρίς νανοσωματίδιο μετά από το τέλος του παλμού για SET με  $I_{cc} = 1\text{mA}$ . Με κόκκινο παριστάνουμε τα  $V_o$ , με μπλέ τα ιόντα και με άσπρο το  $\text{TiO}_2$ . Στην δεξιά εικόνα έχουμε αφαιρέσει όλα τα ιόντα για να διακρίνεται ο αγώγιμος δρόμος



Εικ. 22. Απεικόνιση δείγματος χωρίς νανοσωματίδιο: αριστερά για  $I_{cc} = 10\text{mA}$  και δεξιά για  $I_{cc} = 100\mu\text{A}$ .



Εικ. 23. Απεικόνιση δείγματος χωρίς νανοσωματίδιο: αριστερά για  $I_{cc} = 10\mu A$  και δεξιά για  $I_{cc} = 1\mu A$ .

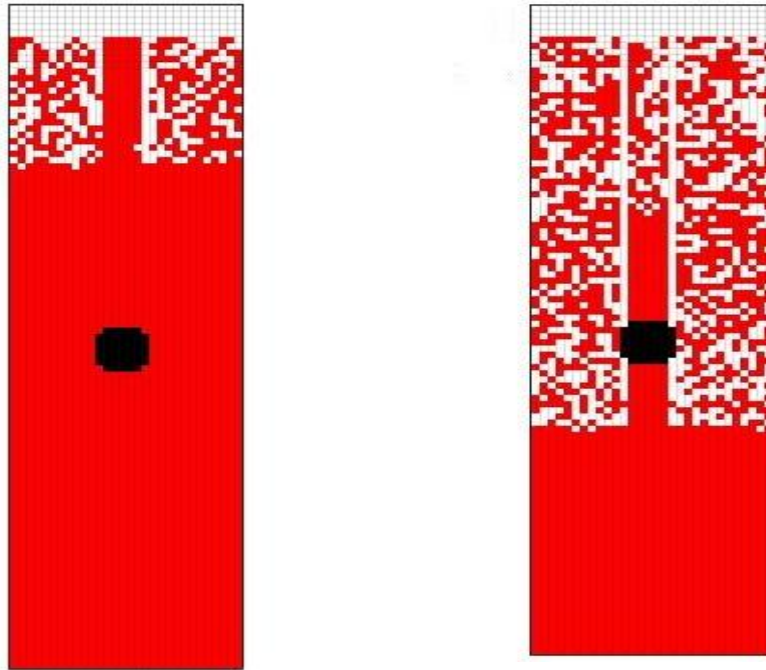


Εικ. 24. Απεικόνιση δείγματος χωρίς νανοσωματίδιο: αριστερά για  $I_{cc} = 100nA$  και δεξιά για  $I_{cc} = 10nA$ .

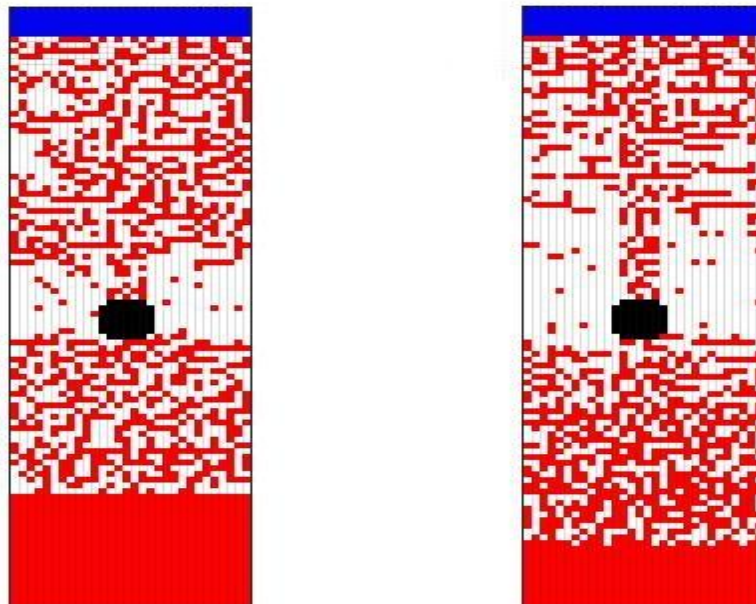
Παρατηρούμε στις εικ. 21, 22, 23 και 24 τον σχηματισμό των αγωγίμων δρόμων όπως και το σχήμα τους αλλά και το μέγεθος τους. Επίσης, βλέπουμε ότι όσο μειώνουμε το  $I_{cc}$  τόσο πιο δύσκολα σχηματίζεται αγωγίμος δρόμος. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι και το πλήθος των  $N_0$  μειώνεται, που έχει αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης. Για παράδειγμα για  $I_{cc} = 1\mu A$  (εικ. 23) φαίνεται να μην σχηματίζεται αγωγίμος δρόμος ενώ για  $I_{cc} = 100nA$  (εικ. 24) να σχηματίζεται αντίθετα με ότι περιμέναμε. Όμως ο συνολικός αριθμός των  $N_0$  για  $I_{cc} = 1\mu A$  είναι μεγαλύτερος απ' ό,τι για  $I_{cc} = 100nA$  και κατά συνέπεια περιμένουμε μικρότερη αντίσταση.

Εδώ να τονίσουμε ότι οι παραπάνω εικόνες είναι στιγμιότυπα για ένα δείγμα ανά  $I_{cc}$ . Αυτό δεν σημαίνει ότι όλα τα δείγματα θα έχουν την ίδια συμπεριφορά ή για παράδειγμα ότι

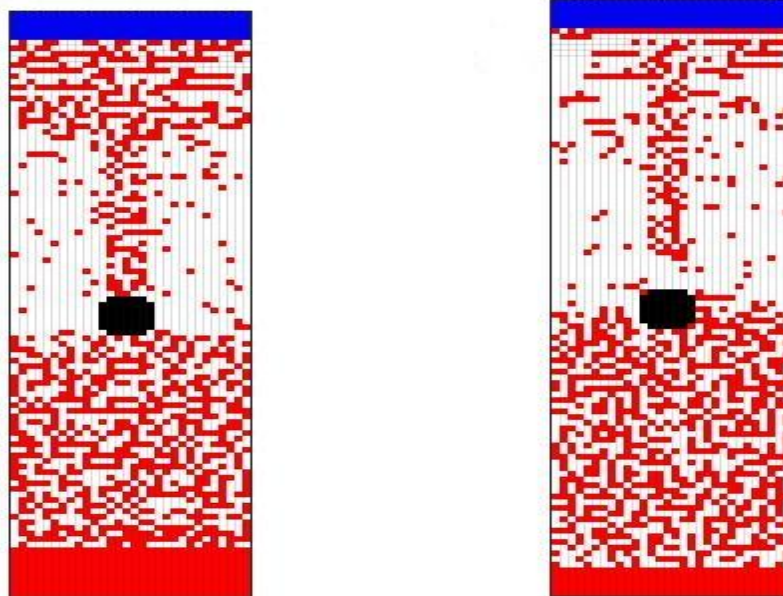
κανένα δείγμα για  $I_{cc} = 10\text{nA}$  δεν θα καταφέρει να φτιάξει αγωγίμο δρόμο. Οι εικ. εικ. 21, 22, 23 και 24 είναι ενδεικτικές για το τι συμβαίνει στην πλειοψηφία των δειγμάτων, για δεδομένο  $I_{cc}$ . Παρακάτω παρατίθενται εικόνες δειγμάτων με νανοσωματίδια:



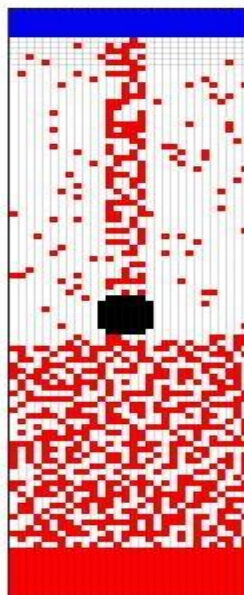
Εικ.25. Απεικόνιση δείγματος με νανοσωματίδιο (μαύρα τετράγωνα). Αριστερά για  $I_{cc} = 10\text{mA}$  και δεξιά για  $I_{cc} = 1\text{mA}$ .



Εικ. 26. Απεικόνιση δείγματος με νανοσωματίδιο (μαύρα τετράγωνα). Αριστερά για  $I_{cc} = 200\text{nA}$  και δεξιά για  $I_{cc} = 100\text{nA}$



Εικ. 27. Απεικόνιση δείγματος με νανοσωματίδιο (μαύρα τετράγωνα). αριστερά για  $I_{cc} = 50\text{nA}$  και δεξιά για  $I_{cc} = 10\text{nA}$



Εικ. 28. Απεικόνιση δείγματος με νανοσωματίδιο (μαύρα τετράγωνα) για  $I_{cc} = 1\text{nA}$ .

Όπως περιμέναμε, το νανοσωματίδιο κατευθύνει τα  $V_o$  να σχηματίσουν αγωγίμο δρόμο στην κάθετη διεύθυνση του. Επιπλέον παρατηρούμε ότι δεξιά και αριστερά του νανοσωματιδίου, για  $I_{cc} = 200\text{nA}$  και κάτω, οι περιοχές αυτές δεν καταλαμβάνονται από  $V_o$ . Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στο ότι πλευρικά του νανοσωματιδίου το δυναμικό εξασθενεί με αποτέλεσμα οι πιθανότητες να συμβεί οτιδήποτε σε αυτές τις περιοχές είναι σχετικά μικρές. Το νανοσωματίδιο έχει αυξήσει σημαντικά τον αριθμό των  $V_o$  και τα έχει κατευθύνει έτσι ώστε να σχηματίζεται ο αγωγίμος δρόμος πρακτικά στο ίδιο σημείο. Λόγω της αύξησης των  $V_o$  καταφέραμε και πήραμε εικόνες και για πολύ μικρό  $I_{cc} = 1\text{nA}$  (εικ. 28). Στις εικόνες 25, 26, 27 και 28 παρατηρείται ότι με την προσθήκη του νανοσωματιδίου τα  $V_o$  έχουν την τάση να στοιχίζονται στην κάθετη διεύθυνση που ορίζει.

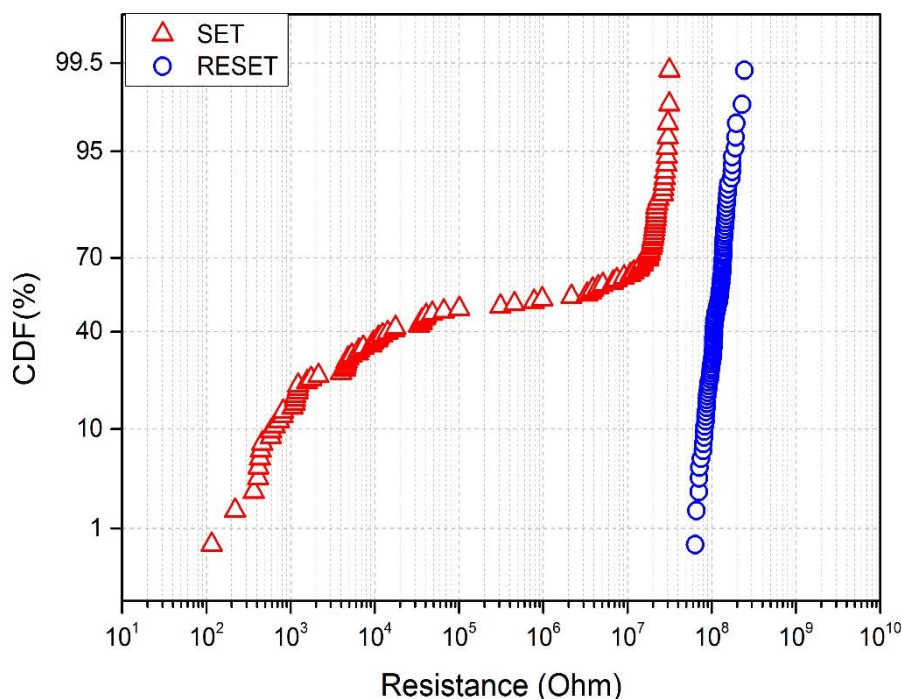


## IIg. Προσομοιώσεις κύκλων

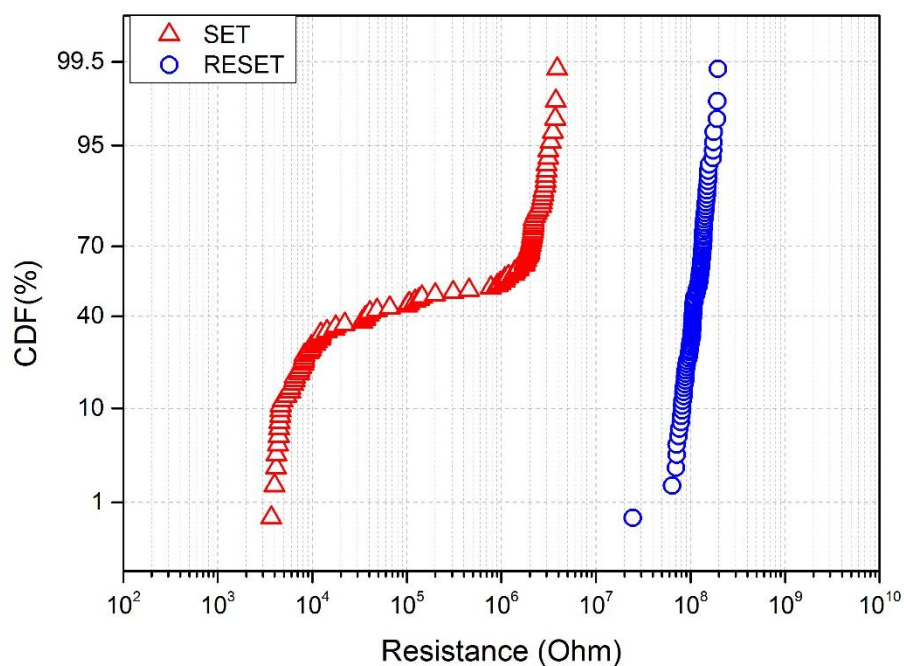
Τέλος, τρέξαμε προσομοιώσεις όπου μετά από κάθε SET τρέχαμε ένα RESET για το ίδιο δείγμα 100 φορές. Αρχικά να πούμε ότι ο κώδικας για το RESET είναι πανομοιότυπος με αυτόν του SET. Οι διαφορές τους είναι στο ότι στον RESET έχουμε αρνητικό εξωτερικό δυναμικό από 0 Volt στα -4 Volt και ξανά στο 0 Volt. Επιπλέον, η αντίσταση διαβάζεται μετά το τέλος του παλμού στέλνοντας έναν δεύτερο παλμό -1 Volt. Επίσης, περιμένουμε ότι κατά το RESET θα είναι πιθανότερη η επανασύνδεση από την γένεση απ' ό,τι στο SET.

Ο μηχανισμός που έχουμε αναπτύξει για αυτόν τον κώδικα για το πώς μεταναστεύουν τα ιόντα είναι ελλιπής προς χάρη της ταχύτητας που χρειαζόταν για να τρέξει το πρόγραμμα. Έτσι, με βάση την διερεύνηση που κάναμε, για τα  $E_m$ ,  $E_r$ , και  $E_g$ , επιλέξαμε για το RESET τις τιμές  $E_g = 2.3$  eV,  $E_r = 2$  eV και  $E_m = 2$  eV, εξασφαλίζοντας ότι θα είναι πιο πιθανή η επανασύνδεση από την γέννηση των  $V_o$ .

