

Studie van de Elektrische Geleidingsmechanismes in  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$   
Selectorcomponenten met Behulp van een Speciaal Ontworpen  
Opstelling voor Cryogene Metingen

Afstudeerscriptie Master of Science in de Fysica en Sterrenkunde  
Academiejaar 2020-2021  
Seppe Van Dyck

Promotor  
Prof. Dr. Christophe Detavernier

Begeleider  
Jonas Keukelier

Onderzoeksgroep CoCooN  
Onderdeel van de Vakgroep Vastestofwetenschappen  
Faculteit Wetenschappen, Universiteit Gent

<b>Nederlandstalige Samenvatting</b>		<b>iii</b>
<b>English Abstract</b>		<b>v</b>
<b>Voorwoord</b>		<b>vii</b>
<b>Gebruikte Afkortingen</b>		<b>ix</b>
<b>1 Introductie</b>		<b>1</b>
1.1 De Opkomst van Nieuwe Geheugentechnologie . . . . .		1
1.1.1 De Limieten van Flash Geheugen . . . . .		1
1.1.2 Phase Change Memory . . . . .		2
1.1.3 3D Crosspoint Memory . . . . .		3
1.2 OTS Selectors . . . . .		5
1.2.1 Stochastisch Rekenen . . . . .		6
1.3 Conductiemechanismes in Amorfe Stoffen . . . . .		6
1.3.1 Elektrodelimiterende Mechanismes . . . . .		6
1.3.2 Bulklimiterende Mechanismes . . . . .		7
<b>2 Experimentele Methodes</b>		<b>9</b>
2.1 Depositietechnieken . . . . .		9
2.1.1 Opdampen . . . . .		9
2.1.2 Magnetronsputteren . . . . .		9
2.2 Structurele Karakterisatie . . . . .		11
2.2.1 Scanning Electron Microscopy . . . . .		11
2.2.2 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy . . . . .		12
2.2.3 Atomic Force Microscopy . . . . .		12
2.2.4 X-Ray Reflectivity . . . . .		13
2.2.5 X-Ray Diffraction . . . . .		14
2.3 Elektrische karakterisatie . . . . .		14
2.3.1 Sample Structuur . . . . .		14
2.3.2 Quasistatische Metingen . . . . .		15
2.3.3 Gepulste Metingen . . . . .		16
2.3.4 Opstelling voor Gekoelde Metingen . . . . .		17
<b>3 Referentiemetingen Voor De Gekoelde Opstelling</b>		<b>21</b>
3.1 Ijsvorming . . . . .		21
3.2 Lekpaden Doorheen het Ijs . . . . .		21
3.2.1 Lekstroom Naar Topelektrodes . . . . .		21
3.2.2 Lekstroom Tussen Lijnelektrodes . . . . .		23
3.3 Schottky Barrière . . . . .		24
3.3.1 Sample Opbouw . . . . .		24
3.3.2 Analyse . . . . .		24
3.4 Conclusies . . . . .		26
<b>4 Structurele Karakterisatie</b>		<b>27</b>
4.1 Samenstelling . . . . .		27
4.2 Thermische Stabiliteit . . . . .		28

---

4.2.1	<i>GeSe<sub>2</sub></i>	28
4.2.2	<i>GeSe</i>	29
4.3	AFM	29
4.3.1	<i>TiN</i> substraat	30
4.3.2	<i>GeSe<sub>2</sub></i>	30
4.3.3	<i>GeSe</i>	31
4.4	Conclusies	31
<b>5</b>	<b>Elektrische Eigenschappen bij Kamertemperatuur</b>	<b>33</b>
5.1	Correcties van de IV Curve	33
5.2	DC First Fire Drempelspanning	35
5.3	Lekstroom van Intacte Componenten	36
5.4	AC drempelspanning	36
5.4.1	First Fire	37
5.4.2	Na First Fire	37
5.5	Lekstroom na First Fire	38
5.6	Conclusies	39
<b>6</b>	<b>Gekoelde Metingen</b>	<b>41</b>
6.1	Analyse van de IV Curves	41
6.1.1	Conductiemechanisme	41
6.1.2	Asymmetrie	43
6.2	Afleiding van de Trapdiepte	46
6.3	Trapdieptes van Intacte Componenten	47
6.4	Trapdieptes na First Fire	49
6.5	Conclusies	50
<b>7</b>	<b>Conclusies en Verder Onderzoek</b>	<b>51</b>
7.1	Opstelling voor Gekoelde Metingen	51
7.2	Onderzoek	51
7.3	Verder Onderzoek	52
<b>A</b>	<b>Capaciteit van de Elektrische Samples</b>	<b>55</b>
A.1	Capaciteit van een Elektrode	55
A.2	Numerieke Simulatie	56
A.3	Gesloten Uitdrukking	56
A.3.1	Negatief Regime	57
A.4	IV Correctie	58
A.5	Verder Onderzoek	58

Flash geheugen wordt op het moment van schrijven beschouwd als een snel alternatief voor trage, zware harde schijven om digitale informatie langdurig op te slaan. Om hogere opslagcapaciteiten te behalen, zijn flasharrays nodig met steeds hogere dichtheden. Als gevolg van deze miniaturisatie zal men in de nabije toekomst tegen de limieten van de flashtechnologie opbotsen. Doordat minder elektronen worden gebruikt om bits te definiëren zal flashgeheugen trager, duurder en minder betrouwbaar worden. Om deze reden is het belangrijk om tijdig een alternatief te vinden dat voor snelle, betrouwbare, goedkope informatieopslag kan dienen met een hoge opslagdichtheid.

Phase change memory (PCM) technologie beantwoordt aan deze vraag. Door haar simpele structuur, een geheugencel heeft slechts twee contactpunten, kan een PCM cel worden geïntegreerd in een 3D structuur met een zeer hoge opslagdensiteit. Om dit mogelijk te maken is er echter een extra component nodig om interferentie tussen aanliggende geheugencellen te voorkomen, een zogenaamde selector. Het belangrijkste aspect aan een goede selector is dat de stroom niet-lineair afhangt van de spanning. Dit kan worden bereikt met een tal van elektronische componenten, maar deze thesis focust op een soort selector die gebruik maakt van een speciale eigenschap die sommige chalcogenides vertonen. Amorfe dunne lagen van deze materialen vertonen gewoonlijk een hoge weerstand, wanneer er echter een hoog genoeg spanning over wordt aangelegd, schakelen ze naar een laag-resistieve toestand. Dit wordt ovonic threshold switching (OTS) genoemd en zorgt voor een zeer niet-lineaire verloop rond deze drempelspanning.

In deze thesis worden twee verschillende chalcogenides onderzocht:  $GeSe$  en  $GeSe_2$ . Met behulp van in-situ XRD wordt aangetoond dat amorfe  $GeSe_2$  lagen thermisch stabiel zijn tot boven  $400^\circ C$ , waardoor een component met dit materiaal compatibel zou zijn met BEOL processen.  $GeSe$  lagen zijn niet thermisch stabiel tot deze temperaturen, maar omdat dit de basis vormt van een aantal gedopeerde varianten, wordt deze toch verder onderzocht. AFM metingen tonen dat de depositie van deze materialen vlot verloopt en met EDX wordt de stoichiometrie van de lagen gecontroleerd. Met deze materialen worden selectorcomponenten gemaakt zodat een elektrische karakterisatie uitgevoerd kan worden.

In een eerste set metingen worden de componenten gekarakteriseerd bij kamertemperatuur. Zowel de lekstroom in hoog-resistieve toestand als het schakelgedrag worden bestudeerd. Wanneer de componenten worden gedeponeerd vertoont  $GeSe_2$  een lagere weerstand dan  $GeSe$ . Nadat de eerste keer wordt geschakeld, wordt de lekstroom in beide gevallen drastisch verhoogd. De drempelspanning bij deze eerste schakelbeurt, de zogenaamde first fire, ligt telkens hoger dan bij de daaropvolgende keren dat de lagen worden geschakeld. Dit doet vermoeden dat er tijdens deze eerste schakelcyclus iets verandert in het conductiemechanisme van de laag.

Voor de tweede set metingen werd een speciale opstelling ontworpen om spanningsmetingen uit te voeren op cryogene temperaturen. Op deze manier kan het conductiemechanisme in de lagen verder onderzocht worden. Zowel in intacte componenten, die nog niet werden geschakeld, als in consequent schakelende componenten wordt het Poole-Frenkel mechanisme geïdentificeerd als dominant mechanisme dat zorgt voor geleiding in de lagen. Dit betekent dat de conductie gebeurt als gevolg van de thermische excitatie van ladingdragers uit traps. De chaotische amorfe structuur van deze lagen zorgt voor verschillende defecten die aan de basis liggen van deze traps. Door de stroom te meten bij verschillende temperaturen kan de gemiddelde diepte van de trapniveaus bekomen worden. De trapdieptes in de intacte  $GeSe$  lagen zijn onafhankelijk van de dikte van de laag. Bij  $GeSe_2$  lagen wordt er echter een sterk verschil opgemerkt tussen de twee diktes die werden onderzocht. Mogelijks is dit een effect van het feit dat het amorfe  $GeSe_2$  veel minder defecten bevat dan het  $GeSe$  waardoor de traps aan de elektrode-interfaces belangrijk worden. Na schakelen worden in de twee composities traps gevonden die dichter bij de conductieband liggen. De diepte van de traps is in beide gevallen ongeveer gelijk. Dit kan er op wijzen dat er tijdens de first fire een verandering gebeurt in de trapverdeling die zorgt voor de geleiding. Mogelijks wordt er een filament gevormd van defecten die zorgen voor de hogere lekstroom en dan ook deelnemen in het schakelproces.





At the time of writing, flash memory is generally seen as a fast alternative to slow, heavy harddrive disks to store digital information. In order to keep up and provide high storage capacity, flash arrays with higher storage densities will be necessary. If this miniaturization continues this will pose problems in the near future as the physical limits of the flash technology are reached. Because denser flash arrays use less electrons to define the state of a bit, these devices will become slower, less reliable and more expensive. It is therefore necessary to timely research new alternatives for cheap, reliable digital storage with a high storage density.

Phase change memory (PCM) is a possible answer to this call. Because of its simple, two terminal structure a PCM cell can be implemented in a 3D array with a very high information density. In order to prevent crosstalk between nodes in such an array, an extra component is necessary: the selector. The most important part about a good selector is a non-linear dependence of the current on the applied voltage. There are a lot of complex electrical components with which one could achieve this behavior, but this thesis focuses on a new type of selector that utilizes a unique property of some chalcogenides. Thin amorphous layers of these materials usually display a high electrical resistance. When a voltage above a certain threshold is applied, however, these layers switch to a low-resistive regime. This phenomenon is called ovonic threshold switching and causes a very non-linear characteristic around this threshold voltage.

In this thesis two chalcogenides are researched,  $GeSe$  and  $GeSe_2$ . Using in-situ XRD the thermal stability of these amorphous materials is investigated. The  $GeSe_2$  layers show thermal stability well above  $400^\circ C$ , meaning that these components would be compatible with BEOL processes. Thin  $GeSe$  layers do not present the same thermal stability, this material will still be examined further as it is the basis of numerous doped variants presented in the literature. The deposition of these layers is characterised with AFM, concluding that there are no problems creating an even surface. With EDX analysis the composition of the deposited layers is monitored and verified. Using these materials, selectorcomponents are created to facilitate further investigation of their electrical characteristics.