Έχοντας αρνητικό παλμό στο πάνω ηλεκτρόδιο περιμένουμε τα ιόντα που είναι αποθηκευμένα στην αποθήκη ιόντων, ανάμεσα από το οξείδιο και το πάνω ηλεκτρόδιο, να απωθηθούν και να αρχίζουν να μεταναστεύουν προς το κάτω ηλεκτρόδιο. Στην πορεία τους θα συναντήσουν  $V_o$  και θα προσπαθούν να επανασυνδεθούν μαζί τους καταστρέφοντας τον αγωγικό δρόμο, όπου θα οδηγήσει στην αύξηση της αντίστασης. Όταν τελειώσει το RESET το αγωγικό μονοπάτι είναι κατεστραμμένο ή αποδυναμωμένο από  $V_o$ . Μετά ξανακάνουμε SET ξαναδημιουργώντας αγωγικό δρόμο και μετράμε την αντίσταση. Η παραπάνω διαδικασία γίνεται 100 φορές και τα αποτελέσματα της παραθέτουμε παρακάτω:



Εικ. 29. Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων για δείγμα χωρίς νανοσωματίδιο όπου φαίνονται οι δύο καταστάσεις υψηλής και χαμηλής αντίστασης



Εικ. 30. Διάγραμμα συσσωρευτικών πιθανοτήτων για δείγμα με νανοσωματίδιο όπου φαίνονται οι δύο καταστάσεις υψηλής και χαμηλής αντίστασης

Από τις παραπάνω εικόνες παρατηρείται ότι υπάρχει σαφή βελτίωση με την προσθήκη του νανοσωματιδίου. Βέβαια στο RESET βλέπουμε ότι δεν υπάρχει διαφορά με νανοσωματίδιο ή χωρίς. Η διαδικασία του RESET ήταν ιδιαίτερα δύσκολη στο να δώσει καλά αποτελέσματα γιατί για να πραγματοποιηθεί απαιτείται πριν να έχει γίνει SET.

Θα μπορούσαμε εναλλακτικά να εισάγουμε ένα αγώγιμο μονοπάτι και μετά να τρέχαμε τον κώδικα για RESET. Σε μία τέτοια περίπτωση όμως, για να διατηρηθεί ο πιθανοκρατικός χαρακτήρας του φαινομένου προτιμήσαμε να δημιουργηθεί το μονοπάτι μέσω κώδικα και μετά να τρέχουμε το RESET. Τελικά ο κώδικας αποδείχτηκε αρκετά περίπλοκος, έτσι ώστε να μην καταφέρει να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα για το RESET.

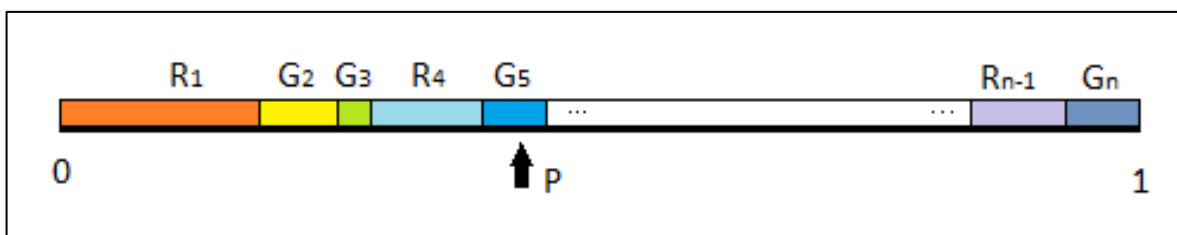
### III. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΣ ΚΩΔΙΚΑΣ

Ο κώδικας που παρουσιάστηκε παραπάνω έχει το πλεονέκτημα ότι είναι σχετικά γρήγορος (100 επαναλήψεις/10 λεπτά), και απλός ως προς την φυσική περιγραφή του φαινομένου. Τα προβλήματα που παρουσιάζει έγκεινται στο ότι δεν καταφέρνει να δώσει καλά αποτελέσματα στην θερμοκρασία και στο εσωτερικό δυναμικό από την επίλυση της Poisson. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα για μερικά χρονικά βήματα, κατά την σάρωση του εφαρμοσμένου παλμού, η Poisson να δίνει πολύ μεγάλες τιμές οπότε οι πιθανότητες να γίνουν μεγαλύτερες του 1 και να καταρρέει όλη η ιδέα του Monte Carlo. Ευτυχώς αυτό δεν συνέβαινε συνεχώς και όταν συνέβαινε ήταν για μια σάρωση μόνο, την οποία μπορούσαμε να παραβλέψουμε ή να διορθώσουμε καθώς οι συνολικές σαρώσεις είναι 40. Παρά τα προβλήματα του, είναι κατάλληλος κώδικας για την διεξαγωγή συσσωρευτικών πιθανοτήτων λόγω της ταχύτητάς του.

Παράλληλα αναπτύχθηκε και ένας δεύτερος κώδικας, ο οποίος έδινε μεγαλύτερη έμφαση στην φυσική του φαινομένου. Επίσης, διορθώθηκε το πρόβλημα των πιθανοτήτων έτσι ώστε να είμαστε σίγουροι ότι το φαινόμενο διατηρεί τον πιθανοκρατικό του χαρακτήρα. Δυστυχώς αποδείχτηκε ότι ήταν πολύ αργός με αποτέλεσμα να μην μπορέσει να δώσει αποτελέσματα στα χρονικά πλαίσια μια διπλωματικής εργασίας. Αρχικά φτιάξαμε ένα μονοδιάστατο κώδικα για να ελαχιστοποιήσουμε τον χρόνο λειτουργίας του αλλά ο χρόνος που χρειαζόταν για να τρέξει μια επανάληψη υπολογίστηκε περίπου στις 5 ώρες με έναν συμβατικό υπολογιστή, ενώ ο προηγούμενος κώδικας για μία επανάληψη ήθελε 6 δευτερόλεπτα και μάλιστα για δισδιάστατο πρόβλημα.

#### IIIa. Περιγραφή εναλλακτικού κώδικα

Ο παρών κώδικας βασίζεται επίσης στην μέθοδο Monte Carlo αλλά διαφοροποιείται από τον προηγούμενο στο ότι δεν συγκρίνει τυχαίους αριθμούς τους με κάποια πιθανότητα. Εδώ θεωρήσαμε τα R και G σαν τους ρυθμούς με τους οποίους γίνεται το κάθε φαινόμενο. Σε κάθε χρονικό βήμα του κώδικα αθροίζουμε όλους τους ρυθμούς και κανονικοποιούμε έτσι ώστε το άθροισμα να δίνει πάντα 1. Τους νέους κανονικοποιημένους ρυθμούς τους στοιχίζουμε σε έναν πίνακα. Έπειτα παράγουμε έναν τυχαίο αριθμό από το 0 έως το 1 και βλέπουμε σε ποιον ρυθμό από τον πίνακα αντιστοιχεί (εικ. 30).



Εικ. 30. Ο πίνακας που ταξινομούμε τους διάφορους ρυθμούς για κάθε χρονικό βήμα. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα αναφέρεται σε ένα μονοδιάστατο πρόβλημα με  $n$  τετράγωνα προσομοίωσης. Στο πρώτο μπορεί να γίνει επανασύνδεση, στο δεύτερο γένεση, στο τρίτο γένεση κτλ. Δημιουργείται ένας τυχαίος αριθμός  $P$ , ο οποίος προσδιορίζει πιο από όλα τα ενδεχόμενα θα συμβεί. Εδώ θα συμβεί γένεση στο τετράγωνο 5.

Για κάθε χρονικό βήμα θα γίνεται μόνο ένα συμβάν, το οποίο θα επιλέγεται από τον πίνακα. Το χρονικό βήμα του κώδικα δεν είναι σταθερό γιατί αν ήταν θα είχαμε πάντα τον ίδιο αριθμό συμβάντων. Για παράδειγμα στον προηγούμενο κώδικα το χρονικό βήμα ήταν 0,05 sec και ο αριθμός των βημάτων ήταν 80. Αν είχαμε υποθέσει το ίδιο και σε αυτόν τον κώδικα τότε

τα συμβάντα θα ήταν πάντα 80 δηλαδή 40 γενέσεις και 40 επανασυνδέσεις ή 60 γενέσεις και 20 επανασυνδέσεις κτλ. Το χρονικό βήμα το μας το έδινε ο τύπος :

$$\Delta t = \frac{-\ln \zeta}{p^{tot}} \quad (2.25),$$

που  $\Delta t$  το χρονικό βήμα,  $p^{tot}$  το μη κανονικοποιημένο άθροισμα των ρυθμών και  $\zeta$  ένας τυχαίος αριθμός που παίρνει τιμές από το (0, 1) [21]. Στον παραπάνω τύπο βάλουμε τον περιορισμό να μην μπορεί να δώσει  $\Delta t > 0.05 \text{ sec}$ .<sup>5</sup> Το πρόβλημα βέβαια είναι όταν το  $p^{tot}$  είναι μεγάλο (κάπου στην μέση του παλμού όπου είναι 3 με 4 Volt) όπου εκεί το  $\Delta t$  γίνεται πολύ μικρό με αποτέλεσμα ο κώδικας να καθυστερεί πολύ να τελειώσει.

Εδώ έχουμε υιοθετήσει έναν διαφορετικό τρόπο για τον υπολογισμό των ρυθμών. Δεν μετράμε καθόλου τον ρυθμό για την μετανάστευση των ιόντων καθώς υποθέτουμε ότι δεν παίζει κάποιο ρόλο στην γένεση ιόντος και  $V_0$  αλλά μόνο στην επανασύνδεση. Έτσι στον τύπο υπολογισμού του ρυθμού της επανασύνδεσης έχουμε εισάγει ορούς όπου αφορούν την κινητικότητα των ιόντων. Ο τύπος του ρυθμού της γέννησης είναι:

$$R_G = f_0 \exp\left(-\frac{E_a - \gamma F}{kT}\right) \quad (2.26),$$

όπου  $E_a$  το φράγμα δυναμικού της μετανάστευσης των ιόντων. Ο ρυθμός για την επανασύνδεση δίνεται από τον τύπο:

$$R_R = \beta R_G \quad (2.27),$$

όπου το  $\beta$  είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των ιόντων οξυγόνου. Η συγκέντρωση των ιόντων δίνεται από τον αναλυτικό τύπο:

$$\beta = \beta_0 \exp\left(-\frac{v\Delta t}{L_p}\right) u(x, t) \quad (2.28),$$

όπου  $L_p$  το μήκος απόσβεσης των ιόντων,  $v$  η ταχύτητα των ιόντων λόγω του πεδίου που δίνεται από τον:

$$u = \alpha f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \sinh\left(q\gamma^{drift} \frac{F}{kT}\right) \quad (2.29),$$

όπου  $\alpha \approx 0,25nm$  η σταθερά πλέγματος και  $\gamma^{drift}$  ο συντελεστής ενίσχυσης που σχετίζεται με την διηλεκτρική σταθερά του υλικού [22], και  $u(x, t)$  περιγράφει την διάχυση των ιόντων οξυγόνου και μπορεί να προσεγγιστεί από μια συνάρτηση σφάλματος όπου παίρνει τις τιμές 1 για  $x \leq vt$ , 0.3 για  $vt < x \leq vt + a$ , 0.1 για  $vt + a < x \leq vt + 3a$  και 0 για  $x > vt + 3a$ .

Το εσωτερικό δυναμικό σε αυτόν τον κώδικα δίνεται από την επίλυση της Laplace αντί της Poisson γιατί, σύμφωνα με τους D. Ielmini και Y. Zhang (2007) [23], η αλλαγή στο τοπικό δυναμικό ανάμεσα σε δύο παγίδες είναι ανάλογη με τον ομογενή όρο της Poisson στην πρώτη τάξη.

<sup>5</sup> Σε περίπτωση που συνέβαινε κάτι τέτοιο, όταν αρχίζαμε την προσομοίωση όλοι οι ρυθμοί θα ήταν πάρα πολύ μικροί οπότε το  $p^{tot}$  θα γινόταν πολύ μικρό και κατά συνέπεια το  $\Delta t$  τεράστιο. Αυτό θα είχε σαν αποτέλεσμα να τελειώνει η προσομοίωση σε μόλις ένα βήμα καθώς ο παλμός που στέλνουμε παραμένει ο ίδιος με πριν (δηλαδή έχει διάρκεια 4 sec).

Η εξίσωση που καλούμαστε να λύσουμε είναι η:

$$\nabla^2 V(z) = 0 \quad (2.30),$$

με συνοριακές συνθήκες τις  $V(t_{ox}) = 0$  και  $V(0) = V_{el}$

Η (2.30) έχει λύση την:

$$V(z) = \frac{z^2}{2} + C_1 z + C_2 \quad (2.31),$$

οπού εφαρμόζοντας τις παραπάνω συνοριακές συνθήκες στην (2.31) έχουμε:

$$V(z) = \left( \frac{z - t_{ox}}{2} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) z + V_{el} \quad (2.32).$$

Ο υπολογισμός του ρεύματος γίνεται πάλι μέσω του φαινομένου σήραγγας υποβοηθούμενο από παγίδες αλλά όχι τόσο απλοποιημένου όσο με τον προηγούμενο κώδικα. Εδώ η ένταση του ρεύματος υπολογίζεται από τον τύπο:

$$I = |q| \sum_{n=1}^N [(1 - f_n) R_n^i - R_n^o f_n] \quad (2.33),$$

όπου  $f_n$  η πιθανότητα κατάληψης της n-οστής παγίδας από ηλεκτρόνια.

Να σημειωθεί εδώ ότι η πιθανότητα κατάληψης των παγίδων μειωνόταν γραμμικά ως προς την διεύθυνση z (εικ.32).  $R_n^i$  ο ρυθμός μεταπήδησης των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στην n-οστή παγίδα και  $R_n^o$  ο ρυθμός μεταπήδησης των ηλεκτρονίων από την n-οστή παγίδα στο ηλεκτρόδιο. Τα  $R_n^i$ , και  $R_n^o$  υπολογίζονται από τους:

$$R_n^i = R_{tunnel} F_{in} T_n^+ E^+ \quad (2.34)$$

$$R_n^o = R_{tunnel} F_{out} T_n^\square E^\square \quad (2.35),$$

όπου  $R_{tunnel} = 10^{14} Hz$  ο συντελεστής ηλεκτρονιακής σύζευξης μεταξύ του ηλεκτροδίου και του διηλεκτρικού.  $E^+$  η ενέργεια μίας άδειας παγίδας και  $E^\square$  η ενέργεια μίας γεμάτης παγίδας που δίνονται από τον τύπο:

$$E^{+, \square}(z) = E_0^{+, \square} - qV(z) \quad (2.36),$$

όπου  $V(z)$  η επίλυση της Laplace.  $E_0^+ = 1.83 eV$  Η ενέργεια μίας άδειας παγίδας κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας του  $TiO_2$  και  $E_0^\square = 1.97 eV$  η ενέργεια μια γεμάτης παγίδας κάτω από την ζώνη αγωγιμότητας του  $TiO_2$ .

$T_n^{+, \square}$  είναι η πιθανότητα να συμβεί το φαινόμενο σήραγγας από ηλεκτρόδιο σε παγίδα που δίνεται από την προσέγγιση Wentzel-Kramers-Brillouin;

$$T_n^{+, \square} = \exp \left( -2 \int_0^{z_n} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m^* [E_0^{+, \square} - q[V(0) - V(z)]]} dz \right) \quad (2.37),$$

όπου  $m^* = 0.1m$  η ισοδύναμη μάζα για το φαινόμενο σήραγγας στο  $TiO_2$ .

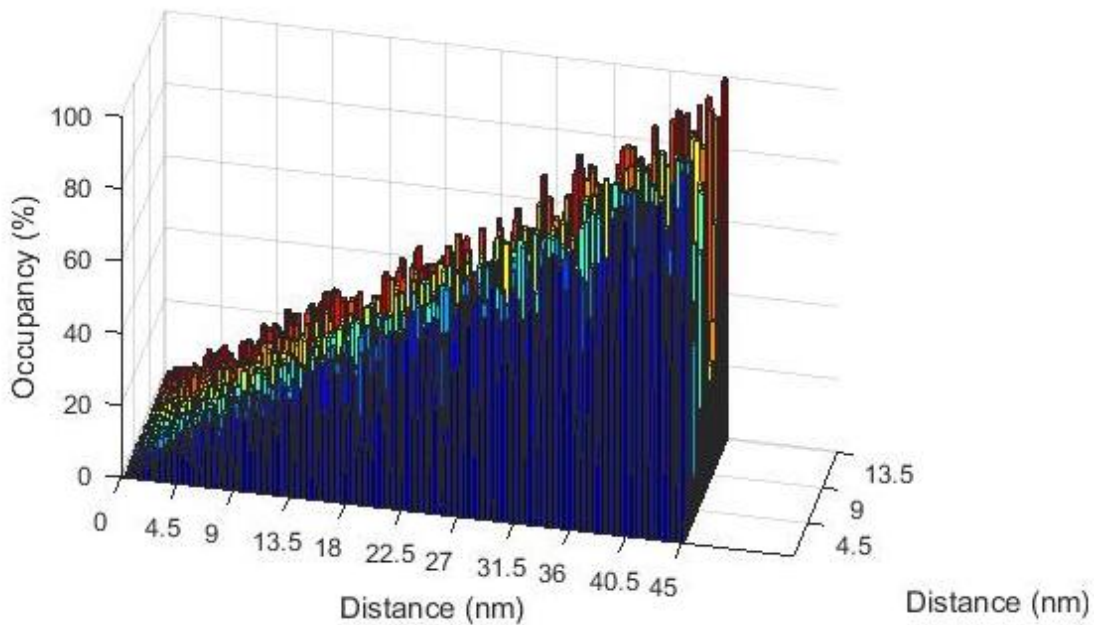
$F^{in}$  είναι το ολοκλήρωμα Fermi που αναπαριστά τον αριθμό των κατειλημμένων καταστάσεων στο ηλεκτρόδιο πάνω από  $E_0^+$ :

$$F^{in} = \int_{E_0^+ - qV(z)}^{\infty} \frac{1}{1 + \exp[(E - (E_f - qV_{el}))/kT]} dE \quad (2.38)$$

$F^{out}$  είναι το ολοκλήρωμα Fermi που αναπαριστά τον αριθμό των άδειων καταστάσεων κάτω από  $E_0^{\square}$ :

$$F^{out} = \int_{-\infty}^{E_0^{\square} - qV(z)} \frac{1}{1 + \exp[((E_f - qV_{el}) - E)/kT]} dE \quad (2.39),$$

όπου  $E_f = -1.9\text{eV}$  η ενέργεια Fermi των ηλεκτροδίων σε σχέση με την ζώνη αγωγιμότητας του  $\text{TiO}_2$ .



Εικ. 32. Σχηματική αναπαράσταση των πιθανοτήτων κατάληψης των παγίδων. Το κάτω ηλεκτρόδιο (γείωση) βρίσκεται στα 45 nm και το πάνω (που εφαρμόζεται η τάση) στα 0 nm.

Ο δεύτερος κώδικας δεν κατάφερε να δώσει αποτελέσματα λόγω της ταχύτητας του, η οποία ήταν απαγορευτική στα πλαίσια μια διπλωματικής εργασίας. Οι λόγοι είναι δύο:

1. το μεταβαλλόμενο χρονικό βήμα το οποίο μπορεί να ξεπεραστεί επιβάλλοντας έναν κάτω όριο στον χρόνο,
2. ο χρόνος που χρειάζεται για να υπολογίσει το πρόγραμμα τα ολοκληρώματα. Για καθένα  $V_0$  το πρόγραμμα υπολογίζει 4 ολοκληρώματα γεγονός που καθιστά τον κώδικα πάρα πολύ αργό.

Δυστυχώς, αυτό είναι αξεπέραστο πρόβλημα αν θέλει κανείς να χρησιμοποιήσει τέτοιου είδους μέθοδο για το υπολογισμό του ρεύματος. Βέβαια είναι πιο ολοκληρωμένος ως προς την φυσική εξήγηση του φαινομένου αλλά και στην μέτρηση του ρεύματος. Επιπλέον, θα μπορούσε να δώσει χαρακτηριστικές καμπύλες I-V των μνημών. Για να καταφέρει να τρέξει σε λογικό χρόνο θα πρέπει να τρέξει για μία μόνο επανάληψη και να αποφασιστεί ένα κάτωτατο

όριο για το χρονικό βήμα. Διαφορετικά, θα μπορεί να έχει σταθερό χρονικό βήμα με την προϋπόθεση οι ρυθμοί να γίνουν πιθανότητες. Η επιλογή του βήματος πρέπει να γίνει σε συνάρτηση με τον συνολικό χρόνο του εξωτερικού παλμού αλλά και με τον χρόνο που χρειάζεται να ολοκληρωθεί η προσομοίωση.

## Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, και K. Szot 2009, *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 25/26, pp. 2632–2663
- [2] H. Akinaga και H. Shima 2010, *Proc. IEEE*, vol. 98, no. 12, pp. 2237–2251,
- [3] S. Yu, B. Lee, και H.-S. P. Wong 2011, στο J. Q. Wu (επιμ.) *Functional Metal Oxide Nanostructures*, Germany: Springer-Vrlag, Berlin
- [5] Kroese, D. P., Brereton, T., Taimre, T. και Botev, Z. I. 2014, *WIREs Comput Stat* 6: 386–392
- [6] Metropolis, N. et al. 1953, *The journal of chemical physics*, 21(6), pp.1087-1092.
- [7] Martino, L. και Read, J. (2013) *Computational Statistics* 28 (6): 2797–2823
- [8] Metropolis, N. και Ulam, S. 1949, *J. Amer. Stat. Assoc.* 44, 335-341
- [9] M.-J. Lee et al. 2009, *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1476–1481
- [10] D.-H. Kwon et al. 2010, *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 2, pp. 148–153
- [11] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, και A. L. Lacaita 2009, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 56, no. 2, pp. 193–200
- [12] S. Yu και H.-S. P. Wong 2010, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 31, no. 12, pp. 1455–1457
- [13] Guan, X., Yu, S., και Wong, H. S. P. 2012, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 59(4), 1172-1182
- [14] J. J. Yang et al. 2008, *Nat. Nanotechnol.* 3, 429
- [15] Y. C. Bae et al. *Adv. Funct. Mater.* 22, 709 (2012).
- [16] L. Vandelli et al 2011, *Proc. IEEE Int. Memory Workshop*, pp. 119–122.
- [17] Shimeng Yu et al. 2012, *Appl. Phys. Lett.* 100, 043507
- [18] B. Gao et al 2010, *Proc. ESSDERC*, pp. 392–395.
- [19] P. Gonon et al. 2010, *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 7, p. 074507
- [20] Bousoulas, P., Sakellaropoulos, D., Giannopoulos, J. και Tsoukalas, D. 2015, στο 45<sup>th</sup> European Solid State Device Research Conference (ESSDERC) (pp. 274-277).
- [21] Lam, R., και Vlachos, D. G. 2001, *Physical Review B*, 64(3), 035401.
- [22] J. Mcpherson, J.-Y. Kim, A. Shanware, και H. Mogul 2003, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 13, pp. 2121–2123
- [23] D. Ielmini και Y. Zhang 2007, *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 5, p. 054517

Ιστοσελίδες:

[4] Weisstein, Eric W. "Monte Carlo Method." Από: MathWorld--A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/MonteCarloMethod.html>, τελευτ. επισκ. 15/6/2016.



Μέρος Τρίτο:  
Νευρομορφικές  
Συσκευές

Οι νευρομορφικές συσκευές βασίζονται στην ιδέα των νευρικών συνάψεων του εγκεφάλου. Τέτοιου είδους συσκευές προσπαθούν να εξομοιώσουν τους υπολογισμούς που εκτελούνται στις νευρικές συνάψεις του εγκεφάλου, οι οποίες είναι ενεργειακά αποδοτικές και ανεκτικές σε σφάλματα. Η ιδέα κατασκευής δομών στερεάς κατάστασης εμπνευσμένες από την βιολογία υπάρχει δεκαετίες [1] αλλά το ερευνητικό πεδίο άρχισε να αναπτύσσεται μόλις πρόσφατα [2].

Ο συμβατικός υπολογισμός, βασισμένος στην CMOS λογική και στην αρχιτεκτονική von Neumann [3], είναι ιδανικός για την επίλυση δομημένων προβλημάτων, όπως τα καλώς καθορισμένα μαθηματικά προβλήματα. Ωστόσο, δεν μπορεί να ανταγωνιστεί τους βιολογικούς εγκεφάλους, όπου τα προβλήματα με τα οποία έρχονται αντιμέτωποι είναι πραγματικά και πολλές φορές δεν έχουν σαφείς μεταβλητές. Για διαδικασίες που γίνονται σε πραγματικό χρόνο, όπως η αναγνώριση εικόνας, αναγνώριση φωνής ή και την πλοήγηση ο εγκέφαλος υπερτερεί από τους συμβατικούς υπολογιστές σε απόδοση.

Ο ανθρώπινος εγκέφαλος έχει τελείως διαφορετική αρχιτεκτονική αλλά και λειτουργία από τους υπολογιστές, καθώς:

- 1) έχει εξαιρετικά πολλές παράλληλες συνδέσεις είναι δομημένος τρισδιάστατα και πολύ συμπαγώς,
- 2) ενεργειακά είναι αποδοτικότερος,
- 3) συνδυάζει την αποθήκευση με τον υπολογισμό στον ίδιο χώρο,
- 4) προσαρμόζεται και μαθαίνει μόνος του σε νέες συνθήκες.

Παρόλα αυτά, πρόσφατη συγκριτική έρευνα [4] ανάμεσα σε έναν υπερυπολογιστή [5] και έναν ανθρώπινο εγκέφαλο υπέδειξε ως ταχύτερο τον υπερυπολογιστή. Βέβαια, για να το επιτύχει αυτό χρησιμοποίησε 2880 επεξεργαστές καταναλώνοντας ενέργεια 80kW, ενώ ο άνθρωπος για τις ίδιες διεργασίες κατανάλωσε μόλις 10W. Η ενεργειακή υπεροχή του ανθρώπινου εγκεφάλου είναι και ο λόγος που οι νευρομορφικές συσκευές παρουσιάζουν ενδιαφέρον.

Ο ανθρώπινος εγκέφαλος αποτελείται από  $10^{11}$  νευρώνες και από έναν εξαιρετικά μεγάλο αριθμό συνάψεων ( $10^{15}$ ), οι οποίες αποτελούν ένα πολύπλοκο δίκτυο διασύνδεσης μεταξύ των νευρώνων [6]. Οι νευρώνες αποτελούνται από:

- το σώμα, το οποίο είναι το κύριο μέρος του κυττάρου
- τους δενδρίτες, οι οποίοι είναι λεπτές δομές που εκτείνονται από το σώμα
- τον άξονα ο οποίος είναι μια λεπτή κυτταρική επέκταση που εκτείνεται από το σώμα (εικ. 33)

Οι νευρώνες παράγουν στο σώμα τους δυναμικά έντασης περίπου 100mV και διάρκειας περίπου 0.1 – 1 ms. Αυτά τα δυναμικά μεταδίδονται μέσω του άξονα και από εκεί, μέσω των συνάψεων<sup>6</sup>, στον επόμενο νευρώνα. Κάθε νευρώνας συνδέεται μέσω 1.000-10.000 συνάψεων με άλλους νευρώνες. Η μετάδοση του σήματος από τους νευρώνες μέσω των συνάψεων είναι μια περίπλοκη διαδικασία, η οποία είναι υπεύθυνη για την ροή και την επεξεργασία της πληροφορίας καθώς και για τους περίπλοκους υπολογισμούς που εκτελούνται στον εγκέφαλο[7].

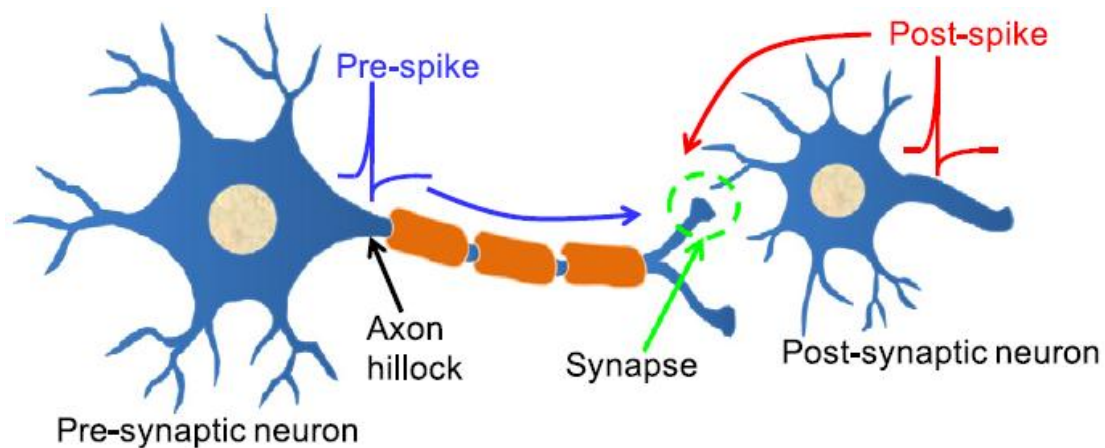
Οι νευρώνες και οι συνάψεις είναι οι δύο βασικές υπολογιστικές μονάδες του εγκεφάλου. Ο νευρωνικός υπολογισμός εκτελείται από την ολοκλήρωση των εισόδων που προέρχονται από άλλους νευρώνες, δημιουργώντας ως αποτέλεσμα ένα ηλεκτρικό σήμα

---

<sup>6</sup> Σύναψη είναι το κενό ανάμεσα στον άξονα και τους δενδρίτες, το οποίο είναι 20 – 40 nm. Το ηλεκτρικό σήμα μεταδίδεται είτε χημικά -απελευθερώνοντας νευροδιαβιβαστές- είτε ηλεκτρικά, ανάλογα τον τύπο της σύναψης.

(spike). Η σύναψη συνεισφέρει στον υπολογισμό μεταβάλλοντας το αγωγιμότητα δύο νευρώνων σαν αποτέλεσμα της νευρωνικής δραστηριότητας.