The first set of measurements focusses on the behavior at room temperature. The leak current in the high resistive state and threshold voltage are examined. As-deposited  $GeSe_2$  devices display a lower leak current than their  $GeSe$  counterparts. After these devices have switched for the first time, the current in both compositions rises drastically. During this so-called first fire we experience a higher threshold voltage than in the subsequent switches. This implies that the first fire elicits some kind of change in the conduction mechanism that happens in this layer.

During a second set of measurements the devices are measured at different temperatures using a purpose-built setup for cryogenic electrical measurements. This allows for a deeper understanding in the conduction mechanisms that are present in the layers. Both in pristine devices and in devices after a first fire, the Poole-Frenkel mechanism is found to be responsible for the majority of the conduction. This model describes the conduction as a result of the thermal excitation of charge carriers from traps in the material. The chaotic amorphous structure of these chalcogenides creates a lot of defects that can cause the trap states in these materials. Further analysis of the IV measurements allows to extract the mean depth of these traps in the bandgap. Trap depths in  $GeSe$  devices seem to be independent of the thickness of the layer that is used. The  $GeSe_2$  devices, on the other hand, show a big difference in the trap depths between the two thicknesses that are examined. A possible explanation can be found in the lower defect density in the amorphous  $GeSe_2$ , this makes traps at the electrode interfaces more important. After first fire, both materials exhibit the same mean trap depth that is very different from the value in pristine devices. This could mean that during first fire the trap distribution in the layers is changed and a filament of defects is created. These defects are the basis of the higher leak current of the devices and are a key factor in their switching behavior.



Oostende, Zondag 13 Juni 2021

Beste lezer

Met deze tekst sluit ik niet enkel dit academiejaar, maar ook mijn volledige opleiding Fysica en Sterrenkunde af. Ik heb deze opleiding gekozen zonder veel twijfel, ik wist dat dit iets was voor mij. Nu het einde nadert, kan ik terug kijken op deze beslissing en zeggen dat deze keuze de juiste was. Ik heb me altijd afgevraagd hoe dingen nu precies werken en de afgelopen vijf jaar heb ik geleerd dat hier eigenlijk geen eenduidig antwoord op bestaat. Dit weerhoudt ons er echter niet van een intuïtie te vormen voor hoe de realiteit in elkaar zit en deze intuïtie is zowat het belangrijkste wat een wetenschapper kan bezitten.

Deze thesis beschrijft het onderzoek dat ik het voorbije jaar heb uitgevoerd in de CoCooN labo's en in de kelder van S12. Wat er niet uit kan worden opgemaakt is het plezier dat ik heb gehad tijdens dit werk. Ik heb de smaak van het experimenteel onderzoek te pakken en ik kijk er naar uit mijn kennis en vaardigheden hierin nog verder uit te bouwen. De weg die ik nu uit ga, die van de experimentele vastestoffysica, lijkt uitdagend en ik ben zeker dat ik er voldoening uit zal halen.

Om af te sluiten wil ik graag de volgende personen bedanken voor de rol die ze hebben gespeeld tijdens het verloop van deze thesis: Professor Detavernier, voor het bieden van de kansen om mezelf te ontwikkelen als onderzoeker, vóór, tijdens en ook na het verloop van deze thesis. Jonas Keukelier, voor alle hulp doorheen het jaar, om me de kneepjes van het vak aan te leren, voor al het geduld. Davy, Jo, Olivier, Stefaan en alle anderen zonder wie ons onderzoek een stuk moeizamer zou verlopen.

Mijn ouders en broer, die me blijven steunen ook al weten ze niet altijd waar ik precies mee bezig ben. Lotta, voor alle hulp en liefde en in het bijzonder voor het mooie voorblad.

Wat volgt is een resultaat van vele uren experimenteren, schrijven, prutsen en vloeken. Ik wens u alvast veel leesplezier toe.

Vriendelijke groet

Seppe Van Dyck

---

“Specialization is for insects.”

- Robert A. Heinlein

---

*Deze pagina is opzettelijk blanco.*

AC	Alternating Current
AFM	Atomic Force Microscopy
BEOL	Back End Of Line
CG	Control Gate
DC	Direct Current
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
FF	First Fire
FG	Floating Gate
FN	Fowler-Nordheim
GST	$Ge_2Sb_2Te_5$
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor
NDR	Negative Differential Resistance
OTS	Ovonic Threshold Switching
PCM	Phase-Change Memory
PVD	Physical Vapor Deposition
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy
RF	Radio Frequency
SEM	Scanning Electron Microscopy
SMU	Source Measure Unit
SSD	Solid State Drive
STM	Scanning Tunneling Microscopy
XRD	X-Ray Diffraction
XRR	X-Ray Reflectivity



1.1	<i>Structuur van een floating gate transistor en de gemeten drainstroom bij de verschillende toestanden. [4][19]</i>	2
1.2	<i>Typische structuur van een paddenstoelvormig PCM component en de pulsen die worden gebruikt om het te manipuleren.</i>	3
1.3	<i>De vorming van lekpaden via aanliggende bits in 3D crosspoint arrays en het V/2 leesschema dat, in combinatie met selectoren, gebruikt kan worden om lekpaden te voorkomen.[14][21]</i>	4
1.4	<i>Het typische stroom verloop van een OTS selector. [40]</i>	5
1.5	<i>Vermenigvuldigen van twee getallen via een stochastische berekening. [8]</i>	6
1.6	<i>Schematische weergave van de belangrijkste elektrodelimiterende processen. [9]</i>	6
2.1	<i>Schematische voorstelling van een sputtermagnetron. [35]</i>	9
2.2	<i>Kalibratiecurve voor het Ge sputtertarget.</i>	10
2.3	<i>Informatiedieptes voor de verschillende SEM beeldvormingsmodussen. [30]</i>	11
2.4	<i>Schematische voorstelling van de werking van tapping AFM.[11]</i>	13
2.5	<i>Een voorbeeld van een reflectieprofiel. De relevante eigenschappen van het profiel zijn aangeduid met wat ze zeggen over de dunne laag. [32]</i>	13
2.6	<i>Stralengang wanneer de wet van Bragg voldaan is in een kubisch rooster.[17]</i>	14
2.7	<i>Schematische structuur van een component en een sample met verschillende van deze componenten.</i>	15
2.8	<i>Buckling op een gedeponeerde elektrode.</i>	15
2.9	<i>Spanningverloop en timing van DC metingen.</i>	16
2.10	<i>Schema voor het circuit van de opstelling voor AC metingen.</i>	16
2.11	<i>Belangrijke onderdelen van de opstelling voor gekoelde metingen.</i>	19
3.1	<i>De twee samples die werden gebruikt bij de zoektocht naar lekpaden, bedekt onder een laagje ijs.</i>	22
3.2	<i>Evolutie van de gemiddelde stroom doorheen het sample met normale elektrodes, bij verschillende temperaturen.</i>	22
3.3	<i>De gemiddelde stroom doorheen het sample met lijnelektrodes, bij verschillende temperaturen.</i>	23
3.4	<i>Foto en schematische weergave van de Schottkybarrière samples.</i>	24
3.5	<i>IV gedrag van een onderzochte Schottkybarrière bij verschillende temperaturen.</i>	25
3.6	<i>Evolutie van de schijnbare idealiteitsfactor en barrièrehoogte met de temperatuur.</i>	25
3.7	<i>Reguliere en gemodificeerde Richardsonplot met data van één van de onderzochte juncties.</i>	26
4.1	<i>EDX spectrum voor een GeSe en GeSe<sub>2</sub> sample met de relevante pieken aangeduid.</i>	27
4.2	<i>Experimenteel fase-diagram voor Ge-Se materialen. [26]</i>	28
4.3	<i>In- en ex-situ XRD resultaat voor een GeSe<sub>2</sub> sample.</i>	29
4.4	<i>In- en ex-situ XRD resultaat voor een GeSe sample.</i>	29
4.5	<i>AFM opname van het TiN substraat, <math>R_q = 1.12</math> nm.</i>	30
4.6	<i>AFM opname van het GeSe<sub>2</sub> op TiN, <math>R_q = 1.40</math> nm.</i>	30
4.7	<i>AFM opname van het GeSe op TiN, <math>R_q = 1.25</math> nm.</i>	31
5.1	<i>Voorbeeld van een meting op 10 nm GeSe<sub>2</sub> met stappen van 0.05V.</i>	34
5.2	<i>Het effect van de IV-correctie, gedemonstreerd op een meting van 20 nm GeSe<sub>2</sub> bij 20°C.</i>	35
5.3	<i>Verdeling van de waarden voor de DC FF drempelspanning voor de verschillende componenten.</i>	36
5.4	<i>Verdeling van de lekstroom bij 1V bias voor intacte GeSe<sub>2</sub> en GeSe componenten.</i>	37
5.5	<i>Verdeling van de waarden voor de gecorrigeerde AC FF drempelspanning in vergelijking met de DC resultaten.</i>	38
5.6	<i>Verdeling van de waarden voor de gecorrigeerde AC drempelspanning, bij verschillende pulsbreedtes.</i>	38
5.7	<i>Vergelijking tussen de lekstroom voor en na FF voor de geselecteerde componenten.</i>	39



---

6.1	<i>Een set metingen op verschillende temperaturen voor beide composities.</i>	41
6.2	<i>Poole-Frenkel plot voor beide composities.</i>	42
6.3	<i>IV curves voor de twee composities na first fire.</i>	43
6.4	<i>Log-log plot en Frenkel-Poole plot voor een component met 10 nm GeSe<sub>2</sub>.</i>	44
6.5	<i>Asymmetrie, geobserveerd in lagen van beide composities.</i>	45
6.6	<i>Arrheniusplot bij verschillende positieve en negatieve spanningen met fit.</i>	46
6.7	<i>Verloop van de schijbare barrièrehogte in functie van <math>\sqrt{E}</math> voor positieve en negatieve aangelegde spanning.</i>	47
6.8	<i>Gemeten trapdieptes voor de intacte GeSe<sub>2</sub> componenten.</i>	48
6.9	<i>Gemeten trapdieptes voor de intacte GeSe componenten.</i>	48
6.10	<i>Vergelijking van de trapdieptes na first fire met de intact componenten.</i>	49
A.1	<i>Schema voor een lekke condensator.</i>	55
A.2	<i>Twee resultaten van numerieke simulaties. In volgorde worden wegegeven: het spanningsverloop, het stroomverloop en een semilogaritmische IV curve.</i>	56
A.3	<i>Contourplots van de stroom na 0.07s voor twee waarden van <math>C_1</math>. Blauw impliceert een positieve en rood een negatieve stroom.</i>	57
A.4	<i>Relatieve afwijking, geïntroduceerd door de aanname dat op- en ontladstromen bij dezelfde spanning gelijk zijn.</i>	58

Geheugen is een belangrijke component van elke computer, zij het in de vorm van werkgeheugen of opslaggeheugen. Om de lees- en schrijfsnelheden te verbeteren wordt als opslaggeheugen meer en meer flashgeheugen gebruikt. Maar de innovatie in flashgeheugen die hiermee gepaard gaat zal uiteindelijk leiden tot haar ondergang. In deze thesis wordt ingegaan op een component dat een essentiële rol speelt in een mogelijke vervanger van flashgeheugen, de selector. Selectoren die zijn gebaseerd op amorfe chalcogenidelagen vertonen een zeer specifieke stroom-spanning karakteristiek. Twee verschillende  $Ge_xSe_{1-x}$  composities die reeds bekend staan om hun bruikbaarheid als selector worden onderzocht. Op kamertemperatuur worden deze componenten gekarakteriseerd en met een speciaal ontworpen opstelling wordt hun gedrag gemeten bij gekoelde temperaturen. Op deze manier kan het conductiemechanisme in deze materialen onderzocht worden en krijgen we hopelijk meer inzicht in het mechanisme dat aan de basis ligt van het schakelen dat deze materialen vertonen. Voordat de experimenten en resultaten worden voorgesteld, is het toepasselijk om wat verder in te gaan op de reden waarom nieuwe geheugentechnologie nodig is en hoe deze thesis past binnen deze zoektocht.