Ο παραπάνω μηχανισμός ονομάζεται συναπτική πλαστικότητα και πιστεύεται ότι είναι ο κύριος μηχανισμός πίσω από την μάθηση και την μνήμη του βιολογικού εγκεφάλου [8]. Η ιδέα της συναπτικής πλαστικότητας συνοψίζεται στο ότι η δύναμη με την οποία ενώνονται δύο νευρώνες τροποποιείται ανάλογα με την νευρική δραστηριότητα του προ-συναπτικού (pre-synaptic) κυττάρου και του μετα-συναπτικού (post-synaptic) κυττάρου. Η ένωση μεταξύ δύο νευρώνων για το ηλεκτρικό σήμα είναι η αγωγιμότητα που θα συναντήσει το σήμα. Η συναπτική αγωγιμότητα ενισχύεται όταν ένα προ – συναπτικό σήμα προηγείται ενός μετά – συναπτικού επανειλημμένα, και μειώνεται όταν ένα μετά – συναπτικό σήμα προηγείται ενός προ – συναπτικού επανειλημμένα.



Εικ. 33. Απεικόνιση δύο νευρώνων, όπου διακρίνονται οι δένδριτες και ο άξονας καθώς και η σύναψη ανάμεσά τους. Επίσης φαίνονται και δύο σήματα (pre-spike και post-spike) τα οποία παίζουν καθοριστικό ρόλο για την αγωγιμότητα της σύναψης [7].

Η ποσοστιαία αύξηση της αγωγιμότητας προσδιορίζεται από την χρονική διαφορά μεταξύ του προ – συναπτικού και του μετά – συναπτικού σήματος. Μικρότερη διαφορά ανάμεσα στα σήματα έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερη αύξηση της αγωγιμότητας ή μείωση της αγωγιμότητας αναλόγως πιο σήμα κατέφθασε πρώτο. Τυπικός χρόνος διαφοράς σημάτων σε βιολογικές συνάψεις είναι περίπου στα 100 ms [9-11]

## I. Η RRAM ΣΑΝ ΣΥΝΑΠΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Το ενδιαφέρον κατασκευής μίας συναπτικής ηλεκτρονικής συσκευής έχει επικεντρωθεί στην τεχνολογία των η-πηθικών μνημών. Συγκεκριμένα, σε μνήμες, οι οποίες είναι ικανές να μεταβάλουν την αντίσταση τους -άρα και την αγωγιμότητα τους-, όπως η RRAM, ώστε να μπορεί να εξομοιωθεί η πλαστικότητα των νευρικών συνάψεων ενός εγκεφάλου. Επίσης, μία συναπτική συσκευή θα πρέπει να είναι συσκευή ναοκλίμακας δύο ηλεκτροδίων προκειμένου να επιτευχθεί τόσο ο παραλληλισμός με τον εγκέφαλο όσο και η συμπαγής μορφή του και η ενέργεια που απαιτείται για την μετάβαση από την μία κατάσταση στην άλλη θα πρέπει να είναι μικρή. Το πλεονέκτημα των RRAM συσκευών είναι ότι έχουν πολύ απλή αρχιτεκτονική (αρά είναι και πολύ καλές συσκευές ως προς την σμίκρυνση), είναι πολύ γρήγορες στην εναλλαγή και απαιτούν ελάχιστη ενέργεια.

Το εργαστηριακά δείγματα, με τα οποία ασχολείται η συγκεκριμένη εργασία, έχουν δομή  $TiN/Ti/TiO_{2-x}/TaNCs/TiO_{2-x}/Au/SiO_2/p-Si$ , το οποίο περιέχει εμφυτευμένα νανοσωματίδια Ta στον όγκο του διηλεκτρικού  $TiO_2$ . Παρακάτω (εικ. 34) φαίνεται η κάθετη δομή των δειγμάτων καθώς και μια φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο όπου φαίνονται τα διαφορετικά κελιά (πυκνωτές) στο υπόστρωμα.

Τα δείγματα κατασκευάστηκαν πάνω σε δισκίδιο p-Si, όπου είχε προσχηματιστεί οξειδίο. Αρχικά εναποτέθηκαν 40nm Au, τα οποία αποτέλεσαν το κάτω ηλεκτρόδιο της διάταξης. Έπειτα, εναποτέθηκε  $TiO_2$ , με την μέθοδο PVD, για 22,5nm. Χρησιμοποιήθηκε κεραμικός στόχος 99,9% καθαρότητας σε θερμοκρασία δωματίου, χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου και για ισχύει 150W. Στη συνέχεια εναποτίθενται τα νανοσωματίδια Ta από ένα DC magnetron sputtering με στόχο Ta καθαρότητας 99.9%.

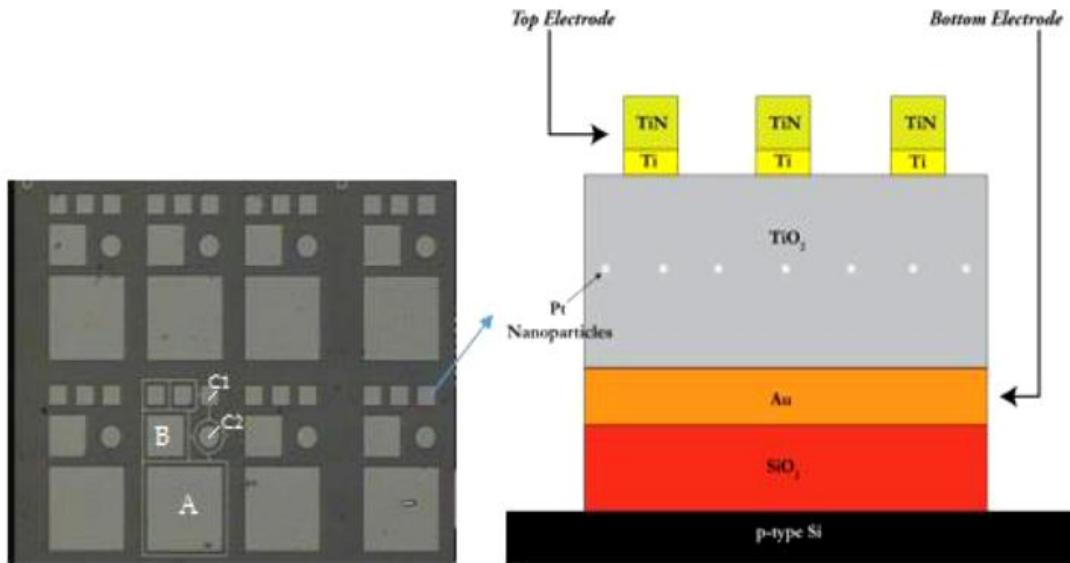
Αυτή η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε ένα μικρό θάλαμο, ο οποίος συνδέεται μέσω ενός ανοίγματος ~ 5 mm με τον κύριο θάλαμο όπου και τοποθετούνται τα δείγματα. Οι τρεις κύριες παράμετροι που καθορίζουν το μέγεθος και την πυκνότητα των νανοσωματιδίων είναι:

- το DC ρεύμα,
- η μερική πίεση του αερίου στη ζώνη συμπίκνωσης- η οποία εξαρτάται κυρίως από την ροή Ar- και
- η απόσταση μεταξύ του στόχου και του ανοίγματος, δηλαδή το μήκος της ζώνης συμπίκνωσης.

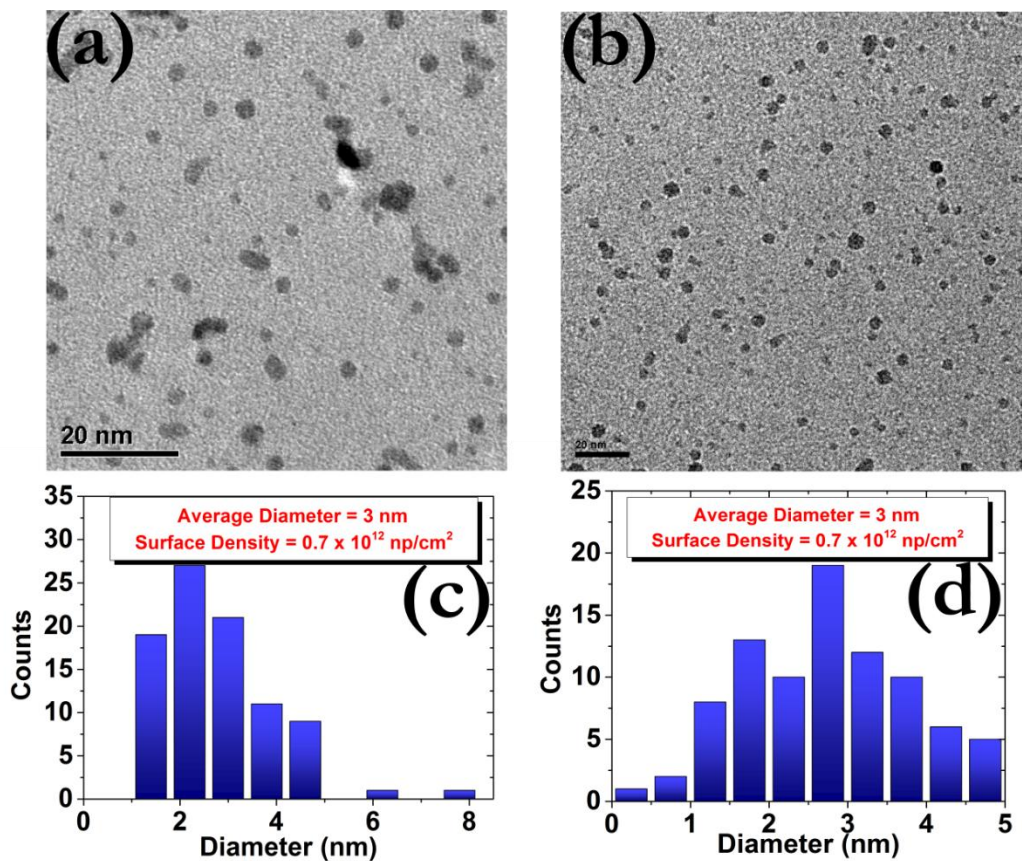
Το μήκος της ζώνης συμπίκνωσης επηρεάζει άμεσα το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση, τόσο μεγαλύτερο το νανοσωματίδιο παράγετε. Παρακάτω παραθέτουμε εικόνες από TEM<sup>7</sup> όπου φαίνονται τα μεγέθη των νανοσωματιδίων για δύο διαφορετικές συνθήκες (εικ. 35). Παρατηρούμε ότι δεν έχουν όλα το ίδιο μέγεθος αλλά ακολουθούν μια κατανομή ως προς τα μεγέθη τους.

Στη συνέχεια εναποτέθηκε το ανώτερο στρώμα του  $TiO_{2-x}$  (22,5 nm) και τέλος εναποτίθενται 4nm Ti και 40nm TiN και χρησιμοποιώντας lift-off λιθογραφία παράγουμε την δομή που φαίνεται στην εικόνα 34. Τα πάνω ηλεκτρόδια είναι τετράγωνα πλάτους 100μm (εικ. 34).

<sup>7</sup> ΣτΜ: Transmission electron microscopy: ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης



Εικ. 34. Η κάτοψη του συνόλου των πυκνωτών, με εμβαδό: (A)400x400 μm<sup>2</sup>, (B)200x200 μm<sup>2</sup> (C1,C2)100x100 μm<sup>2</sup> και η κάθετη δομή κάθε πυκνωτή



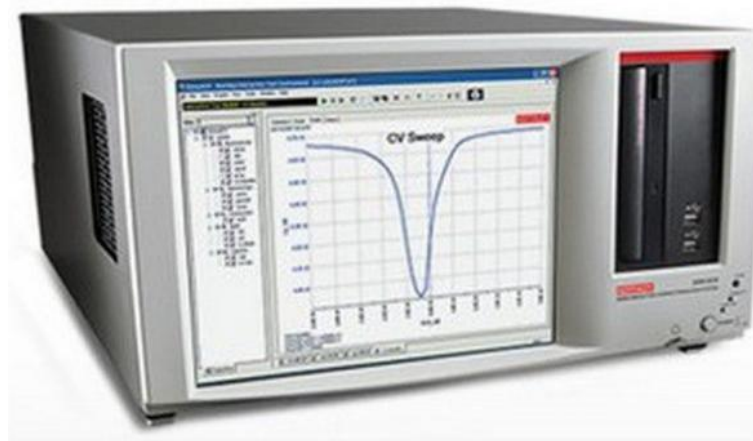
Εικ.35. a-b: εικόνες από TEM για δύο δείγματα με διαφορετικού μεγέθους νανοσωματίδια, c-d: στατιστική κατανομή των μεγεθών των νανοσωματιδίων [12].

## II. ΜΕΤΡΗΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ (KEITHLEY 4200 SCS)

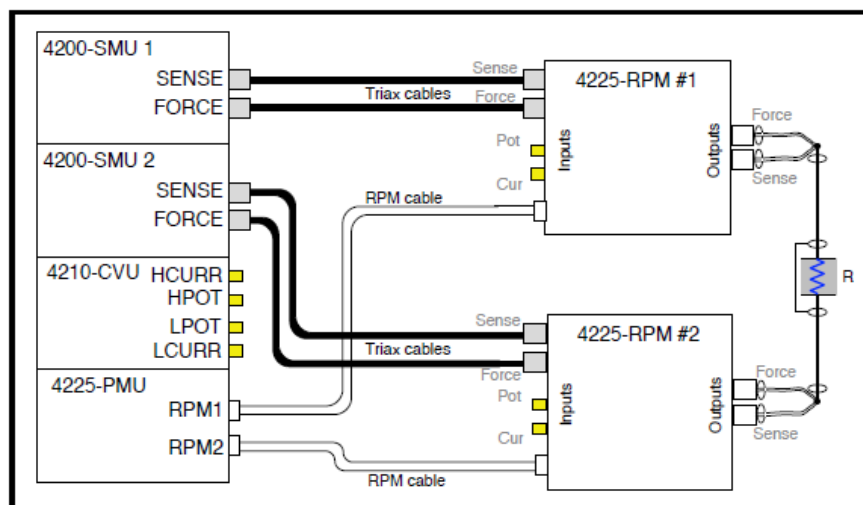
Οι ηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του τομέα Φυσικής ΕΜΠ και σε συνθήκες δωματίου (ατμοσφαιρική πίεση, θερμοκρασία κτλ.). Τα δείγματα τοποθετούνταν στη βάση της μετρητικής διάταξης, όπου για να συγκρατεί το δείγμα ακίνητο διέθετε η ίδια η βάση ένα σύστημα κενού. Πάνω από τη βάση υπήρχαν λεπτές ακίδες βολφραμίου (W-probes) ακτίνας καμπυλότητας 20  $\mu\text{m}$ , οι οποίες μπορούσαν να μετακινούνται με μεγάλη ακρίβεια μέσω βερνιέρων.

Χρησιμοποιήθηκαν δυο ακίδες, με τη μία να είναι μονίμως στοχευμένη στο κάτω ηλεκτρόδιο της διάταξης, και την άλλη σε κάποιον επιθυμητό πυκνωτή προς μέτρηση. Η συγκεκριμένη ακίδα μετακινούνταν καταλλήλα, με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου, ώστε να γίνει η στόχευση κάποιου συγκεκριμένου πυκνωτή του υποστρώματος. Κάθε ακίδα λειτουργούσε σαν ακροδέκτης και ήταν συνδεδεμένη με ομοαξονικό καλώδιο με τα μετρητικά όργανα.

Η διάταξη που περιγράφηκε ως εδώ ήταν τοποθετημένη μέσα σε έναν κλωβός Faraday, ώστε να προστατεύεται από τον εξωτερικό θόρυβο. Το μετρητικό όργανο ήταν το Keithley 4200 SCS (semiconductor characterization system) (εικ. 36). Η συνδεσμολογία του χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 37.



Εικ. 36. Keithley 4200 SCS [13]



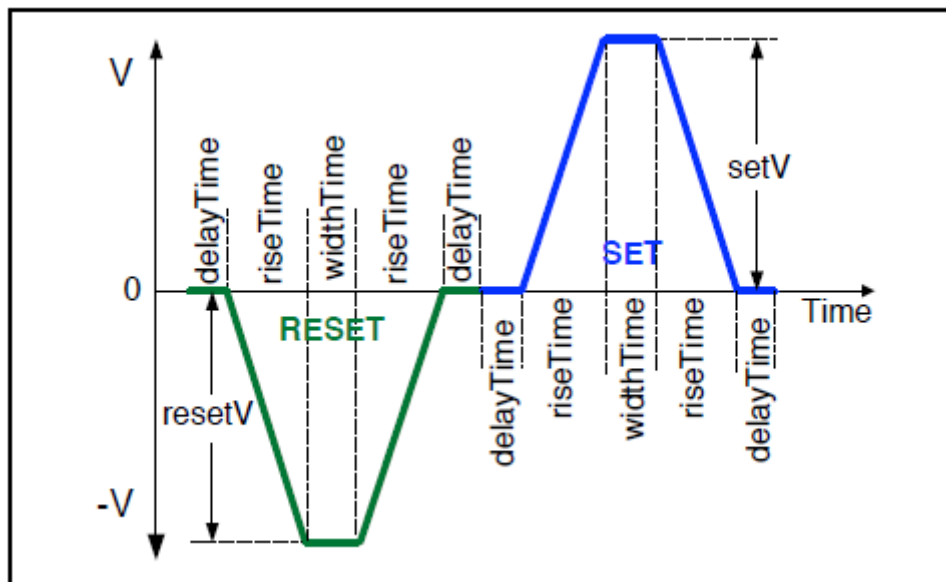
Εικ. 37. Συνδεσμολογία του Keithley 4200 [14]

### III. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

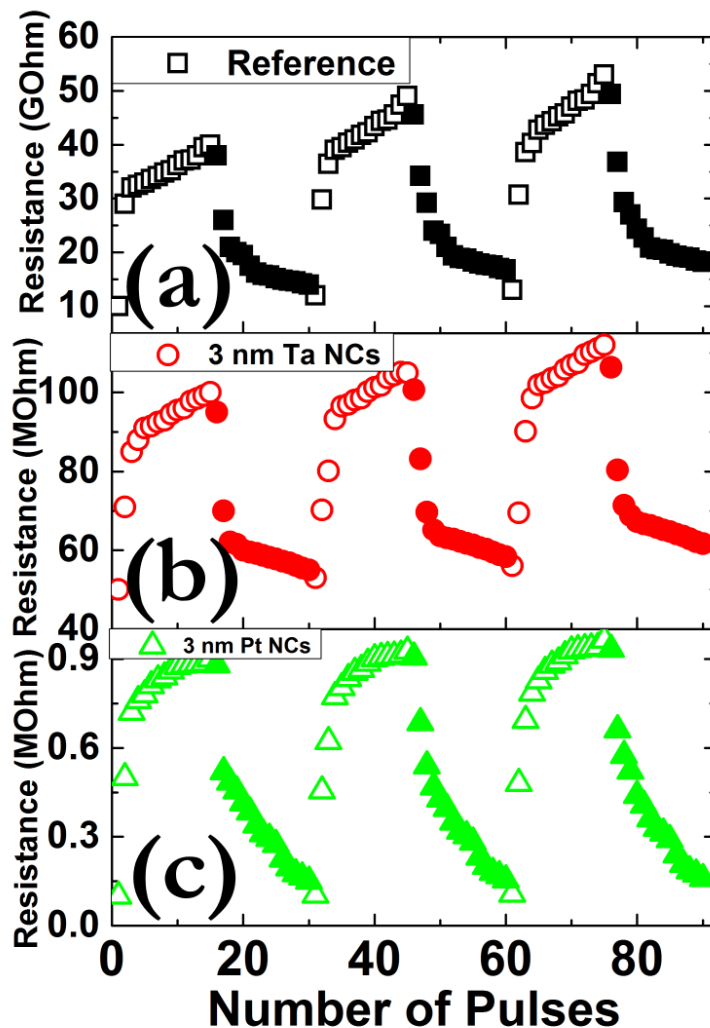
Παρακάτω (εικ. 39) φαίνονται οι μετρήσεις που πήραμε για να παρατηρήσουμε αν οι διατάξεις RRAM είναι ικανές να εξομοιώσουν το φαινόμενο των συνάψεων. Στέλναμε διαδοχικά 15 θετικούς παλμούς για το SET και έπειτα 15 αρνητικούς για RESET. Οι παλμοί περιγράφονται από την παρακάτω εικόνα (εικ. 38) για SET και RESET. Οι τιμές που χρησιμοποιήσαμε για να δημιουργήσουμε τους παλμούς ήταν για το  $\text{delayTime} = 10^{-2} \text{sec}$  για το  $\text{riseTime} = 10^{-3} \text{sec}$  και για το  $\text{widthTime} = 10^{-2} \text{sec}$ . Η μέγιστη τιμή της τάσης ήταν 5 Volt για το SET και -5 Volt για το RESET. Η τάση που γινόταν το διάβασμα της αντίστασης στο Keithley 4200 ήταν 1 Volt, η οποία δεν επηρέαζε την συχνότητα που στέλναμε τους παλμούς.

Επιπλέον, ήταν αρκετά χαμηλή έτσι ώστε να μην επηρεάζει και την ίδια την διάταξη, δημιουργώντας, για παράδειγμα, ή καταστρέφοντας αγώγιμους δρόμους. Από τις τιμές των παλμών που αναφέρθηκαν είναι φανερό ότι οι παλμοί μας πρακτικά είναι τετραγωνικοί καθώς ο χρόνος που παραμένουν στην μέγιστη (ή ελάχιστη) τιμή της τάσης ( $\text{widthTime}$ ) σε σχέση με τον χρόνο ανόδου (ή καθόδου) της τάσης ( $\text{riseTime}$ ) έχουν διαφορά μια τάξη μεγέθους. Η χρονική διαφορά μεταξύ δύο παλμών είναι 20 ms καθώς ο χρόνος καθυστέρησης ( $\text{delayTime}$ ) δρα δύο φορές αναμεσα στους παλμούς (εικ. 38).

Αρχικά, στέλναμε στο δείγμα μας 15 αρνητικούς παλμούς και στο τέλος κάθε παλμού διαβάζαμε την αντίσταση. Αυτή η διαδικασία γινόταν με μία επιπλέον τάση 1 Volt οπότε εξυπηρετούσε μόνο για την ανάγνωση της αντίστασης και δεν επηρέαζε το δείγμα καθώς ήταν πολύ αδύναμη σε σχέση με τους κύριους παλμούς που στέλναμε (1 Volt για την ανάγνωση ενώ 5 και -5 Volt για το SET και το RESET αντίστοιχα). Στη συνέχεια στέλνουμε 15 θετικούς παλμούς οπότε πάλι μετά το τέλος κάθε παλμού διαβάζουμε την αντίσταση με την ίδια διαδικασία. Συνολικά, έχουμε στείλει 90 παλμούς από τους οποίους οι μισοί είναι θετικοί και οι άλλοι μισοί αρνητικοί για να δούμε κατά πόσο αυτό το φαινόμενο έχει επαναληψιμότητα και δεν παρουσιάζεται μόνο μια φορά



Εικ. 38. Διάγραμμα όπου φαίνονται οι παλμοί που στέλναμε καθώς και οι μεταβλητές που μας παρέχονται από το πρόγραμμα για την διαμόρφωσή τους [14]



Εικ. 39. Αποτελέσματα από τρία διαφορετικά δείγματα: a. δείγμα αναφοράς χωρίς νανοσωματίδια , b. δείγμα αναφοράς με νανοσωματίδια Ta και c δείγμα αναφοράς με νανοσωματίδια Pt. Τα γεμισμένα σχήματα αφορούν τους θετικούς παλμούς ενώ τα άδεια τους αρνητικούς

Παραπάνω βλέπουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πήραμε για τρία διαφορετικά δείγματα (εικ. 39). Παρατηρούμε ότι και στα τρία δείγματα οι συνεχόμενοι παλμοί επηρεάζουν την αντίστασή τους. Στα δείγματα με τα νανοσωματίδια οι τιμές της αντίστασης αρχίζουν από μερικές εκατοντάδες kOhm και φτάνουν έως μερικές δεκάδες MOhm ενώ στο δείγμα αναφοράς οι τιμές είναι στα GOhm.

Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη καθώς, όπως εξηγήσαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, η παρουσία του νανοσωματιδίου μέσα στο οξειδίο μεταβάλλει το εσωτερικό πεδίο που αναπτύσσεται κατευθύνοντας τον αγωγίμο δρόμο να δημιουργηθεί κοντά του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται το εύρος των τιμών της αντίστασης, όπως δείξαμε και στις προσομοιώσεις.

Τον ρόλο του προ – συναπτικού σήματος και του μετά – συναπτικού σήματος το εξομοιώνουμε με την πολικότητα του παλμού. Ο θετικός παλμός είναι το προ – συναπτικό σήμα (αυτό το οποίο μειώνει την αντίσταση της σύναψης) και ο αρνητικός παλμός είναι το μετά – συναπτικό σήμα (αυτό το οποίο αυξάνει την αντίσταση της σύναψης).

Το δείγμα το οποίο μετρήθηκε (εικ. 39, b) μεταβάλλει κατά τον ίδιο τρόπο την αντίστασή του με τους παλμούς<sup>8</sup>. Στον πρώτο παλμό έχει μικρή αντίσταση (~ 50 MOhm) στους επόμενους δύο παλμούς μεγαλώνει αισθητά η αντίσταση (~70 MOhm στον δεύτερο και

<sup>8</sup> Και τα άλλα δύο δείγματα φαίνεται να ακολουθούν το ίδιο μοτίβο.



~85 Mohm στον τρίτο). Οι πρώτοι παλμοί παίζουνε και τον πιο σημαντικό ρόλο καθώς είναι αυτοί οι οποίοι κατασκευάζουν ή καταστρέφουν τον αγωγίμο δρόμο. Οι επόμενοι παλμοί έχουνε επιρροή στην αντίσταση του δείγματος αλλά είναι σχετικά μικρή σε σχέση με τους πρώτους.

Το ίδιο ακριβώς μοτίβο παρατηρείται και στους θετικούς παλμούς, στους οποίους το δείγμα μειώνει την αντίσταση του. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι οι αρχικοί παλμοί δημιουργούν αγωγίμους δρόμους, όχι όμως ολοκληρωμένους (να υπάρχει δηλαδή ένα μικρό διάκενο έτσι ώστε να μπορεί να διαρρέει τα ηλεκτρόνια μέσω φαινομένου σήραγγας), οι οποίοι είναι ικανοί να μεταβάλουν τόσο πολύ την αντίσταση. Οι επόμενοι παλμοί απλώς μειώνουν το μήκος του διακένου, το οποίο αν και θα μειώσει εκ νέου την αντίσταση, δεν θα είναι τόσο αισθητή μείωση, όσο με την κατασκευή αγωγίμων δρόμων.

Αντίστοιχα, κατά το RESET οι πρώτοι παλμοί καταστρέφουν το μεγαλύτερο μέρος του αγωγίμου δρόμου και οι επόμενοι αυξάνουν το ήδη υπάρχον μεγάλο διάκενο. Παρόλα αυτά βλέπουμε ότι το δείγμα συμπεριφέρεται σαν ηλεκτρονική σύναψη γιατί επηρεάζεται η αντίσταση του σε σχέση με τον παλμό που δέχεται. Όταν δέχεται θετικούς παλμούς μειώνει την αντίσταση του όπως όταν σε μία σύναψη προηγούνται τα προ – συναπτικά σήματα τότε αυξάνεται η αγωγιμότητα της συνάψεως. Αντίστοιχα όταν δέχεται αρνητικούς παλμούς αυξάνει την αντίσταση του όπως όταν σε μία σύναψη δέχεται μετά – συναπτικά σήματα μειώνουν την αγωγιμότητά της.

## Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Widrow B και Hoff M E 1994, *SPIE MILESTONE SERIES MS*, 96, 105-105
- [3] Von Neumann J 1993, *EDVAC IEEE Ann. Hist. Comput.* 15 27–75
- [4] Guizzo E 2011, *Spectr.* 17
- [5] Ferrucci D et al. 2010, *AI Mag.* 31 59–79
- [6] Drachman D A 2005, *Neurology* 64 2004–5
- [7] Kuzum, D., Yu, S., και Wong, H. P. 2013, *Nanotechnology* 24(38), 382001.
- [8] Kandel E R, Schwartz J και Jessell T 2000, *Principles of Neural Science*, New York, Principles of Neural Science
- [9] Bi G και Poo M M 1998, *The Journal of neuroscience* 18.24 10464-10472
- [10] Zhang L I et al., 1998, *Nature* 395 37–44
- [11] Markram H, Lübke J, Frotscher M και Sakmann B 1997, *Science* 275 213–5
- [12] P. Bousoulas et al., υπό έκδοση

### Ιστοσελίδες:

- [2] Systems of Neuromorphic Adaptive Plastic Scalable Electronics (SyNAPSE) DARPA/DSO BAA08-28, Πρόσβαση στο: [www.darpa.mil/dso/solicitations/BAA08-28](http://www.darpa.mil/dso/solicitations/BAA08-28), τελευτ. επισκ. 14/8/2016
- [13] <http://www.directindustry.com/prod/keithley-instruments/product-1438-1579119.html>, τελευτ. επισκ. 20/8/2016

### Λοιπά:

- [14] Εγχειρίδιο χρήσης και πληροφοριών για: Pulse I-V Characterization of Non-Volatile Memory Technologies, Keithley Instruments, Inc. , 2013

Συζήτηση-  
Συμπεράσματα

## ΣΥΖΗΤΗΣΗ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αφότου κάναμε μια συνοπτική ανασκόπηση των πιο γνωστών ειδών μη πτητικών μνημών, εστιάσαμε την προσοχή μας στις RRAM διατάξεις διηλεκτρικού μεταβλητής αντίστασης MIM, με διηλεκτρικό υλικό το υποστοιχειομετρικό οξειδίο του τιτανίου. Παραδεχτήκαμε ότι για τις αλλαγές στην αγωγιμότητα των διατάξεων αυτών οφείλονται η δημιουργία και η ρήξη των αγωγίμων δρόμων από κενές θέσεις οξυγόνου.

Εφηύραμε έναν αλγόριθμο που περιγράφει την δημιουργία και την καταστροφή αυτών των δρόμων, ο οποίος βασίστηκε στην μέθοδο Monte Carlo σε συνέπεια με το πιθανοκρατικό χαρακτήρα του φαινομένου. Σύμφωνα με αυτόν, τα ιόντα οξυγόνου και οι ιοντικές οπές οξυγόνου ανακατανέμονται σε κάθε χρονικό βήμα της επανάληψης με τυχαίο τρόπο, με βάση τις εκάστοτε πιθανότητες για γέννηση, επανασύνδεση και μετανάστευση φορέων, που εξαρτώνται από το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο και την θερμοκρασία εκείνη τη χρονική στιγμή.