## 1.1 De Opkomst van Nieuwe Geheugentechnologie

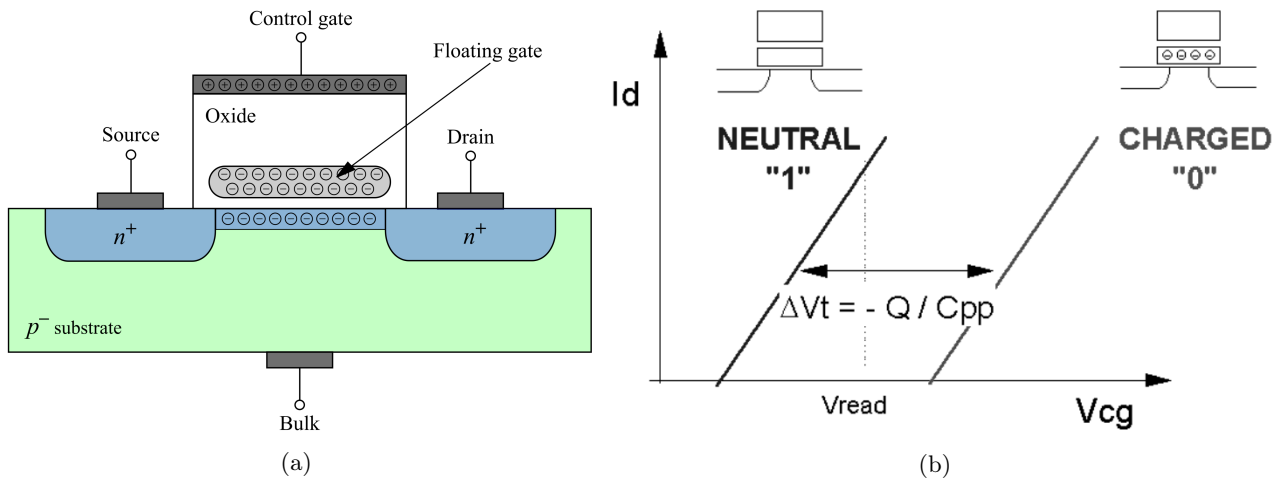
### 1.1.1 De Limieten van Flash Geheugen

Op het moment van schrijven wordt het merendeel van alle digitale informatie opgeslagen op één van twee manieren. De eerste manier van dataopslag is onder de vorm van lokale magnetische orde op een harde schijf of een datatape. De tweede manier is in de vorm van een lokale elektrische lading in een van de miljarden floating-gate transistors op een solid state drive (SSD). Flash geheugen werd geïntroduceerd in 1988 [22] en is de dag van vandaag niet meer weg te denken. Sinds haar introductie is deze technologie mee geëvolueerd met de CMOS technologie, ze ondervond doorheen de jaren dus ook intense miniaturisatie om zo de dichtheid van opgeslagen informatie te vergroten. Net deze miniaturisatie en drang naar hogere opslagdichtheden ligt aan de basis van de onvermijdelijke ondergang van het flash geheugen. Om dit te begrijpen moet er even kort in worden gegaan op de werking van deze revolutionaire technologie.

Flash geheugen maakt gebruik van floating-gate metal-oxide-semiconductor (MOS) transistors, deze werden voor het eerst voorgesteld door Frohman-Bentchkowsky in 1971. [13] Een floating gate (FG) transistor lijkt op een typische MOS transistor, maar met een extra gate bovenop de normale gate, deze structuur is te zien in figuur 1.1a [4]. De bovenste gate, de control gate (CG) genoemd, kan elektrisch benaderd worden zoals bij een gewone MOS transistor. De andere gate, de zogenaamde floating gate, kan niet elektrisch worden benaderd maar doet dienst als kwantumput. In deze laag worden elektronen opgeslagen, dit bepaalt de toestand van de bit. De floating gate is van het substraat gescheiden door een dunne isolerende laag, het tunnel oxide. Tussen de floating gate en de control gate bevindt zich een dikker diëlektricum, om de tunnelstroom daar te beperken.

Wanneer er geen extra elektronen in de floating gate zijn opgeslagen, gedraagt de FG transistor zich als een normale enhancement MOS transistor, dit is de 1-toestand. Om de bit in de 0-toestand te brengen worden elektronen naar de FG gebracht. Door een spanning aan te leggen op de control gate en de drain, zal er een stroom van source naar drain vloeien. Het aangelegd elektrisch veld geeft sommige elektronen genoeg energie om over de barrière van het tunnel oxide heen te gaan. Deze elektronen raken opgesloten in de floating gate, dit worden ‘channel hot electrons’ genoemd. Om de bit van een 0 naar een 1-toestand te brengen wordt de gate op een lagere potentiaal gebracht dan de source en drain, hierdoor wordt het voor de elektronen mogelijk om te tunnelen doorheen het tunnel-oxide.

Het uitlezen van de bit gebeurt door de drainstroom te bekijken bij een vaste aangelegde gatespanning. In de 0-toestand zal de gemeten stroom een stuk lager liggen dan in de 1-toestand. De elektronen die zijn opgesloten in de floating gate, zorgen namelijk voor een extra ingebouwde potentiaal. Daarom moet er een hogere spanning



Figuur 1.1: *Structuur van een floating gate transistor en de gemeten drainstroom bij de verschillende toestanden.* [4][19]

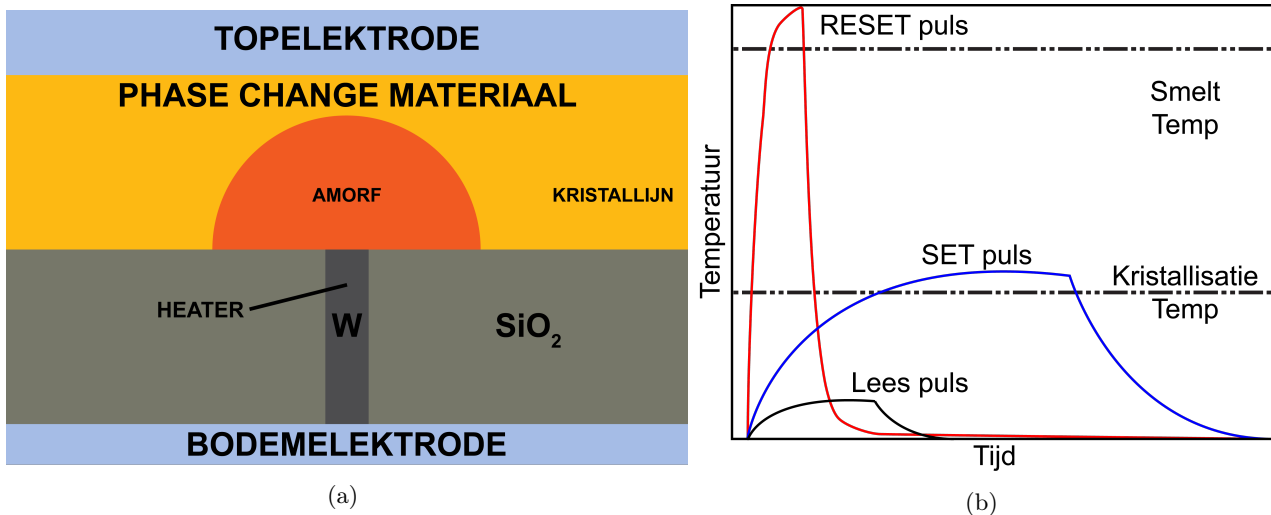
worden aangelegd voordat het geleidend kanaal zich vormt tussen source en drain. Het verschil in drainstroom ( $I_d$ ) bij dezelfde aangelegde gatespanning ( $V_{cg}$ ) wordt gedemonstreerd in figuur 1.1b.

Om een hogere opslagdensiteit te bekomen, worden steeds kleinere FG transistors gemaakt. Zoals bij gewone transistors ook het geval is, botst men uiteindelijk tegen problemen op die te maken hebben met één-elektron effecten. In het geval van flash geheugen, betekent dit dat er een kleiner aantal elektronen gevangen worden in de floating gate om een 0-toestand te definiëren, de zogenaamde elektronen per bit. Het aantal elektronen per bit wordt nog sterker gereduceerd doordat in moderne componenten tot wel drie bits kunnen worden opgeslagen per transistor. Dit kan worden gerealiseerd door het aantal elektronen dat wordt opgeslagen te controleren zodat er  $2^3 = 8$  discrete niveaus ontstaan die de drie bits coderen. Het gebruiken van steeds minder elektronen om een bit te definiëren heeft negatieve gevolgen voor zowel de betrouwbaarheid als de houdbaarheid van de geschreven data. [25] Om te compenseren voor deze slechtere betrouwbaarheid zijn dan weer langere schrijftijden nodig. Het hanteren van de transistors waar meerdere bits op worden opgeslagen zorgt ook voor langere wachttijden bij het gebruik van de componenten. Dit allemaal terwijl deze miniaturisering er voor zorgt dat de prijs van het geheugen stijgt. [16] Dit zorgt er voor dat SSDs een hogere capaciteit kunnen krijgen, maar daar staan hogere prijzen en lagere snelheden tegenover. Om een hogere opslagdensiteit te bekomen van snel betrouwbaar geheugen, moet dus gezocht worden naar een alternatief.

### 1.1.2 Phase Change Memory

Momenteel worden er verschillende mogelijk alternatieven voor flash geheugen onderzocht. Typisch hebben deze volgende generatie geheugencomponenten slechts twee elektrodes en wordt de toestand bepaald door de weerstand van het component. Deze simpele structuur kan zorgen voor een robuuste implementatie met hoge dichtheden en vergemakkelijkt miniaturisatie. Een mogelijke kandidaat die reeds haar potentieel heeft bewezen en die relevant is in de context van deze thesis is phase change memory (PCM). Zoals de naam reeds doet vermoeden wordt in PCM een bit geprogrammeerd door de toestandsfase van het phase change materiaal te veranderen. Verschillende chalcogenides zoals  $Ge_2Sb_2Te_5$  (GST) vertonen een groot verschil in elektrische weerstand tussen de amorfe en kristallijne toestand. Een component bestaat gewoonlijk uit een dunne laag van dit materiaal tussen twee elektrodes, deze structuur is weergegeven in figuur 1.2a.

Het uitlezen van een PCM bit is zeer gelijkaardig aan het uitlezen van een FG bit, er wordt een spanning aangelegd en de stroom wordt gemeten. Op deze manier wordt de weerstand berekend en daarmee de toestand van de bit. Om te schrijven naar het component is een manier nodig om de dunne laag van amorfe naar kristallijne toestand te brengen en vice versa. Door een stroom doorheen het component te sturen, wordt de actieve laag verhit, zo zal een amorfe laag uitkristalliseren, dit wordt de SET puls genoemd. Een nog hogere stroompuls, de RESET puls, kan worden gebruikt om een deel van de laag te doen smelten. Door de stroom plots weg te halen, koelt de laag abrupt af en stolt ze terug in amorfe toestand. Het typische verloop van deze pulsen is te zien in figuur 1.2b. Om deze thermische processen gecontroleerd te laten verlopen, bestaat de bodemelektrode uit een wolfram pilaar, zo wordt de verhitting gefocust op een beperkte regio. Het deel van de laag dat deelneemt aan de faseveranderingen breidt zich uit vanuit deze regio, waardoor de structuur er uit ziet als een paddenstoel.



Figuur 1.2: *Typische structuur van een paddenstoelvormig PCM component en de pulsen die worden gebruikt om het te manipuleren.*

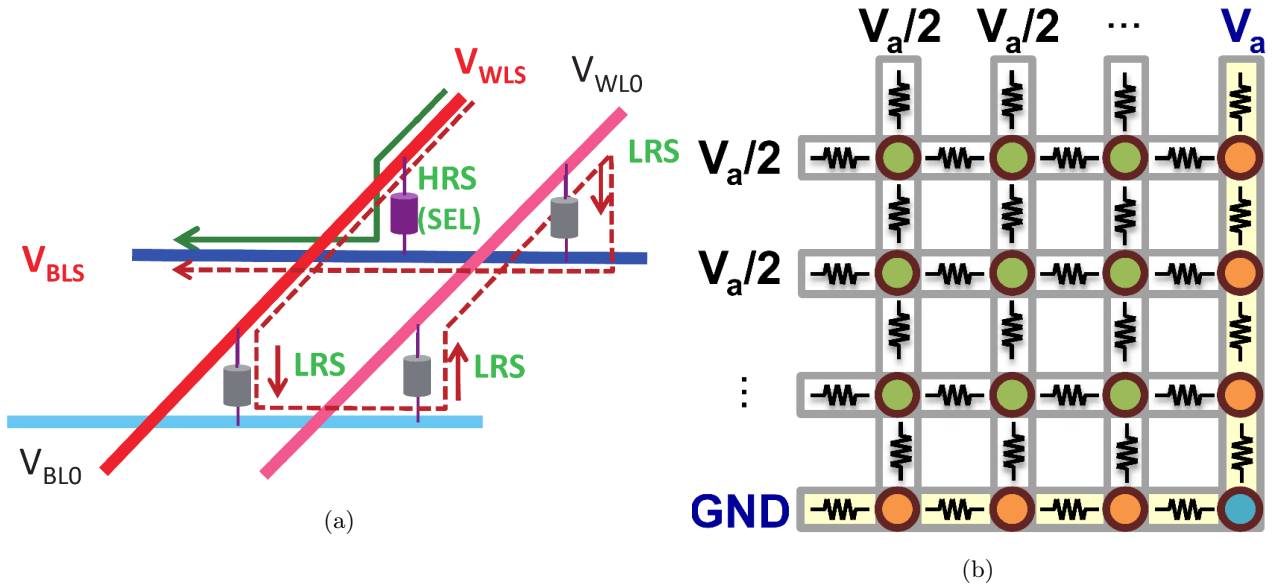
PCM technologie biedt verschillende voordelen ten opzichte van flashgeheugen. Door hun simpele structuur laten PCM componenten integratie toe in 3D arrays met een zeer grote opslagdichtheid. Geheugenmodules met phase change materialen zijn sneller dan flash geheugen, maar toch niet vluchtig. Om deze reden opent het de deur om nieuwe computerarchitecturen te hanteren. [12] In plaats van de data die een CPU nodig heeft te laden in het snelle, maar vluchtige werkgeheugen kunnen berekeningen ‘in-memory’ gebeuren. Naast deze implementatie in klassieke computers is er ook de mogelijkheid om PCM te gebruiken in andere hardware voorbij de klassieke Von Neumann structuur. Zo laat dit type geheugen het bijvoorbeeld toe om hardwarematige neurale netwerken te maken die een fractie verbruiken van de energie die een softwarematig neurale netwerk verbruikt [6].

### 1.1.3 3D Crosspoint Memory

PCM geheugencellen kunnen worden georganiseerd in een 3D structuur, er wordt gesproken van een 3D crosspoint array. Toch is het bij nader inzien niet vanzelfsprekend om dit te implementeren. In een 3D array worden de geheugencellen geplaatst tussen elektroden die loodrecht op elkaar staan. In de ene richting spreken we over de bitline, de andere wordt de wordline genoemd. Om een bepaalde cel te adresseren, worden via een demultiplexer de word- en bitline gekozen die kruisen op de cel in kwestie. Om te lezen of te schrijven naar de cel, wordt er een spanning aangelegd, maar de lopende stroom zal niet enkel afhankelijk zijn van het geselecteerde component. Dit kan worden ingezien door te kijken naar figuur 1.3a, ze toont schematisch een deel van de array. Men ziet dat er niet enkel stroom zal lopen doorheen de geselecteerde bit, de omliggende bits zullen de stroom ook beïnvloeden.

Een eerste aanpak om hier mee om te gaan wordt besproken door Vontobel et al. in referentie [38]. Indien geen extra voorzorgen worden genomen om de lekpaden te voorkomen of te controleren kan de 3D structuur nog steeds gebruikt worden, wanneer 3 metingen worden gedaan per bit die wordt gelezen. Om een bit uit te lezen wordt dan eerst de weerstand gemeten die wordt ondervonden wanneer de geselecteerde bit wordt doorgemeten. Daarna wordt de bit in een 1-toestand gebracht en wordt ze nogmaals uitgemeten. Dit wordt herhaald voor de 0-toestand. De originele meting wordt vergeleken met deze twee metingen, op basis hiervan wordt bepaald wat de toestand was van de bit. Na dit alles moet deze waarde opnieuw geschreven worden naar de bit. Dit is een zeer tijdsintensieve methode en ze laat geen mogelijkheid over om de geschreven toestand te verifiëren. Daar komt nog bij dat indien het geheugenarray te groot is, er een kans is dat de lekpaden voor zoveel interferentie zorgen dat er geen verschil meer meetbaar is tussen de 1- en 0-toestand. Een tweede manier die wordt voorgesteld is het schrijven te beperken tot ‘gebalanceerde’ patronen, waar de effecten van lekpaden minimaal zijn. Maar het spreekt voor zich dat dit zorgt voor een drastische beperking in het aantal bits dat kan worden opgeslagen en een langere schrijfprocedure.

Een tweede aanpak vergt geen ingewikkelde schrijfprocedures. In plaats van een bit te laten bestaan uit enkel het PCM element, wordt er een extra selectorlaag, aan toegevoegd. Een selector beschikt over een sterk niet-lineaire stroomkarakteristiek en zorgt er in het ideale geval voor dat er enkel een stroom kan lopen doorheen de geselecteerde bit. Meer realistisch zorgt het niet-lineaire verloop van deze componenten er voor dat de

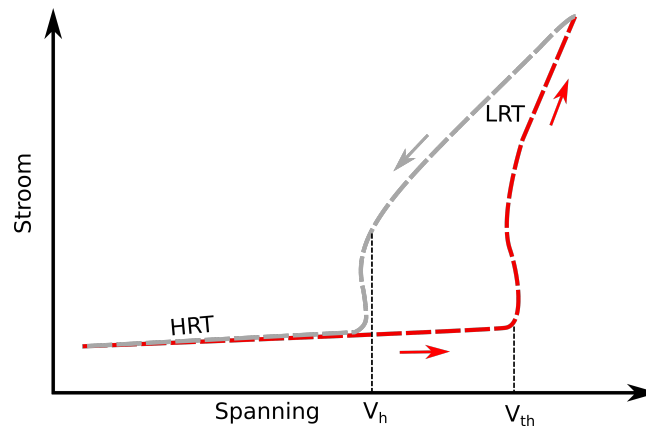


Figuur 1.3: De vorming van lekpaden via aanliggende bits in 3D crosspoint arrays en het  $V/2$  leesschema dat, in combinatie met selectoren, gebruikt kan worden om lekpaden te voorkomen.[14][21]

geselecteerde bit zorgt voor het merendeel van de gemeten stroom. De stroom doorheen lekpaden wordt sterk verkleind en heeft geen invloed meer op het uitmeten van de bit. Hoe niet-lineair de selector is, heeft een invloed op de maximale dimensies en dichtheid van de 3D structuur. Via speciale leesschema's kan het effect van de niet-ideale selector echter beperkt worden, dit wordt in meer detail besproken in referentie [21]. Een populair schema wordt weergegeven in figuur 1.3b. In dit zogenaamde  $V/2$ -schema wordt enkel de bitline van de bit die wordt uitgelezen op nulpotentiaal gebracht. Alle andere bit- en wordlines worden op de helft van de potentiaal gehouden die wordt aangebracht op de wordline in kwestie. Hierdoor zijn alle andere bits op de geselecteerde bit- en wordline slecht half geselecteerd, wat de stroom door de lekpaden sterk vermindert.

In de literatuur worden tal van kandidaten voor deze selectoren besproken, van  $Si$  transistoren tot diodes van exotische materialen. [5] Binnen deze thesis wordt gefocust op selectoren die gebruik maken van ovonic threshold switching (OTS), een elektrisch fenomeen dat nog niet goed begrepen wordt, maar wel zorgt voor een hoogst niet-lineair verband tussen spanning en stroom.

## 1.2 OTS Selectors



Figuur 1.4: Het typische stroom verloop van een OTS selector. [40]

Ovonic threshold switching werd voor het eerst ontdekt in amorfe chalcogenidelagen door Stanford R. Ovshinsky in 1968.[27] Deze lagen vertonen een lage, niet-lineaire stroom totdat een bepaalde spanning, de zogenaamde threshold- of drempelspanning wordt bereikt. Wanneer deze spanning wordt aangelegd, schakelt de laag in een zeer korte tijd naar een andere geleidingstoestand, de laag-resistieve toestand. In deze toestand is de weerstand van de laag meestal meerdere grootteordes lager dan in de hoog-resistieve toestand. Wat bijzonder is aan dit reversibele schakelfenomeen is dat de laag zich gedurende het hele proces in de amorfe toestand bevindt. De geschakelde cel bevindt zich in de laag-resistieve toestand totdat de spanning valt onder de hold spanning, waarna ze terugschakelt naar de hoog-resistieve toestand. Dit typische gedrag is te zien in figuur 1.4. Het lezen en schrijven in 3D arrays gebeurt via korte pulsen, daarom worden bij het onderzoek van deze selectoren vooral driehoekige pulsen gebruikt.