Ανάμεσα στα ηλεκτρόδια της διάταξης εφαρμόζαμε τριγωνικό παλμό πλάτους 4 V και συνολικής διάρκειας 4 s για το SET, και τριγωνικό παλμό πλάτους -4 V και συνολικής διάρκειας 4 s για το RESET, σε τυχαία σχηματισμένες κάθε φορά αρχικές κατανομές από ιόντα και κενές θέσεις οξυγόνου. Στο τέλος κάθε παλμού διαβάζαμε την αντίσταση της διάταξης. Επαναλαμβάνοντας πολλές φορές την ίδια διαδικασία καταφέραμε να παράγουμε συσσωρευτικές πιθανότητες οι οποίες παρουσιάζουν σημαντική ομοιότητα με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις. Είδαμε την θετική επιρροή των νανοσωματιδίων στις αντιστάσεις και στις συσσωρευτικές πιθανότητες.

Επίσης, ο αλγόριθμος είναι σε θέση να διακρίνει διαφορές για διαφορετικά ρεύματα συμμόρφωσης (compliance current) κατά την SET διαδικασία, ακόμα και για πολύ μικρές τιμές (π.χ.  $I_{cc} = 1\text{nA}$ ). Βέβαια δεν ήταν δυνατή μια εκτεταμένη μελέτη για την RESET. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στο ότι δεν θέλαμε να υπάρχουν συνεχώς οι ίδιες αρχικές συνθήκες κατά την RESET διαδικασία. Συνεπώς τρέχαμε μία φορά το αλγόριθμο για SET και μετά για RESET για να είμαστε σίγουροι ότι ο αρχικός αγωγίμος δρόμος θα είναι πάντα διαφορετικός. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα τον διπλασιασμό του χρόνου εκτέλεσης του αλγορίθμου για το RESET.

Έπειτα δημιουργήσαμε έναν αλγόριθμο με περισσότερη έμφαση στον υπολογισμό του ρεύματος. Κατά την εκτέλεση του επιλύονται ολοκληρώματα Fermi για την εύρεση των καταστάσεων που μπορούν να μεταβούν τα ηλεκτρόνια, καθώς υπάρχει και μια πιο ολοκληρωμένη σχέση για την πιθανότητα διέλευσης μέσω του φαινομένου σήραγγας. Επιπλέον, επιλέξαμε να έχουμε μεταβλητό χρονικό βήμα για μεγαλύτερη ακρίβεια. Τα παραπάνω καθιστούν τον κώδικα στην παρούσα του μορφή πάρα πολύ αργό. Βέβαια υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης για να γίνει γρηγορότερος αλλά δεν θα είναι ικανός να δώσει τόσο γρήγορα συσσωρευτικές πιθανότητες όσο ο πρώτος κώδικας.

Τέλος, παρουσιάσαμε τις διατάξεις RRAM σαν συναπτικές συσκευές. Οι συνάψεις στον ανθρώπινο εγκέφαλο έχουν την ιδιότητα ανάλογα με την τάση που δέχονται (αν είναι προ - συναπτική ή μετά - συναπτική) να μεταβάλλουν την αγωγιμότητα τους. Στον παραπάνω μηχανισμός θεωρείται ότι οφείλετε η ικανότητα του εγκεφάλου να μαθαίνει. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήσαμε σε διατάξεις RRAM. Συγκεκριμένα, στέλναμε μια σειρά από θετικούς παλμούς και μετά μια σειρά από αρνητικούς. Στο τέλος κάθε παλμού διαβάζαμε την αντίσταση της διάταξης. Παρατηρήσαμε ότι σε όλους τους θετικούς παλμούς η διάταξη μείωνε συνεχώς την αντίσταση της, ενώ σε όλους τους αρνητικούς αύξανε την αντίσταση της. Η παραπάνω συμπεριφορά θυμίζει βιολογική σύναψη οπού ανάλογα το σήμα που δέχεται μεταβάλλει την αγωγιμότητα της.

Κώδικες σε  
MATLAB για τις  
προσομοιώσεις  
Monte Carlo

## ΚΩΔΙΚΕΣ ΣΕ MATLAB ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ MONTE CARLO

Μέρη από αρχείο αλγορίθμου για την εξαγωγή σωρευτικών πιθανοτήτων της αντίστασης σε δείγμα αναφοράς (χωρίς νανοσωματίδια) κατά τη διαδικασία SET

```
Ni = 100; % Number of iterations

for c = 1:1:Ni
    t_p = 4; % Pulse duration in sec
    T = 40; % Number of sampling points
    I = zeros(2.5*T+1, 1); % Initial values of the
    electric current in A matrix
    Temp = zeros(2.5*T, 1); % Initial values of the
    temperature in K matrix

    epsilon_r = 129.5; % Relative dielectric permittivity
    of TiO2
    epsilon_0 = 8.8541878176*10^-12; % Vacuum
    permittivity in F/m
    epsilon = epsilon_0*epsilon_r; % Dielectric
    permittivity of TiO2 in F/m
    e = 1.6021766208*10^-19; % Elementary charge in C
    q = -2*e; % Electric charge of oxygen ions in C
    R0 = 10^12; % Vibration frequency of an electron in
    Hz
    a0 = 0.33*10^-9; % Attenuation length of the electron
    wave function in a trap
    kB = 8.6173324*10^-5; % Boltzmann constant in eV/K
    t_ox = 45*10^-9; % Distance between electrodes in m
    a = (t_ox)/(saf); % Length of an elementary
    rectangular side in the simulation in m
    k_th = 8.3; % Effective thermal conductivity of TiO2
    in W.m^-1.K^-1
    phi = t_ox*sbf/(2*saf); % Radius of the CF in m
    A_CF = 3.14159*phi^2; % Area of the cylindrical CF
    V = zeros(saf, 2.5*T); % Pre-allocation of the local
    electric potential in V array for different applied
    voltages
    F = zeros(saf, 2.5*T); % Pre-allocation of the local
    electric field in V/m array for different applied
    voltages
    f0 = 10^13; % Fitted pre-exponential rate factor in
    Hz
    A = 10^-10; % 1 ångström = 10^-10 m
    gamma = 39*A; % Field-acceleration parameter in e.m
    t_0 = 1/f0; % Inverse pre-exponential rate factor in
    s
    Em = 2; % Migration barrier in eV
```

```

Er = 2; % Recombination activation energy in eV
Eg = 1; % V_O formation energy in eV
I_CC = 200*10^-6; % Compliance current in A

GAPpath = zeros(2.5*T, 1); % Pre-allocation of the
position of the beginning of the conductive path array
GAP = zeros(2.5*T, 1); % Pre-allocation of the gap
boundary position array
R_th = t_ox/(8*k_th*100*A_CF); % Equivalent thermal
resistance of TiO2 in K.W^-1

% Rutile unit cell parameters
a_cell = 4.5937*10^-10; % a = b (in m)
c_cell = 2.9587*10^-10; % c in m
V_cell = (a_cell^2)*c_cell; % Cell volume
N_V_O_cell = 1.5; % Average number of V_O in a rutile
unit cell. (We assume that either one or two oxygen ions
will leave the cell.)

V_cube = (t_ox/saf)^3; % Volume of a basic cube
N_V_O = V_cube*N_V_O_cell/V_cell; % Average number of
V_O in a basic cube

R = zeros(2.5*T, saf); % Pre-allocation of the
recombination factor array
G = zeros(2.5*T, saf); % Pre-allocation of the
generation factor array
M = zeros(2.5*T, saf); % Pre-allocation of the
migration factor array

% Applied triangular voltage pulse

V_tri = zeros(2.5*T, 1);
t_v = 0.1;
for i = 1:1:T+1
    V_tri(i + 1, 1) = V_tri(i, 1) + t_v;
end
for i = T+2:1:2*T
    V_tri(i, 1) = V_tri(i - 1, 1) - t_v;
end
% READ triangular voltage pulse (amplitude = 1 V)
for i = 2*T+1:1:2.25*T+1
    V_tri(i + 1, 1) = V_tri(i, 1) + t_v;
end
for i = 2.25*T+2:1:2.5*T
    V_tri(i, 1) = V_tri(i - 1, 1) - t_v;
end

% Initial values of counters

```

```

t_step = 0;
k = 1;
t = (t_p)/(2*T); % Simulation step in s

for w = 1:1:2.5*T
    t_step = t_step + 1;

    Temp(w, 1) = T0 + V_tri(w, 1)*I(k, 1)*R_th; %
Absolute temperature in K

    % Generation, recombination and migration effects
    T0 = Temp(w, 1);
    k = k + 1;
    for i = (sar + 1):1:(sa-1)
        if (w ==1)
            G(w, i-sar) = (t/t_0)*exp(-(Eg -
gamma*0)/(kB*300));
            R(w, i-sar) = (t/t_0)*exp(-(Er -
gamma*0)/(kB*300));
            M(w, i-sar) = (t/t_0)*exp(-(Em -
gamma*0)/(kB*300));
        else
            G(w, i-sar) = (t/t_0)*exp(-(Eg -
gamma*F(i - sar, w-1))/(kB*Temp(w-1, 1)));
            R(w, i-sar) = (t/t_0)*exp(-(Er -
gamma*F(i - sar, w-1))/(kB*Temp(w-1, 1)));
            M(w, i-sar) = (t/t_0)*exp(-(Em -
gamma*F(i - sar, w-1))/(kB*Temp(w-1, 1)));
        end
    end

```

[...]

Κάποια cases από τις διαδικασίες της γέννησης και επανασύνδεσης των αγώγιμων φορέων:

```

if X(i, 1) == 0
    A1 = rand;
    if A1 < G(w, i-sar)
        switch (X(i-1, 1)) || (X(i-1, 2))
            case (X(i-1, 1) == 0) || (X(i-1,
2) == 0)
                X(i, 1) = 1;
                A3 = rand;
                if A3 < 0.5
                    X(i-1, 1) = -1;
                else
                    X(i-1, 2) = -1;
                end
            case (X(i-1, 1) == 0) || (X(i-1,
2) == 1)
                X(i, 1) = 1;

```



```

A3 = rand;
if A3 < R(w, i-sar)
    X(i-1, 2) = 0;
else
    X(i-1, 1) = -1;
end
case (X(i-1, 1) == 1) || (X(i-1,
2) == 0)

    X(i, 1) = 1;
    A3 = rand;
    if A3 < R(w, i-sar)
        X(i-1, 1) = 0;
    else
        X(i-1, 2) = -1;
    end
case (X(i-1, 1) == 0) || (X(i-1,
2) == -1)

    X(i-1, 1) = -1;
    X(i, 1) = 1;
case (X(i-1, 1) == -1) || (X(i-1,
2) == 0)

    X(i-1, 2) = -1;
    X(i, 1) = 1;
case (X(i-1, 1) == 1) || (X(i-1,
2) == 1)

    A3 = rand;
    if A3 < 0.5
        A4 = rand;
        if A4 < R(w, i-sar)
            X(i-1, 1) = 0;
            X(i, 1) = 1;
        else
            A5 = rand;
            if A5 < R(w, i-sar)
                X(i-1, 2) = 0;
                X(i, 1) = 1;
            end
        end
    else
        A4 = rand;
        if A4 < R(w, i-sar)
            X(i-1, 2) = 0;
            X(i, 1) = 1;
        else
            A5 = rand;
            if A5 < R(w, i-sar)
                X(i-1, 1) = 0;
                X(i, 1) = 1;
            end
        end
    end
end
end

```

```

2) == -1)
    case (X(i-1, 1) == 1) || (X(i-1,
        A3 = rand;
        if A3 < R(w, i-sar)
            X(i-1, 1) = 0;
            X(i, 1) = 1;
        end
    case (X(i-1, 1) == -1) || (X(i-1,
2) == 1)
        A3 = rand;
        if A3 < R(w, i-sar)
            X(i-1, 2) = 0;
            X(i, 1) = 1;
        end
    end
end
elseif X(i, 1) == -1
    A1 = rand;
    if A1 < M(w, i-sar)
        switch (X(i-1, 1)) || (X(i-1, 2))
2) == 0)
            case (X(i-1, 1) == 0) || (X(i-1,
                X(i, 1) = 0;
                A3 = rand;
                if A3 < 0.5
                    X(i-1, 1) = -1;
                else
                    X(i-1, 2) = -1;
                end
            case (X(i-1, 1) == 0) || (X(i-1,
2) == 1)
                X(i, 1) = 0;
                A3 = rand;
                if A3 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, 2) = 0;
                else
                    X(i-1, 1) = -1;
                end
            case (X(i-1, 1) == 1) || (X(i-1,
2) == 0)
                X(i, 1) = 0;
                A3 = rand;
                if A3 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, 1) = 0;
                else
                    X(i-1, 2) = -1;
                end
            case (X(i-1, 1) == 0) || (X(i-1,
2) == -1)
                X(i-1, 1) = -1;
                X(i, 1) = 0;

```

```

2) == 0)
    case (X(i-1, 1) == -1) || (X(i-1,
        X(i-1, 2) = -1;
        X(i, 1) = 0;
2) == 1)
    case (X(i-1, 1) == 1) || (X(i-1,
        A3 = rand;
        if A3 < 0.5
            A4 = rand;
            if A4 < R(w, i-sar)
                X(i-1, 1) = 0;
                X(i, 1) = 0;
            else
                A5 = rand;
                if A5 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, 2) = 0;
                    X(i, 1) = 0;
                end
            end
        end
    else
        A4 = rand;
        if A4 < R(w, i-sar)
            X(i-1, 2) = 0;
            X(i, 1) = 0;
        else
            A5 = rand;
            if A5 < R(w, i-sar)
                X(i-1, 1) = 0;
                X(i, 1) = 0;
            end
        end
    end
end
2) == -1)
    case (X(i-1, 1) == 1) || (X(i-1,
        A3 = rand;
        if A3 < R(w, i-sar)
            X(i-1, 1) = 0;
            X(i, 1) = 0;
        end
2) == 1)
    case (X(i-1, 1) == -1) || (X(i-1,
        A3 = rand;
        if A3 < R(w, i-sar)
            X(i-1, 2) = 0;
            X(i, 1) = 0;
        end
    end
end
end
if X(i, sb) == 0
    A1 = rand;

```

```

if A1 < G(w, i-sar)
    switch (X(i-1, sb-1)) || (X(i-1, sb))
        case (X(i-1, sb-1) == 0) || (X(i-
1, sb) == 0)
            X(i, sb) = 1;
            A3 = rand;
            if A3 < 0.5
                X(i-1, sb-1) = -1;
            else
                X(i-1, sb) = -1;
            end
        case (X(i-1, sb-1) == 0) || (X(i-
1, sb) == 1)
            X(i, sb) = 1;
            A3 = rand;
            if A3 < R(w, i-sar)
                X(i-1, sb) = 0;
            else
                X(i-1, sb-1) = -1;
            end
        case (X(i-1, sb-1) == 1) || (X(i-
1, sb) == 0)
            X(i, sb) = 1;
            A3 = rand;
            if A3 < R(w, i-sar)
                X(i-1, sb-1) = 0;
            else
                X(i-1, sb) = -1;
            end
        case (X(i-1, sb-1) == 0) || (X(i-
1, sb) == -1)
            X(i-1, sb-1) = -1;
            X(i, sb) = 1;
        case (X(i-1, sb-1) == -1) ||
(X(i-1, sb) == 0)
            X(i-1, sb) = -1;
            X(i, sb) = 1;
        case (X(i-1, sb-1) == 1) || (X(i-
1, sb) == 1)
            A3 = rand;
            if A3 < 0.5
                A4 = rand;
                if A4 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, sb-1) = 0;
                    X(i, sb) = 1;
                else
                    A5 = rand;
                    if A5 < R(w, i-sar)
                        X(i-1, sb) = 0;
                        X(i, sb) = 1;
                    end
                end
            end