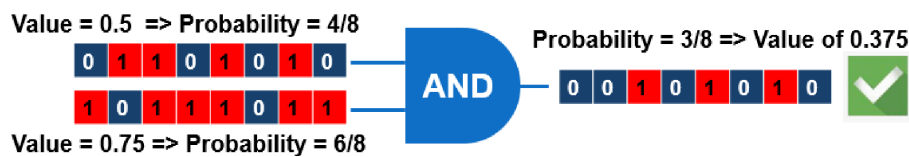
Doorheen de jaren zijn er verschillende theorieën geweest over de aard van het mechanisme [40]. Door de snelheid van het schakelproces, wordt er algemeen aanvaardt dat het een puur elektronisch fenomeen is. Verscheidene ab-initio modellering bevestigen dit en leveren meer inzicht in de processen die de switch teweegbrengen. [10][29] De verschillende defecten die aanwezig zijn in de chaotische amorfe netwerken spelen blijkbaar een cruciale rol. Deze defecten kunnen zorgen voor trap states in de mobility gap van de amorfe laag, deze dragen bij tot de geleiding doorheen de laag. Door het aanleggen van een kritisch elektrisch veld, raken deze gelokaliseerde defectniveaus gedelokaliseerd waardoor de laag geleidend wordt. Er zijn experimentele aanwijzingen dat de stroomgeleiding doorheen de amorfe laag via een filament verloopt. De geleiding zou dus kunnen worden verklaard door een filament van defecten die onder een elektrisch veld gedelokaliseerd raken en zorgen voor de verhoogde conductie.

De eerste keer dat een OTS selector wordt geschakeld, wordt een hogere drempelspanning ondervonden. Bij alle daaropvolgende schakelingen, is de drempelspanning praktisch constant. Sommige devices vertonen wel een kleine drift van deze drempelspanning na uitvoerige uithoudingstesten. De hogere drempelspanning bij deze zogenaamde ‘first fire’ betekent dat de lagen een soort vormende fase moeten doorgaan voordat schakelen kan worden geobserveerd. De drempelspanning is over het algemeen niet onafhankelijk van het spanningsverloop waarmee het device benaderd wordt. Chai et al. tonen in referentie [7] aan dat de tijd tussen het aanleggen van een spanning en het schakelen van de laag afhankelijk is van de spanning die wordt aangelegd. Deze tijd voldoet aan de Weibull distributie en dit levert meer inzicht in de parameters die belangrijk zijn bij het schakelen van de laag. Door de spanning te verhogen, wordt de tijd waarbinnen de laag met 99.7% zekerheid is geschakeld exponentieel korter. Dit werkt natuurlijk ook in de andere richting, een laag kan volgens dit model ook geschakeld worden bij een lagere spanning, door langer te wachten. Dit werd geverifieerd met symmetrische driehoekige pulsen van verschillende lengtes in de ordes van  $1 \mu\text{m}$  tot  $1 \text{ms}$ .

Deze resultaten worden tegengesproken door recenter onderzoek door Kabuyanagi et al. waarbij veel kortere pulsen worden gebruikt op een andere compositie chalcogenides. [20] In dit onderzoek werden asymmetrische pulsen gebruikt om het effect van de stijgende en dalende zijde van een driehoekige puls afzonderlijk te onderzoeken. Er werd geconcludeerd dat de duur van de stijgende kant van de puls geen invloed heeft op de gemeten drempelspanning. Bij langere dalende kanten wordt er echter een stijging gezien in de gemeten drempelspanning, wat niet overeen komt met de resultaten van Chai et al. Een belangrijk verschil tussen deze twee onderzoeken is de lengte van de aangelegde pulsen. Bij het werk van Kabuyanagi et al. worden pulsen in de orde van  $20 \text{ns}$  tot  $2 \mu\text{s}$  gebruikt, dit vertoont praktisch geen overlap met het gebied van pulsen dat werd gebruikt door Chai et al.

### 1.2.1 Stochastisch Rekenen

De unieke stochastische eigenschappen van het OTS mechanisme en de non-lineariteit van de selectoren, maken ze interessant voor meer dan alleen de implementatie in 3D crosspoint geheugen. Een interessante toepassing van chalcogenide OTS selectoren wordt voorgesteld door Chai et al. in referentie [8]. *GeSe* selectorcomponenten worden gebruikt om ongecorreleerde random bitstromen te genereren. Zulke stromen kunnen worden gebruikt in stochastische rekenprocessen. Dit laat bijvoorbeeld toe om getallen te vermenigvuldigen met een enkele AND gate. Dit proces is te zien figuur 1.5. De twee getallen die moeten worden vermenigvuldigd, worden vertaald naar stochastische bitstromen met een verwachtingswaarde gelijk aan de getallen. Deze stromen worden gevoed aan de AND gate, de resulterende bitstroom zal als verwachtingswaarde het product van de twee originele getallen hebben. Hoe meer bits er worden gebruikt voor de stromen, hoe preciezer de berekening. Bitstromen worden gegenereerd door een blokvolgsignaal aan te leggen met een vaste periode, aan het einde van elke blok wordt gemeten of de selector geschakeld is. Er wordt gebruik gemaakt van de cumulatieve distributie voor de schakelprobabiliteit voor de lengte van de aangelegde blokvolg. Zo kan voor elke initiële waarde een maximum spanning worden bepaald voor het bloksignaal, zodat de verwachtingswaarde van het gegenereerde signaal gemanipuleerd kan worden.



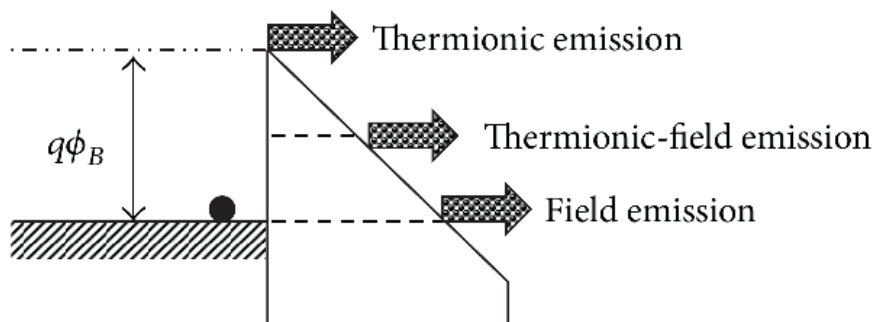
Figuur 1.5: Vermenigvuldigen van twee getallen via een stochastische berekening. [8]

## 1.3 Conductiemechanismes in Amorfe Stoffen

Een belangrijk onderdeel van het onderzoek gaat over het geleidingsmechanisme in de componenten die worden onderzocht. Kristallijn gedragen de onderzochte stoffen zich als halfgeleiders. In amorfe zijn ze elektrisch sterk verschillend van kristallijne stoffen, over een echte bandgap kan bijvoorbeeld niet meer worden gesproken. Dit neemt niet weg dat deze stoffen meestal wel een verboden zone hebben met een zeer lage density of states. In het verder verloop van de thesis is dit wat wordt bedoeld wanneer de bandgap van een amorfe laag wordt vernoemd. Conductie doorheen de onderzochte amorfe lagen gebeurt zelden op Ohmse wijze. Om deze reden kan men er van uit gaan dat dezelfde processen belangrijk zullen zijn als die in isolerende films. Wanneer een amorfe laag wordt gedeponereerd tussen twee elektronen kan er een onderscheid worden gemaakt tussen conductie die wordt gelimiteerd door processen die plaatsvinden aan de elektrode en conductie die wordt bepaald door processen in de bulk van de laag. [9]

### 1.3.1 Elektrodelerenderende Mechanismes

Aan de interface tussen een elektrode en een isolator is er gebruikelijk sprake van een hoge barrière die elektronen of gaten moeten overkomen voordat geleiding kan plaatsvinden. Deze zogenaamde Schottkybarrière is een gevolg van de positie van het Fermi-niveau in de bandgap van de isolator en is ook typisch voor het contact tussen een halfgeleider en een metaal. De hoogte van de barrière hangt af van de werkfunctie van het metaal en de vacuümenergie van de isolator. De breedte van de barrière is in eerste instantie afhankelijk van de lading die



Figuur 1.6: Schematische weergave van de belangrijkste elektrodelerenderende processen. [9]

zich kan opstapelen aan de interface. Bij gedopeerde halfgeleiders zal een hoge dopering er toe leiden dat de Schottkybarrière zeer dun wordt.

### Thermionische Emissie

De eerste voor de hand liggende methode waarop elektronen de barrière kunnen passeren is doordat ze genoeg thermische energie hebben om over de barrière heen te gaan. Dit proces wordt thermionische emissie of Schottky emissie genoemd. Het spreekt voor zich dat dit proces temperatuursafhankelijk is, bij hogere temperaturen zal er een hogere stroom gemeten worden. Door het aanleggen van een spanning wordt de effectieve barrière die een ladingdrager ondervindt verlaagd, de stroom is hier dus ook van afhankelijk. Thermionische emissie wordt beschreven door de volgende vergelijking:

$$J = A^*T^2 \times \exp \frac{-q\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}{kT} \quad (1.1)$$

Hier worden de stroomdichtheid  $J$  en het aangelegde elektrische veld  $E$  gebruikt in plaats van stroom en spanning, omdat dit gebruikelijk is wanneer conductiemechanismes worden besproken. De stroom is duidelijk sterk afhankelijk van de temperatuur, de factor  $A^*$  is de Richardsonconstante en  $\phi_B$  is de hoogte van de Schottkybarrière. De exponent representeert een thermisch geactiveerd proces met een activeringsenergie die afhangt van het elektrisch veld. Dit is uiteraard de effectieve barrièrehoogte als gevolg van de aangelegde spanning.

### Fowler-Nordheim Tunneling

Elektronen en gaten zijn uiteraard kwantummechanische (quasi-)deeltjes en kunnen dus tunnelen doorheen barrières. Een aangelegd elektrisch veld zal de vorm van de barrière sterk vervormen. Door de vervorming kan het voor een elektron mogelijk worden om doorheen een stukje van de barrière te tunnelen naar de conductieband van de isolator. Dit wordt Fowler-Nordheim (FN) tunnelen of veldemissie genoemd en wordt vooral geobserveerd bij hoge elektrische velden. Omdat een elektron altijd kan tunnelen is dit proces in principe temperatuursafhankelijk. De uitdrukking van de stroomdichtheid wordt hieronder gegeven en beschrijft een stroom die tunnelt doorheen een driehoekige barrière, aangezien dit de vorm is van de barrière bij een hoog elektrisch veld, dit is te zien in figuur 1.6.

$$J = \frac{qE^2}{8\pi hq\phi_B} \times \exp \frac{-8\pi(2qm_T^*)^{1/2}}{3hE} \phi_B^{3/2} \quad (1.2)$$

Hier wordt een nieuwe parameter geïntroduceerd,  $m_T^*$  is de effectieve elektronmassa voor het tunnelproces.

Dit zijn de twee meest belangrijkste processen die een effect kunnen hebben bij dit onderzoek. Er kan opgemerkt worden dat deze processen elkaar niet uitsluiten. Bij middelgrote elektrische velden, wordt er gesproken van thermionische veldemissie, dit is een overgangverschijnsel waarbij beide mechanismen actief zijn.

## 1.3.2 Bulklimiterende Mechanismes

Wanneer de injectie van ladingdragers aan de elektrode vlot verloopt, zal de stroom in een isolator gecontroleerd worden door processen die zich in de bulk van de stof afspelen. De belangrijkste van deze processen zijn gebaseerd op de interactie van de ladingdragers met defecten in de bandgap.

### Ohmse geleiding

Indien er geen andere geleidingsmechanismes optreden, is het mogelijk dat geleiding gebeurt via de conductie- en valentieband. Dit is volstrekt analoog aan hoe dit gebeurt bij halfgeleiders, de ligging van het Fermi-niveau zal beslissen hoeveel elektronen en gaten er aanwezig zijn en de stroom is recht evenredig aan de spanning:

$$J = \sigma E \quad (1.3)$$

### Hopping

Hoppingconductie beschrijft hoe ladingdragers die vastzitten in een trap, kunnen bijdragen aan de stroom door te tunnelen naar aanliggende traps. De kans dat dit gebeurt is afhankelijk van de temperatuur en van de barrière die de trap oplegt. Voor elektronen bijvoorbeeld is dit de afstand tussen het trapniveau en de conductieband. Het aanleggen van een spanning over de laag zal er voor zorgen dat de effectieve barrière die het elektron



ondervindt vermindert. Een andere zeer belangrijke parameter die de stroom beïnvloedt is de gemiddelde afstand tussen de traps  $a$ . De stroomdichtheid wordt gegeven door:

$$J = qanv \times \exp\left(\frac{qaE}{kT} - \frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.4)$$

Hierin herkennen we weer een thermisch geactiveerd proces dat de een daling van de activeringsenergie ondervindt bij een stijgend elektrisch veld.

### Poole-Frenkel Geleiding

In plaats van te tunnelen naar de aanliggende traps, kan een elektron dat genoeg thermische energie heeft de potentiaal waarin ze is opgesloten overkomen en in de conductieband terechtkomen. Op deze manier kunnen deze gevangen ladingdragers bijdragen tot de gemeten stroom. Dit proces ligt aan de basis van Poole-Frenkelgeleiding. Het aanleggen van een elektrisch veld zorgt opnieuw voor het verlagen van de barrière die de ladingsdragers ondervinden. Eens in de conductieband kan het elektron zich vrij bewegen volgens het elektrisch veld, ook is het mogelijk dat het terug wordt gevangen door een andere trap. Het verloop van de stroom, indien dit mechanisme domineert, is gegeven door:

$$J = q\mu N_C E \times \exp\left(\frac{-q(\psi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon_r\epsilon_0})}{kT}\right) \quad (1.5)$$

Waar  $\psi_T$  de diepte is van de trap ten opzichte van de conductieband.

### Ielmini Model voor Chalcogenides

Deze discussie zou niet compleet zijn zonder vermelding van het model dat Ielmini en Zhang voorstellen in referentie [18]. Aangezien amorfe chalcogenidelagen veel defecten en dus traps bevatten, wordt het Poole-Frenkel model uitgebreid om een dichtere distributie van traps toe te laten. Het Poole-Frenkel model gaat er namelijk van uit dat traps ver genoeg van elkaar verspreid zijn zodat ze elkaar niet beïnvloeden. Ielmini en Zhang tonen aan dat wanneer traps dicht genoeg bij elkaar zijn, de barrièrereductie als gevolg van het elektrisch veld een stuk lager is en niet meer verloopt volgens  $\sqrt{E}$ . Uiteindelijk wordt het volgend verloop voorgesteld voor de conductie in lagen die OTS vertonen zolang onder de drempelspanning wordt gebleven:

$$J = 2qN_T \frac{\Delta z}{\tau_0} \times \exp\left(\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right) \sinh\left(\frac{qE\Delta z}{2kT}\right) \quad (1.6)$$

Met  $\Delta z$  de gemiddelde afstand tussen aanliggende traps. Hier wordt niet meer gesproken over een vaste trapdiepte, maar over een gemiddelde trapdichtheid omdat de trapdistributie niet geweten is. In hun werk wordt ook een model voorgesteld dat het schakelmechanisme zelf tracht uit te leggen. Een interessant aspect van dit model is dat het op het moment van schakelen een negatieve differentiële weerstand voorspelt. Ook voorspelt het dat er door de verdeling van ladingdragers in de traps, wanneer er wordt geschakeld, er geen constant elektrisch veld is doorheen de laag.

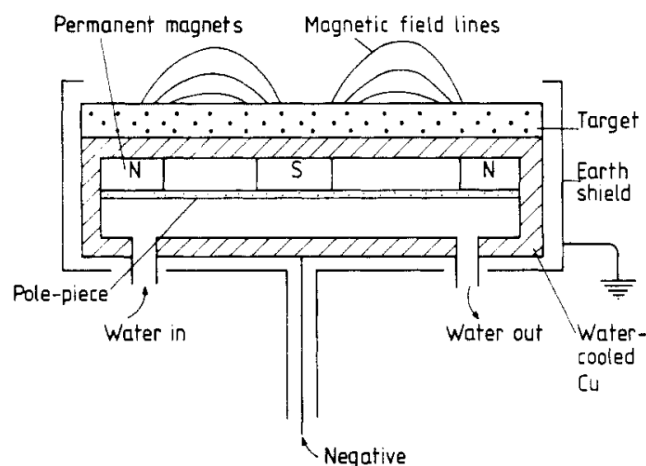
## 2.1 Depositietechnieken

### 2.1.1 Opdampen

De meest eenvoudige Physical Vapor Deposition (PVD) techniek om een metaal te deponeren op een oppervlak is door het te verhitten tot het verdampt. Door dit te doen onder vacuüm, wordt de vrije weglengte van deze dampdeeltjes drastisch verhoogd waardoor er bij het neerslaan op een oppervlak zich een uniforme laag vormt. Een hoeveelheid van het te deponeren materiaal wordt geplaatst in een houder. Deze houder is bootvormig en wordt gemaakt uit een metaal met een hoge smelttemperatuur, zoals wolfram of molybdeen. Door een hoge stroom te sturen doorheen de houder, smelt en verdampt het te deponeren materiaal. Deze specifieke variant wordt resistief opdampen genoemd, omdat de elektrische weerstand van de boot zorgt voor het opwarmen van het materiaal.

Het te bedekken sample wordt boven de boot gemonteerd. De damp die in contact komt met dit veel koudere oppervlak zal hier op neerslaan, analoog aan hoe water neerslaat op het deksel van een kookpot. Opdampen biedt als depositiemethode een hoge depositiesnelheid in vergelijking met andere technieken. De methode zorgt ook voor een zeer laagenergetische depositie. De snelheidsverdeling in de damp wordt bepaald door de temperatuur, terwijl veel andere methodes zorgen voor hoog-energetische deeltjes die mogelijks het oppervlak kunnen binnendringen. Met opdampen kan niet elk materiaal gedeponerd worden, aangezien de boot niet mag smelten tijdens de depositie.

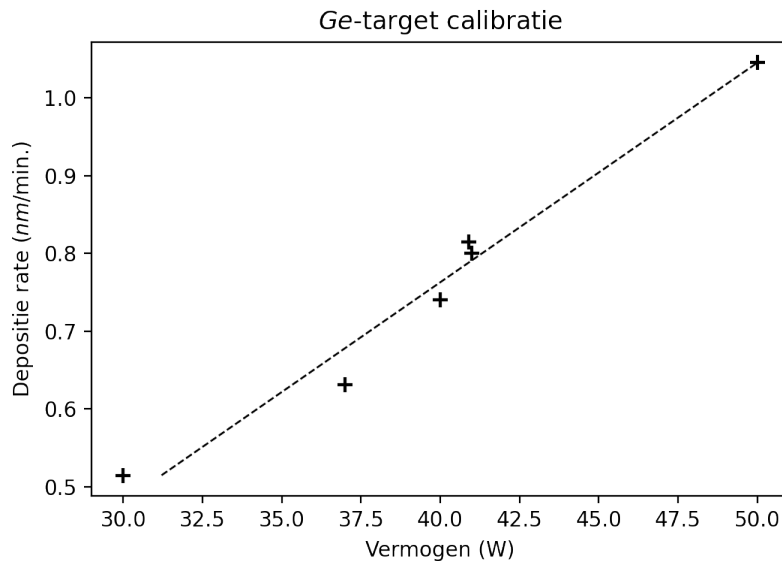
### 2.1.2 Magnetronsputteren



Figuur 2.1: Schematische voorstelling van een sputtermagnetron. [35]

Magnetronsputteren is een PVD techniek die veel wordt gebruikt in de industrie. Het laat toe om dunne lagen te deponeren van een grote bibliotheek aan materialen, van metalen tot isolators, met nanometer precisie.

Het te deponeren materiaal wordt aangebracht in de vorm van een sputtertarget, hoogenergetische ionen worden hierop afgestuurd. Door de impact van de ionen wordt materiaal van het target losgemaakt dat op zijn beurt terecht komt op het sample. De hoog energetische ionen worden gecreëerd in een plasma van sputtergas, in ons geval  $Ar$ . Het elektrisch veld dat wordt aangebracht zal dus aan de ene kant dienen om het plasma te vormen, maar aan de andere kant ook om de sputtergas ionen naar het target te versnellen. Om er voor te zorgen dat



Figuur 2.2: Kalibratiecurve voor het Ge sputtertarget.

deze ionen onderweg hun energie niet verliezen, gebeurt dit proces in een hoog vacuüm. Een tweede functie van het vacuüm is om er voor te zorgen dat het sample vrij blijft van contaminatie.

Als het target geleidend is, kan een gelijkstroom (DC) bron gebruikt worden om het plasma te genereren. Indien het target niet of slecht geleidt, zal een DC stroom zorgen voor een ophoping van ladingen op het sputteroppervlak, wat het sputterproces tegenwerkt. Om deze reden wordt bij slecht geleidende targets gebruik gemaakt van RF sputtering. Bij dit proces wordt een wisselspanning aangebracht met een frequentie in het radiogebied (13.56MHz). Door het wisselend elektrisch veld zal er geen ladingsophoping plaatsvinden, omdat bij elke cyclus de ladingen terug worden verwijderd.

Een plasma wordt gevormd door de interactie van elektronen, afkomstig van de kathode met de atomen van het sputtergas. Wanneer de twee botsen zullen secundaire elektronen en sputtergasionen gevormd worden en versneld worden in het elektrisch veld. Het spreekt voor zich dat een hogere druk van het sputtergas zal zorgen voor de vorming van meer ionen. Er ontstaat dus een conflict tussen de vrije weglengte van de elektronen die minimaal moet zijn en de vrije weglengte van de ionen en targetdeeltjes die maximaal moet zijn.

Bij magnetronsputtering wordt dit conflict op een effectieve manier opgelost. De druk van het sputtergas wordt laag genoeg gehouden voor een lange vrije weglengte van het targetmateriaal, terwijl de interactie van de elektronen met het sputtergas wordt gemaximaliseerd met behulp van een sterk magnetisch veld. Een voorbeeld van een sputtermagnetron is te zien in figuur 2.1. De elektronen die vrijkomen uit de kathode zullen nu gevangen worden in het magnetisch veld. De Lorentzkracht die inwerkt op de elektronen zal er voor zorgen dat ze een veel langere weg afleggen, ze blijven gevangen in een zogenaamd ‘racetrack’ dicht bij het oppervlak van het target. Dit leidt tot meer elektron-sputtergas interacties, meer hoogenergetische ionen en dus een hogere depositiesnelheid.