```

```

        end
    else
        A4 = rand;
        if A4 < R(w, i-sar)
            X(i-1, sb) = 0;
            X(i, sb) = 1;
        else
            A5 = rand;
            if A5 < R(w, i-sar)
                X(i-1, sb-1) = 0;
                X(i, sb) = 1;
            end
        end
    end
end
case (X(i-1, sb-1) == 1) || (X(i-
1, sb) == -1)
    A3 = rand;
    if A3 < R(w, i-sar)
        X(i-1, sb-1) = 0;
        X(i, sb) = 1;
    end
case (X(i-1, sb-1) == -1) ||
(X(i-1, sb) == 1)
    A3 = rand;
    if A3 < R(w, i-sar)
        X(i-1, sb) = 0;
        X(i, sb) = 1;
    end
end
end
elseif X(i, sb) == -1
    A1 = rand;
    if A1 < M(w, i-sar)
        switch (X(i-1, sb-1)) || (X(i-1, sb))
            case (X(i-1, sb-1) == 0) || (X(i-
1, sb) == 0)
                X(i, sb) = 0;
                A3 = rand;
                if A3 < 0.5
                    X(i-1, sb-1) = -1;
                else
                    X(i-1, sb) = -1;
                end
            case (X(i-1, sb-1) == 0) || (X(i-
1, sb) == 1)
                X(i, sb) = 0;
                A3 = rand;
                if A3 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, sb) = 0;
                else
                    X(i-1, sb-1) = -1;

```

```

end
1, sb) == 0)
case (X(i-1, sb-1) == 1) || (X(i-
    X(i, sb) = 0;
    A3 = rand;
    if A3 < R(w, i-sar)
        X(i-1, sb-1) = 0;
    else
        X(i-1, sb) = -1;
    end
case (X(i-1, sb-1) == 0) || (X(i-
    X(i-1, sb-1) = -1;
    X(i, sb) = 0;
case (X(i-1, sb-1) == -1) ||
(X(i-1, sb) == 0)
    X(i-1, sb) = -1;
    X(i, sb) = 0;
case (X(i-1, sb-1) == 1) || (X(i-
1, sb) == 1)
    A3 = rand;
    if A3 < 0.5
        A4 = rand;
        if A4 < R(w, i-sar)
            X(i-1, sb-1) = 0;
            X(i, sb) = 0;
        else
            A5 = rand;
            if A5 < R(w, i-sar)
                X(i-1, sb) = 0;
                X(i, sb) = 0;
            end
        end
    end
else
    A4 = rand;
    if A4 < R(w, i-sar)
        X(i-1, sb) = 0;
        X(i, sb) = 0;
    else
        A5 = rand;
        if A5 < R(w, i-sar)
            X(i-1, sb-1) = 0;
            X(i, sb) = 0;
        end
    end
end
end
1, sb) == -1)
case (X(i-1, sb-1) == 1) || (X(i-
    A3 = rand;
    if A3 < R(w, i-sar)
        X(i-1, sb-1) = 0;

```



```

% Position of gap computation
rgap = zeros(saf, sb);
for j = 1:1:sb
    if X(sa, j) == 1
        rgap(sa - sar, j) = 1;
    end
end
if X(sa, 1) == 1
    if X(sa - 1, 1) == 1
        rgap(sa - sar - 1, 1) = 1;
    end
    if X(sa - 1, 2) == 1
        rgap(sa - sar - 1, 2) = 1;
    end
end
if X(sa, sb) == 1
    if X(sa - 1, sb) == 1
        rgap(sa - sar - 1, sb) = 1;
    end
    if X(sa - 1, sb-1) == 1
        rgap(sa - sar - 1, sb - 1) = 1;
    end
end
for j = 2:1:sb-1
    if X(sa, j) == 1
        if X(sa - 1, j) == 1
            rgap(sa - sar - 1, j) = 1;
        end
        if X(sa-1, j-1) == 1
            rgap(sa - sar - 1, j-1) = 1;
        end
        if X(sa-1, j+1) == 1
            rgap(sa - sar - 1, j+1) = 1;
        end
    end
end
for i = sa-1:-1:sar+1
    if rgap(i - sar, 1) == 1
        if X(i-1, 1) == 1
            rgap(i - sar - 1, 1) = 1;
        end
        if X(i-1, 2) == 1
            rgap(i - sar - 1, 2) = 1;
        end
    end
end
for i = sa-1:-1:sar+1
    if rgap(i - sar, sb) == 1
        if X(i-1, sb) == 1
            rgap(i - sar - 1, sb) = 1;
        end
    end
end

```



```

        end
        if X(i-1, sb-1) == 1
            rgap(i - sar - 1, sb-1) = 1;
        end
    end
end
for i = sa-1:-1:sar+1
    for j = 2:1:sb-1
        if rgap(i - sar, j) == 1
            if X(i-1, j) == 1
                rgap(i - sar - 1, j) = 1;
            end
            if X(i-1, j-1) == 1
                rgap(i - sar - 1, j-1) = 1;
            end
            if X(i-1, j+1) == 1
                rgap(i - sar - 1, j+1) = 1;
            end
        end
    end
end
end

```

```

cp = zeros(saf, 1);
for i = 1:1:saf
    for j = 1:1:sb
        if rgap(i, j) == 1
            cp(i, 1) = cp(i, 1) + 1;
        end
    end
end
end

```

```

for i = sa:-1:sar + 1
    if cp(i - sar, 1) ~= 0
        GAPpath(t_step, 1) = i - sar;
    end
end
end

```

```

L = 0; % Logical value for the edge of the CF.
When we reach the edge of the CF, L becomes equal to 1.
i = sa;
while L == 0
    i = i - 1;
    if i <= sar
        L = 1;
        GAP(t_step, 1) = i - sar;
    elseif cp(i - sar, 1) < (sb/2) % We consider
that we have reached the edge of the CF when one of its
lines is less than half empty of V_0
        L = 1;
        GAP(t_step, 1) = i - sar;
    end
end

```

```

end

Lgap(c, 1) = GAP(t_step, 1);
cgv_0 = 0; % Counter of V_0
cgi = 0; % Counter of ions
if Lgap(c, 1) ~= 0
    for i = 1 + sar:1:Lgap(c, 1)
        if X(i, j) == 1
            cgv_0 = cgv_0 + 1;
        elseif X(i, j) == -1
            cgi = cgi + 1;
        end
    end
end
cg = cgv_0 - cgi; % Electric space charge divided
by e

% Solving the Poisson equation to find the local
electric potential and the local electric field
cfv_0 = 0;
cfi = 0;
if Lgap(c, 1) ~= 0
    for i = Lgap(c, 1):1:saf
        if X(i, j) == 1
            cfv_0 = cfv_0 + 1;
        elseif X(i, j) == -1
            cfi = cfi + 1;
        end
    end
else
    for i = 1 + sar:1:saf
        if X(i, j) == 1
            cfv_0 = cfv_0 + 1;
        elseif X(i, j) == -1
            cfi = cfi + 1;
        end
    end
end
cf = cfv_0 - cfi;
CF = -q*N_V_0*(cf/((saf - Lgap(c,
1))*sbf*V_cube)); % Space charge density inside the CF in
C/m^3
CG = -q*N_V_0*(cg/(Lgap(c, 1)*sbf*V_cube)); %
Space charge density outside the CF in C/m^3
if Lgap(c, 1) ~= 0
    for i = (1 + sar):1:(Lgap(c, 1) + sar)
        V(i - sar, w) = -CG*(((i - sar -
0.5)*t_ox/saf)^2)/(2*epsilon) - (V_tri(w, 1)/t_ox + ((CG
- CF)*((Lgap(c, 1)-0.5)*t_ox/saf)^2)/(2*epsilon*t_ox) -
(CG - CF)*((Lgap(c, 1)-0.5)*t_ox/saf)/epsilon -

```

```

CF*t_ox/(2*epsilon))*(i - sar - 0.5)*t_ox/saf + V_tri(w,
1);
        F(i - sar, w) = CG*((i - sar -
0.5)*t_ox/saf)/epsilon + (V_tri(w, 1)/t_ox + ((CG -
CF)*((Lgap(c, 1)-0.5)*t_ox/saf)^2)/(2*epsilon*t_ox) - (CG
- CF)*((Lgap(c, 1)-0.5)*t_ox/saf)/epsilon -
CF*t_ox/(2*epsilon));
        end
        for i = (Lgap(c, 1) + sar + 1):1:sa
            V(i - sar, w) = -CF*((i - sar -
0.5)*(t_ox/saf))^2/(2*epsilon) - (V_tri(w, 1)/t_ox +
((CG - CF)*((Lgap(c, 1)-
0.5)*t_ox/saf)^2)/(2*epsilon*t_ox) -
CF*t_ox/(2*epsilon))*(i - sar - 0.5)*t_ox/saf) +
V_tri(w, 1) + ((CG - CF)*((Lgap(c, 1)-
0.5)*t_ox/saf)^2)/(2*epsilon);
            F(i - sar, w) = CF*((i - sar -
0.5)*(t_ox/saf))/epsilon + V_tri(w, 1)/t_ox + ((CG -
CF)*((Lgap(c, 1)-0.5)*t_ox/saf)^2)/(2*epsilon*t_ox) -
CF*t_ox/(2*epsilon);
            end
        else
            for i = (sar + 1):1:sa
                V(i - sar, w) = -CF*((i - sar -
0.5)*(t_ox/saf))^2/(2*epsilon) + (CF*t_ox/(2*epsilon) -
V_tri(w, 1)/t_ox)*(i - sar - 0.5)*t_ox/saf) + V_tri(w,
1);
                F(i - sar, w) = CF*((i - sar -
0.5)*(t_ox/saf))/epsilon - CF*t_ox/(2*epsilon) + V_tri(w,
1)/t_ox;
            end
        end
    end

    Res(c, 1) = V_tri(2.25*T + 1, 1)/I(2.25*T + 1, 1);

end

% Gap length in nm
for c = 1:1:Ni
    L1 = Lgap(c, 1);
    if (L1>1)
        Lgap_nm(c, 1) = (10^9)*(Lgap(c, 1) -
0.5)*t_ox/saf;
    else
        Lgap_nm(c, 1) = 0;
    end
end
end

```

```

Lgap_tot = 0; % Total length of all the gaps in nm
for l = 1:1:Ni
    Lgap_tot = Lgap_tot + Lgap_nm(l, 1);
end
Lgap_avg = Lgap_tot/Ni; % Average length of gap in nm

clear('Y'); % Clear the name Y
Y = zeros(sa, sb, 3); % Pre-allocate space for the color
array
% Filling the color array
for idxx = 1:sa
    for idxy = 1:sb
        if (X(idxx, idxy) == -1)
            Y(idxx, idxy, 3) = 255;
        end
        if (X(idxx, idxy) == 0)
            Y(idxx, idxy, 1) = 255;
            Y(idxx, idxy, 2) = 255;
            Y(idxx, idxy, 3) = 255;
        end
        if (X(idxx, idxy) == 1)
            Y(idxx, idxy, 1) = 255;
        end
    end
end
end
save('set.mat','X');
imshow(Y, 'InitialMagnification', 1000)
grid on;
axis on;
set(gca, 'xtick', (0.5:1:30));
set(gca, 'ytick', (0.5:1:11)); % Plot the results with a
grid

```

**Μέρη από αρχείο αλγορίθμου για την εξαγωγή σωρευτικών πιθανοτήτων της αντίστασης σε δείγμα αναφοράς (χωρίς νανοσωματίδια) κατά τη διαδικασία RESET**

```

X = importdata('set.mat'); % Obtain the final X array
from the SET procedure

for j = 1:1:sb
    X(sar+1, j) = -1; % We consider that oxygen ions
migrate from the oxygen reservoir to the CF during the
RESET process
end

```

[Παρόμοιες εντολές με το SET.]

```

Em = 2; % Migration barrier in eV
Er = 2; % Recombination activation energy in eV

```

```

Eg = 2.3; % V_O formation energy in eV

[Παρόμοιες εντολές με το SET.]

% Applied triangular voltage pulse

V_tri = zeros(2.5*T, 1);
t_v = 0.1;
for i = 1:1:T+1
    V_tri(i + 1, 1) = V_tri(i, 1) - t_v;
end
for i = T+2:1:2*T
    V_tri(i, 1) = V_tri(i - 1, 1) + t_v;
end
% READ triangular voltage pulse (amplitude = 1 V)
for i = 2*T+1:1:2.25*T+1
    V_tri(i + 1, 1) = V_tri(i, 1) - t_v;
end
for i = 2.25*T+2:1:2.5*T
    V_tri(i, 1) = V_tri(i - 1, 1) + t_v;
end

% Initial values of counters
t_step = 0;
k = 1;

for w = 1:1:2.5*T

    [...]

    % Current computation
    for i = (sar + 1):1:saf
        for j = 1:1:sb
            if X(i, j) == 1
                A8 = rand;
                r(i - sar, j) = (saf - i + sar +
0.5)*t_ox/saf;
                f(i - sar, j) = A8*(saf - i +
sar)/saf;
                if (w == 1)
                    Ro(i - sar, j) = R0*exp(-r(i -
sar, j)/a0 - 2*(0 - 0)/(kB*300));
                else
                    Ro(i - sar, j) = R0*exp(-r(i -
sar, j)/a0 - 2*(0 - V(i - sar, w-1))/(kB*Temp(w-1, 1)));
                end
                Ir = -N_V_O*q*Ro(i - sar, j)*f(i -
sar, j)*2*pi*abs((sb/2 - j + 0.5)); % We take into

```

consideration the total current through integration in cylindrical coordinates

```
I(k, 1) = I(k, 1) + Ir; % Current trap contribution current to total current
```

```
end
```

```
end
```

```
end
```

```
[...]
```

```
end
```

```
[...]
```

**Προσθήκη εντολών σε αρχείο αλγορίθμου για την εξαγωγή σωρευτικών πιθανοτήτων της αντίστασης όταν συμπεριλαμβάνονται και νανοσωματίδια κατά τη SET διαδικασία**

```
% Fitting parameters
```

```
a1 = 1.95341;
```

```
a2 = 0.9631;
```

```
x0 = 1.01874;
```

```
p = 1.19336;
```

```
for i = 1:1:saf
```

```
    dist = (abs((saf/2 - i)))*a; % Distance between line i and the centre of the nanoparticle in nm
```

```
    x = dist*(10^9); % Distance between line i and the centre of the nanoparticle in m
```

```
    mult_fact(i, 1) = a2 - (a2 - a1)/(1 + (x/x0)^p);
```

```
end
```

```
[...]
```

```
for i = (sar+1):1:sa
```

```
    for j = (sbf/2 - 2):1:(sbf/2 + 2)
```

```
        Vtot(i - sar, j, w) = mult_fact(i - sar, 1)*V(i - sar, j, w);
```

```
        Ftot(i - sar, j, w) = mult_fact(i - sar, 1)*F(i - sar, j, w);
```

```
    end
```

```
    for j = 1:1:(sbf/2 - 3)
```

```
        Vtot(i - sar, j, w) = V(i - sar, j, w);
```

```
        Ftot(i - sar, j, w) = F(i - sar, j, w);
```

```
    end
```

```
    for j = (sbf/2 + 3):1:sbf
```

```
        Vtot(i - sar, j, w) = V(i - sar, j, w);
```

```
        Ftot(i - sar, j, w) = F(i - sar, j, w);
```

```
    end
```

```
end
```

Σε όλες τις εντολές που αφορούν τους παράγοντες γέννησης, μετανάστευσης και επανασύνδεσης αγωγίμων φορέων και τα ηλεκτρικά ρεύματα τοποθετούμε τα  $V_{tot}$  και  $F_{tot}$  στη θέση των  $V$  και  $F$  που χρησιμοποιούσαμε αντίστοιχα προηγουμένως. Το `mult_fact` προκύπτει από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με COMSOL Multiphysics. Την ίδια διαδικασία ακολουθήσαμε και κατά τη μοντελοποίηση των RESET φαινομένων σε δείγματα με νανοσωματίδια.