### Sputtersnelheid

De dikte van de laag wordt bepaald door de sputtersnelheid. Het bepalen en controleren van de sputtersnelheid is cruciaal om reproduceerbare resultaten te hebben. De sputtersnelheid is afhankelijk van de druk van het sputtergas, maar ook van het vermogen van het aangelegde elektrische veld. Door het vermogen aan te passen, kan de sputtersnelheid gemanipuleerd worden. Het verband tussen sputtersnelheid en aangelegd vermogen is afhankelijk van het target dat wordt gebruikt. Vooral voor deposities kunnen worden uitgevoerd, moet de sputterkarakteristiek bepaald worden via een kalibratie. Voor verschillende aangelegde vermogens wordt dan de sputtersnelheid bepaald, hieraan wordt een lineaire fit gedaan. Een voorbeeld voor het Ge target is te zien in figuur 2.2.

## Cosputteren van Stoichiometrische Lagen

Het deponeren van stoichiometrisch  $GeSe$  gebeurt niet van een enkel target. De materiaalstromen van verschillende targets kunnen worden gecombineerd, dit wordt ook cosputteren genoemd. Door de sputtersnelheid per target aan te passen wordt de gedeponeerde compositie gemanipuleerd. Het sample wordt gemonteerd op een carousel die roteert tijdens de depositie, zo kan het de deeltjesstroom van elk target doorkruisen. De carousel zorgt ook voor een homogene verspreiding van het materiaal over het sample oppervlak. Bij het bepalen van de sputterparameters moet in eerste instantie rekening gehouden worden met de composities van de targets en het molaire volume ( $V_M$ ) van deze materialen. Om  $GeSe$  te sputteren moet voor elke  $7.88 \text{ nm}$  aan  $GeSe_2$  ongeveer  $2.12 \text{ nm}$  aan  $GeSe$  gesputterd worden. De manier waarop dit wordt geverifieerd en bijgesteld wordt verderop besproken.

Binnen dit onderzoek wordt magnetronsputteren gebruikt voor het deponeren van praktisch alle lagen. Het selenium in de selenides is afkomstig van een  $GeSe_2$  target waarvoor RF sputteren noodzakelijk is. Alle andere deposities:  $Ge$ ,  $TiN$ ,  $Ru$ ,  $Al$ , worden met gelijkstroom gesputterd. Sputteren gebeurt onder een argonatmosfeer van  $5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ , in een systeem met een basisdruk van  $10^{-7} \text{ mbar}$ . Het gebruikte systeem kan van 6 verschillende targets cosputteren en tot 6 verschillende samples kunnen tegelijk ingeladen worden. Hierdoor kunnen, na het deponeren van de selenides, topelektrodes gedeponerd worden zonder het vacuüm te breken.

## 2.2 Structurele Karakterisatie

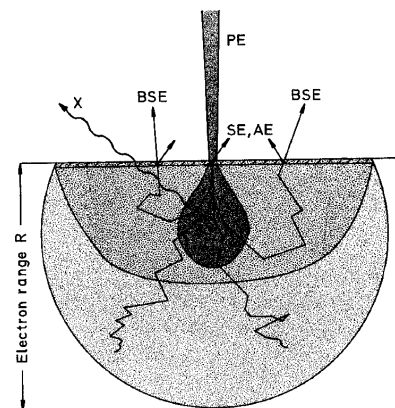
### 2.2.1 Scanning Electron Microscopy

Scanning electron microscopy (SEM), maakt gebruik van elektronen om nanostructuren in beeld te brengen.[30] Afhankelijk van de gebruikte methode, kan een resolutie van de orde  $1 - 10 \text{ nm}$  bereikt worden. Een elektronenbron genereert een stroom van elektronen, deze worden versneld in een hoogspanningsveld. Er ontstaat een bundel die wordt gefocust met behulp van elektromagnetische lenzen. Via magnetische velden wordt de bundel in een scannende beweging over het te onderzoeken oppervlak bewogen, gelijkaardig aan hoe een elektronenbundel over het scherm van een oude televisie wordt bewogen. Het sample wordt dus zeer lokaal bestookt met elektronen, deze zullen deels binnendringen in het oppervlak en reageren met het specimen. Het resultaat van deze reacties zijn een resem uitgaande elektronen en fotonen die kunnen worden gebruikt om het oppervlak in kaart te brengen. Een SEM kan werken in verschillende modussen, afhankelijk van op welke elektronen of fotonen wordt gefocust. Een aantal mogelijke beeldvormingsmodi zijn:

- Secundaire elektronen
- Backscattered elektronen
- Transmissie
- Electron-Beam Induced Current (EBIC)
- X-stralen

Verschillende beeldvormingsmodussen hebben verschillende informatiedieptes en resoluties, deze worden weergegeven in figuur 2.3. Een hoge informatiediepte geeft meer informatie over de structuur onder het oppervlak, maar gaat gepaard met een lagere resolutie van het gevormde beeld. Dit komt omdat de binnendringende elektronen worden verstrooid en uitwaaiëren. Afhankelijk van wat wordt onderzocht kan een ideale beeldvormingsmethode gekozen worden.

Binnen deze thesis werd de secundaire elektronenmodus gebruikt om de structuur van het substraat en gedeponeerde componenten te bekijken. Secundaire elektronen worden losgemaakt van het oppervlak door elastische botsingen met de inkomende bundel. Ze kunnen efficiënt opgevangen worden en zijn afkomstig van een dunne oppervlaktelaag, van enkele nanometers dik. Door deze lage informatiediepte kan een resolutie van de orde  $1 - 10 \text{ nm}$  gehaald worden met deze modus. Contrast in de afbeelding is een gevolg van verschillende oppervlakte-oriëntatie en opvangschaduw, waar minder secundaire elektronen kunnen worden opgevangen. Randen die aanwezig zijn in de structuur zullen ook meer secundaire elektronen uitstoten wat bijdraagt tot het contrast. Dankzij deze effecten kan de topografie in beeld worden gebracht.



Figuur 2.3: Informatiedieptes voor de verschillende SEM beeldvormingsmodussen. [30]

Tijdens dit onderzoek werd gebruik gemaakt van een FEI Quanta 200F FEG SEM. In secundaire elektronenmodus heeft deze een realistische resolutie van  $10nm$ .

### 2.2.2 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, of EDX is een analytische SEM modus waarmee informatie kan worden verzameld over de samenstelling van het onderzochte specimen [32]. Deze methode maakt gebruik van karakteristieke x-stralen om de componenten van het sample te achterhalen. De inkomende elektronenbundel exciteert door elastische en inelastische botsingen de elektronen in het oppervlak. Wanneer een elektron door deze excitatie één van de binnenste schillen (K, L) verlaat, opent dit de mogelijkheid voor een minder sterk gebonden elektron van de meer naar buiten gelegen schillen om dit gat te vullen. De transitie van een hoger gelegen elektron naar een plaats in de K of L schil, gaat gepaard met het uitschieten van een foton in het röntgengebied. De energie van dit foton is specifiek voor het atoom dat het uitschiet, en laat ons toe het atoom te identificeren, we spreken van karakteristieke x-stralen. Met behulp van een *Li*-bevattende *Si* detector kan het spectrum van alle uitgezonden x-stralen opgemaakt worden. De analyse van dit spectrum laat ons toe de samenstelling van de onderzochte regio te bepalen. De locatie van een piek in het spectrum kan worden opgezocht in een database van karakteristieke energieën en wordt aangeduid met de letter van de schil waar het elektron naartoe valt, *K* of *L*, en  $\alpha$  of  $\beta$ , afhankelijk van de schil waar het elektron vandaan komt.

#### Compositiebepaling

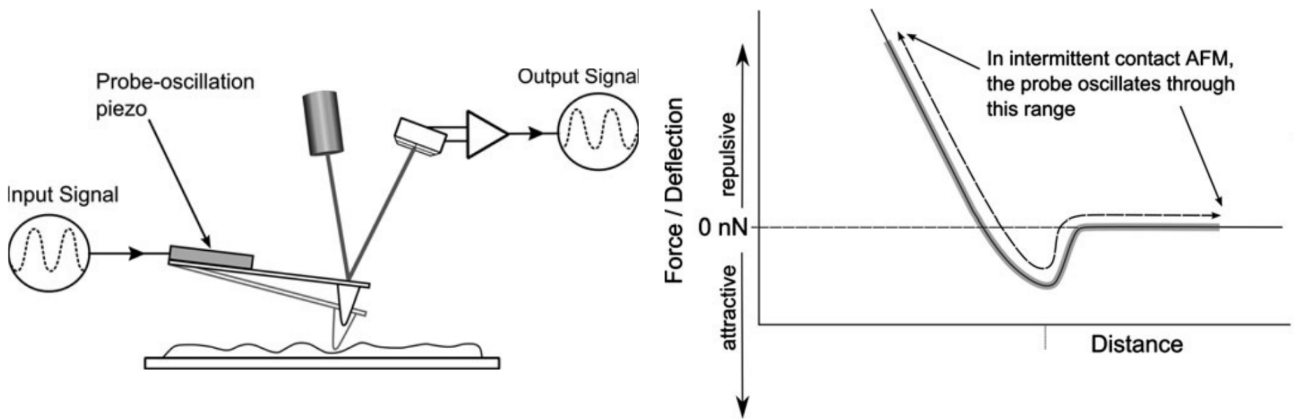
Door de intensiteit van de pieken te bekijken, kunnen de componenten niet enkel geïdentificeerd worden, de relatieve compositie kan ook afgeleid worden. Na het aftrekken van een achtergrond, bepaalt een fitprocedure de oppervlakte van de aanwezige pieken die worden onderzocht. Uitgaand van het resultaat van deze fit, kan de relatieve compositie van het specimen bepaald worden. De typische precisie van deze analyse is ongeveer  $1at\%$ , wat niet meer is dan de precisie waarmee, realistisch gezien, lagen kunnen worden gecosputterd. Deze precieze waarden kunnen enkel worden bereikt als de parameters van de EDX meting constant worden gehouden en ze wordt uitgevoerd op samples met dezelfde dikte. Vooral bij dunne lagen is dit zeer belangrijk. Afhankelijk van de versnelling en het energiespectrum van de elektronen zullen elektronen dieper of minder diep binnendringen in het sample. Daar bovenop moeten de elektronen genoeg energie overhebben om de excitatie teweeg te brengen die een karakteristiek foton vrijmaakt.

Voor accurate resultaten is het belangrijk de EDX meting te kalibreren. Wanneer met een andere methode de exacte compositie van een sample bepaald wordt, kan dit resultaat hiervoor worden gebruikt. De software waarmee de EDX analyse wordt uitgevoerd, kent dan bepaalde ratios toe aan de relevante karakteristieke pieken. Door deze waarden te gebruiken bij samples met een gelijke structuur als het sample waarmee de kalibratie verliep, zijn we zeker van een precies en accuraat resultaat.