### Μέρος εναλλακτικού κώδικα για την διαδικασία SET

```
Ni = 1;
Res = zeros(Ni, 1);

for c1 = 1:1:Ni

    Nr = 10^5;
    Power = 9;

    sa = 45;
    sb = 1;
    X = zeros(sa, sb);
    F1 = rand(sa, sb) < 0.05;
    for i = 1:1:sa
        for j = 1:1:sb
            X(i, j) = F1(i, j);
        end
    end

    syms x
    t_p = 4;
    T = 40;
    I = zeros(Nr, 1); % Initial value of the electric
current in A
    epsilon = 100;
    e = 1.6021766208*10^-19; % Elementary charge in C
    q = -2; % Electric charge of ions in C
    R0 = 10^12; % Vibration frequency of an electron in a
trap in Hz
    a0 = 0.33*10^(-9); % Attenuation length of the
electron wave function in a trap
    kB = 8.6173324*10^(-5); % Boltzmann constant in eV/K
    t_ox = 10*10^(-9); % Distance between the electrodes
in m
    a = (t_ox)/(sa);
    k_th = 8.3; % Effective thermal conductivity of TiO2
in W.m^-1.K^-1
    phi = t_ox*sb/(2*sa); % Radius of the CF in m
    A_CF = 3.14159*phi^2; % Area of the cylindrical CF
```

```

V = zeros(sa, 1); % Pre-allocation of the local
electric potential in V array
A = 10^-10; % 1 angstrom = 10^-10 m
gamma = 3*a; % Enhancement factor of the electric
field in lowering the migration barrier
gamma_drift = 11*a; % Drift coefficient of oxygen
ions due to an external field
Rtunnel = 10^(14); % Electronic coupling factor
between the electrode and the dielectric layer in Hz
hbar = 6.582119514*10^(-16); %Planck's constant in
eV.sec
c = 299792458; %speed of light in m/s
m0 = 0.510998910*10^6/c^2; %Electron rest mass in
eV/c^2
meff = 0.1*m0; %Electron effective mass
Eu0plus = 1.83; % Trap energy of an empty Vo below
the conduction band of HfOx in eV
Eu0minus = 1.97; % Trap energy of a filled Vo below
the conduction band of HfOx in eV
EFLR = -1.9; % Fermi level of the left/right
electrode with respect to the conduction band of HfOx in
eV
b0 = 3*10^3; % Recombination enhancement factor due
to the presence of excessive oxygen ions
Lp = 10^(-9); % Concentration decaying length of
oxygen ions
t_0 = 10^(-13); % Characteristic vibration frequency
of oxygen ions of HfOx
Ea = 1; % Migration barrier of oxygen ions
f = zeros(sa, 1);
RiL = zeros(sa, Nr);
RoL = zeros(sa, Nr);
R_th = t_ox/(8*k_th*A_CF); % Equivalent thermal
resistance of TiO2 in K.W^-1
G = zeros(sa, 1);
R = zeros(sa, 1);
Gn = zeros(sa, 1);
Rn = zeros(sa, 1);
Raten = zeros(2*sa, 1);
Ratef = zeros(sa, 1);
Ratev = zeros(sa, 1);
Ratesum = zeros(sa, 1);

T0 = 300; % Initial temperature at every point of the
CF

```

### Σταθερές για τα ολοκληρώματα

```
int1 = zeros(sa, Nr);
```



```

int2 = zeros(sa, Nr);
int3 = zeros(sa, Nr);
int4 = zeros(sa, Nr);
C2 = zeros(sa, Nr);
C3 = zeros(sa, Nr);
C4 = zeros(sa, Nr);
C5 = zeros(sa, Nr);
C6 = zeros(sa, Nr);
C0 = zeros(sa, Nr);
C01 = zeros(Nr, 1);
Euplus = zeros(sa, Nr);
Eudot = zeros(sa, Nr);
TLplus = zeros(sa, Nr);
TLdot = zeros(sa, Nr);
Itest = zeros(sa, Nr);

```

### Κύριο μέρος του κώδικα

```

Ptot = 0; % Partition function/t0

nr = 1;
t = 0; % Initial time value
dt = 0.05*10^(-Power);

syms time
V_tri = @(time) 2*(10^(Power))*time*(time<=2*10^-(
Power)) + (-2*(10^(Power))*time + 8)*(time>2*10^-(
Power));
V_el = V_tri(t); % TE potential
t = t + dt; % Advance time

while (t <= 4*10^-(Power))
    Ptot = 0;
    V_el = V_tri(t); % TE potential
    F = V_el/t_ox; % Electric field F(z) in V/m
    Temp = T0 + V_el*I(nr, 1)*R_th; % Absolute
temperature in K
    for i = 1:1:sa
        V(i, 1) = -V_el*(i - 0.5)/sa + V_el; %
Electric potential V(z) in V
        if (X(i, 1) == 0)
            G(i, 1) = (1/t_0)*exp(-(Ea +
q*gamma*F)/(kB*Temp));
            R(i, 1) = 0;
            Ptot = Ptot + G(i, 1);
        elseif (X(i, 1) == 1)
            u = (a/t_0)*exp(-
Ea/(kB*Temp))*sinh(q*gamma_drift*F/(kB*Temp));
            u = abs(u);
            A1 = (i-0.5)*a;

```

```

        if A1 <= u*dt
            U = 1;
        elseif A1 <= u*dt + a
            U = 0.3;
        elseif A1 <= u*dt + 3*a
            U = 0.1;
        else
            U = 0;
        end
        B = b0*(exp(-(u*dt)/Lp))*U;
        R(i, 1) = B*(1/t_0)*exp(-(Ea/(kB*Temp)));
        G(i, 1) = 0;
        Ptot = Ptot + R(i, 1);
    end

    Gn(i, 1) = G(i, 1)/Ptot; % Normalizing
generation rates
    Rn(i, 1) = R(i, 1)/Ptot; % Normalizing
recombination rates
    Raten(i, 1) = Gn(i, 1);
    Raten(i+sa, 1) = Rn(i, 1);
end

n = length(Raten);

while (n > 0)
    nnew = 0;
    for i = 2:n
        % Swap elements in wrong order
        if (Raten(i) < Raten(i - 1))
            val = Raten(i);
            Raten(i) = Raten(i-1);
            Raten(i-1) = val;
            nnew = i;
        end
    end
    n = nnew;
end

for i = 1:1:sa
    Ratef(i, 1) = Raten(i+sa, 1);
    if (G(i, 1) > 0)
        Ratev(i, 1) = 1; % A generation may occur
at the i-point
    elseif (R(i, 1) > 0)
        Ratev(i, 1) = 0; % A recombination may
occur at the i-point
    end
end

Ratesum(1, 1) = Ratef(1, 1);

```

```

for i = 2:1:sa
    Ratesum(i, 1) = Ratesum(i-1, 1) + Ratef(i,
1);
end

Ap = rand;

if (Ap < Ratesum(1, 1))
    Niovi = 1;
end
for i = 2:1:sa
    if (Ap > Ratesum(i-1, 1)) && (Ap < Ratesum(i,
1))
        Niovi = i;
    end
end

if (Ratev(Niovi, 1) == 1) % Generation
    X(Niovi, 1) = 1;
    B1 = rand;
    f(Niovi, 1) = B1*(Niovi-0.5)/sa;
else % Recombination
    X(Niovi, 1) = 0;
    f(Niovi, 1) = 0;
end

B2 = rand;
dt = -log(B2)/Ptot;
if (dt > 0.05*10^-(Power))
    dt = 0.05*10^-(Power);
end

% TAT solver
counter1 = 0;
for i = 1:1:sa
    if (X(i, 1) == 1)
        counter1 = counter1 + 1;
    end
end
if counter1 == 0;
    I(nr, 1) = 0;
end
if counter1 >= 1
    for i = 1:1:sa
        if X(i, 1) == 1
            % RoL
            C01(nr, 1) = V_el;
            C0(i, nr) = V(i, 1);
            Eudot(i, nr) = Eu0minus - C0(i, nr);
            C1 = kB*Temp;
            C2(i, nr) = EFLR - C01(nr, 1);

```

```

                                % Integral FLRout:
                                fun2 = @(x) 1./(1 + exp((C2(i, nr) -
x)/C1));
                                int2(i, nr) = integral(fun2, -inf,
Eudot(i, nr));
                                % Integral TLdot
                                C5(i, nr) = 2*meff*abs(Eu0minus -
C0(i, nr));
                                C6(i, nr) = (1/hbar)*sqrt(C5(i, nr));
                                int4(i, nr) = C6(i, nr)*(i-0.5)*a;
                                TLdot(i, nr) = exp(-2*int4(i, nr));

                                RoL(i, nr) = Rtunnel*Eudot(i,
nr)*int2(i, nr)*TLdot(i, nr);

                                % RiL:
                                Euplus(i, nr) = Eu0plus - C0(i, nr);
                                % Integral FLRin
                                C2(i, nr) = EFLR - C01(nr, 1);
                                fun1 = @(x) 1./(1 + exp((x - C2(i,
nr))/C1));
                                int1(i, nr) = integral(fun1,
Euplus(i, nr), inf);

                                % Integral TLplus
                                xmax = (sa - i + 0.5)*a;
                                C3(i, nr) = 2*meff*abs(Eu0plus -
C0(i, nr));
                                C4(i, nr) = (1/hbar)*sqrt(C3(i, nr));
                                int3(i, nr) = C4(i, nr)*xmax;
                                TLplus(i, nr) = exp(-2*int3(i, nr));

                                RiL(i, nr) = Rtunnel*Euplus(i,
nr)*int1(i, nr)*TLplus(i, nr);

                                % Current in A calculation
                                Itest(i, nr) = -e*(RiL(i, nr)*(1 -
f(i, 1)) - RoL(i, nr)*f(i, 1));
                                I(nr, 1) = I(nr, 1) + abs(Itest(i,
nr));

                                end
                                end
                                if I(nr, 1) < e/dt
                                    I(nr, 1) = 0;
                                end
                                end

                                nr = nr + 1;
                                t = t + dt; % Advance time
                                end

```

```

V_read = 1; % Read voltage in V
I_read = 0; % Electric current at V_read in A
counter1 = 0;
for i = 1:1:sa
    V(i, 1) = -V_read*(i - 0.5)/sa + V_read; %
Electric potential V(z) in V
end

```

### Εύρεση ρεύματος και Ολοκληρώματα

```

for i = 1:1:sa
    if (X(i, 1) == 1)
        counter1 = counter1 + 1;
    end
end
if counter1 == 0;
    I_read = 0;
end
if counter1 >= 1
    for i = 1:1:sa
        if X(i, 1) == 1
            % RoL
            C01(nr, 1) = V_read;
            C0(i, nr) = V(i, 1);
            Eudot(i, nr) = Eu0minus - C0(i, nr);
            C1 = kB*Temp;
            C2(i, nr) = EFLR - C01(nr, 1);

            % Integral FLRout:
            fun2 = @(x) 1./(1 + exp((C2(i, nr) -
x)/C1));
            int2(i, nr) = integral(fun2, -inf,
Eudot(i, nr));

            % Integral TLdot
            C5(i, nr) = 2*meff*abs(Eu0minus - C0(i,
nr));
            C6(i, nr) = (1/hbar)*sqrt(C5(i, nr));
            int4(i, nr) = C6(i, nr)*(i-0.5)*a;
            TLdot(i, nr) = exp(-2*int4(i, nr));

            RoL(i, nr) = Rtunnel*Eudot(i, nr)*int2(i,
nr)*TLdot(i, nr);

            % RiL:
            Euplus(i, nr) = Eu0plus - C0(i, nr);
            % Integral FLRin
            C2(i, nr) = EFLR - C01(nr, 1);

```

```

fun1 = @(x) 1./(1 + exp((x - C2(i,
nr))/C1));
int1(i, nr) = integral(fun1, Euplus(i,
nr), inf);

% Integral TLplus
xmax = (sa - i + 0.5)*a;
C3(i, nr) = 2*meff*abs(Eu0plus - C0(i,
nr));

C4(i, nr) = (1/hbar)*sqrt(C3(i, nr));
int3(i, nr) = C4(i, nr)*xmax;
TLplus(i, nr) = exp(-2*int3(i, nr));

RiL(i, nr) = Rtunnel*Euplus(i,
nr)*int1(i, nr)*TLplus(i, nr);

% Current in A calculation
Itest(i,nr) = -e*(RiL(i, nr)*(1 - f(i,
1)) - RoL(i, nr)*f(i, 1));
I_read = I_read + abs(Itest(i, nr));
end
end
end
if I_read == 0
    I_read = e/(4*10^(-Power));
end
Res(c1, 1) = V_read/I_read;

```

## Συσρευτικές πιθανότητες και απεικόνιση

```

%Cumulative probabilities
Pr = zeros(10000, 1);
for c2 = 1:1:Ni
    z = Res(c2, 1)/(10^6);
    z1 = round(z);
    for c3 = z1:1:10000
        Pr(c3, 1) = Pr(c3, 1) + 1;
    end
end
% Normalizing cumulative probabilities
for c4 = 1:1:10000
    Pr(c4, 1) = 100*Pr(c4, 1)/Ni;
end

clear('Y'); % Clear the name Y
Y = zeros(sa, sb, 3); % Pre-allocate space for the color
array

```

```

% Filling the color array
for idxx = 1:sa
    for idxy = 1:sb
        if (X(idxx, idxy) == -1)
            Y(idxx, idxy, 3) = 255;
        end
        if (X(idxx, idxy) == 0)
            Y(idxx, idxy, 1) = 255;
            Y(idxx, idxy, 2) = 255;
            Y(idxx, idxy, 3) = 255;
        end
        if (X(idxx, idxy) == 1)
            Y(idxx, idxy, 1) = 255;
        end
    end
end

imshow(Y, 'InitialMagnification', 1000)
grid on;
axis on;
set(gca, 'xtick', (1:1:1));
set(gca, 'ytick', (1:1:45)); % Plot the results with a
grid

```