### 2.2.3 Atomic Force Microscopy

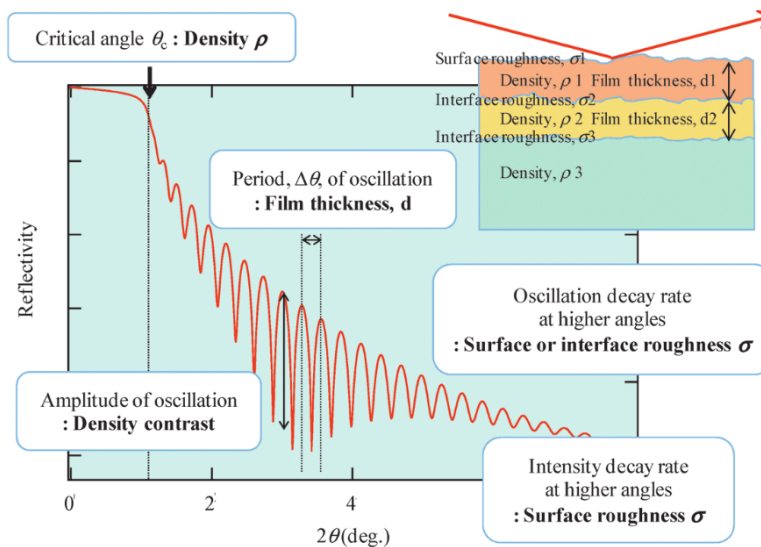
Atomic force microscopy (AFM) is een karakterisatiemethode waarmee de topografie van een oppervlak in kaart gebracht kan worden. Als opvolger van scanning tunneling microscopy (STM), laat AFM toe om zowel geleidende als niet geleidende oppervlakken te bekijken. De techniek is gebaseerd op een cantilever die met behulp van piëzokristallen over het oppervlak wordt bewogen. De beweging van de cantilever wordt geregistreerd via andere piëzokristallen of een laser en aan de hand hiervan kan een beeld worden gevormd van het reliëf van het onderzochte sample. Tijdens deze thesis wordt AFM gebruikt om de uniformiteit van het gedeponeerde oppervlak te kwantiseren. De opnames worden gedaan in 'tapping mode', waarbij de cantilever wordt geoscilleerd binnen de attractieve en repulsieve potentiaal van het oppervlak. Vóór de meting wordt de eigenfrequentie van de cantilever bepaald. De cantilever wordt tijdens de meting dichtbij deze frequentie geoscilleerd en over het oppervlak bewogen. Elke interactie met het oppervlak zal de amplitude van de oscillatie veranderen. Met behulp van een feedback loop wordt getracht de amplitude constant te houden, door de hoogte aan te passen. Het resultaat is een opname van de topografie van het onderzochte sample.

Figuur 2.4 geeft de werking van AFM en specifiek de tapping mode schematisch weer. Merk op dat de naam tapping mode impliceert dat er contact is tussen de cantilever en het oppervlak. Op deze lengteschaal kan men echter niet echt spreken van contact.



Figuur 2.4: Schematische voorstelling van de werking van tapping AFM.[11]

## 2.2.4 X-Ray Reflectivity



Figuur 2.5: Een voorbeeld van een reflectieprofiel. De relevante eigenschappen van het profiel zijn aangeduid met wat ze zeggen over de dunne laag. [32]

X-Ray Reflectivity (XRR) is een methode die x-stralen gebruikt om informatie te krijgen over een dunne laag die is gedeponerd op een substraat.[32] Door het sample onder een zeer scherpe hoek te bestralen en de intensiteit van de reflectie te bekijken, kunnen de dikte, de ruwheid en de dichtheid van de gedeponerde laag afgeleid worden. Daar het gebruikte PVD systeem het niet toelaat om de dikte van de gegroeide lagen rechtstreeks tijdens de groei te volgen, wordt in deze thesis XRR gebruikt om de dikte van de gedeponerde lagen te bepalen.

Tijdens een XRR meting wordt de reflectie gemeten van de invallende x-stralen onder verschillende invalshoeken. Onder scherpende inval vanaf een bepaalde kritieke invalshoek zullen röntgenstralen het sample zowel binnendringen als gereflecteerd worden door het oppervlak. Wanneer een substraat een dunne laag bevat zal de invallende straling niet enkel reflecteren aan het oppervlak, de interface tussen de dunne laag en het substraat zal ook zorgen voor reflectie. Het combineren van de straling die reflecteert op het oppervlak en de straling die wordt gereflecteerd aan de interface, zorgt voor een interferentiepatroon in het geobserveerde reflectieprofiel, de zogenaamde Kiessingfranjes. De meest voor de hand liggende informatie, de dikte van de film, kan afgeleid worden uit de periode van deze franjes. De intensiteit van de franjes, de kritieke invalshoek en de vervalsnelheid van de oscillatie en de amplitude geven allen meer informatie over de gedeponerde laag. Figuur 2.5 toont een voorbeeld van een reflectieprofiel waarop is aangeduid hoe deze gerelateerd zijn aan de andere parameters. De kracht van XRR bestaat er ook in dat de analyse niet beperkt is tot één enkele laag. Wanneer verschillende lagen aanwezig zijn op het substraat, zal de straling gereflecteerd worden aan elk van de overgangen. Dit maakt het resulterende reflectieprofiel zeer complex, maar met behulp van geavanceerde fitmethodes, kan de analyse uitgebreid worden naar deze complexere samples.

## 2.2.5 X-Ray Diffraction

X-Ray Diffraction (XRD) metingen geven informatie over de kristalstructuur van het sample dat wordt onderzocht. X-stralen die invallen op een kristallijne vaste stof kunnen worden verstrooid door elastische botsingen met de elektronen in de stof. Als gevolg van interferentie tussen de verstrooide röntgenstralen ontstaan er richtingen waarin een nieuwe x-stralenbundel waarneembaar is. Deze richtingen hangen af van de symmetrie-eigenschappen van het kristal. Om te bepalen in welke richting een diffractie waarneembaar zal zijn, moet worden gekeken naar de wet van Bragg:

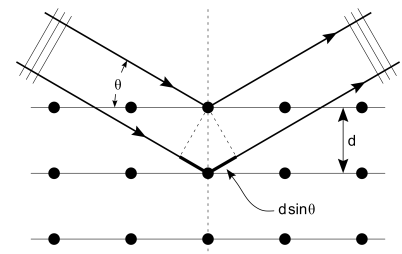
$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.1)$$

Hier wordt de diffractie voorgesteld als reflectie aan een reeks parallelle kristallografische vlakken, aangeduid door de Miller indices  $hkl$ .  $d_{hkl}$  representeert de afstand tussen deze parallelle vlakken. Deze vergelijking kan beter begrepen worden door te kijken naar figuur 2.6. We zien dat er enkel constructieve interferentie kan optreden als het verschil in weglengte gelijk is aan een geheel aantal keer de golflengte van de inkomende straling.

### Ex-Situ XRD

Onder ex-situ XRD verstaan we de typische  $\theta/2\theta$  metingen. De bron en detector zullen allebei bewegen en op deze manier kan de volledige relevante  $2\theta$  range bekeken worden.

De samples die in dit onderzoek worden bekeken zijn niet epitaxiaal gegroeid, dat wil zeggen dat een dunne laag, indien ze kristallijn is, geen eenkristal zal zijn. De laag zal bestaan uit korrels met elk een eigen voorkeursrichting voor de onderliggende kristallijne structuur. Dit laat ons toe de zeer intense piek die het *Si* substraat zou veroorzaken weg te werken door de meting uit te voeren onder een kleine offset van het sample. Op deze manier zal er aan de wet van Bragg nooit voldaan worden voor het *Si* eenkristal.



Figuur 2.6: *Stralengang wanneer de wet van Bragg voldaan is in een kubisch rooster.*[17]

### In-Situ XRD

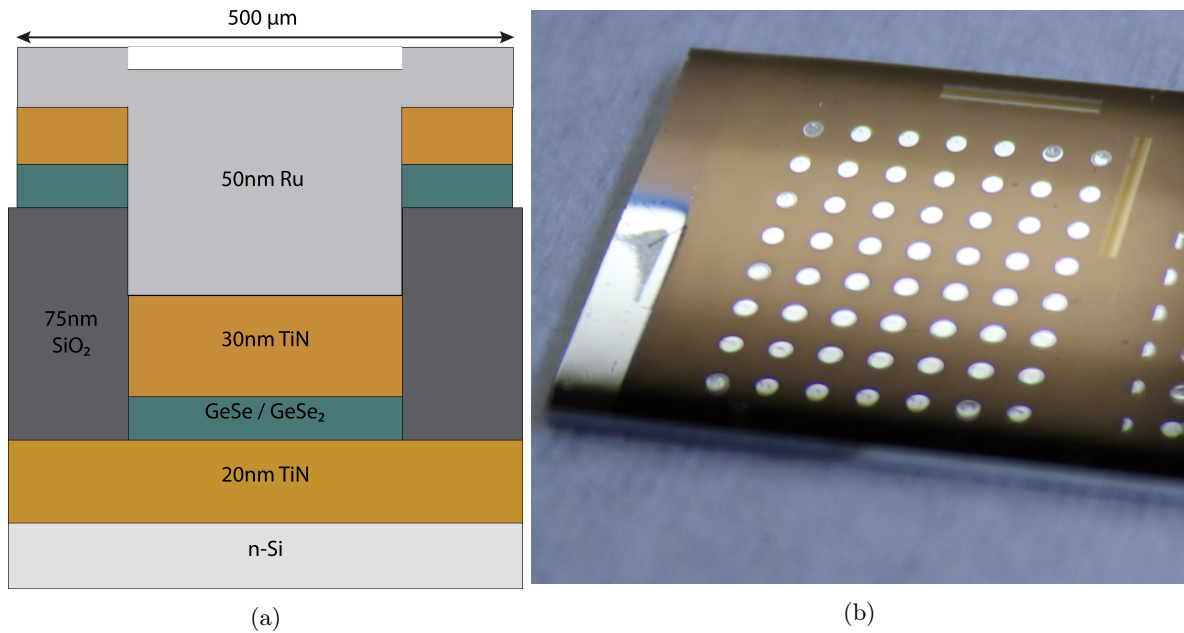
Bij in-situ XRD kan de kristalstructuur onderzocht worden terwijl het sample wordt opgewarmd. Het nadeel van deze techniek is dat slechts een beperkt venster van de  $2\theta$  range bekeken kan worden. De bron en de detector zijn in deze modus stationair. Er wordt gebruik gemaakt van een lijndetector met een bereik van  $20^\circ$ . Op deze manier kan dit venster constant gemeten worden terwijl het sample wordt opgewarmd. Deze meettechniek laat ons toe om faseovergangen in detail waar te nemen.

## 2.3 Elektrische karakterisatie

### 2.3.1 Sample Structuur

Voor de elektrische karakterisatie worden selectorcomponenten in een eenvoudige teststructuur gedeponeerd, met de hulp van een speciaal testvehicle. Het bestaat uit een substraat van sterk n-gedopeerd silicium, met een laag van  $20 \text{ nm TiN}$ . Dit *TiN* doet dienst als bodemelektrode van het component. Op de bodemelektrode ligt  $75 \text{ nm SiO}_2$ . In deze isolerende laag werden vierkante doorgangen geëtst die tot aan het *TiN* leiden, zogenaamde via's. Een testvehicle bevat vele via's, georganiseerd volgens de oppervlakte van de doorgang. Binnen dit onderzoek wordt gefocust op de via's met een oppervlakte van  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  en  $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ , omdat deze consequent de meeste werkende componenten opleveren. Componenten op kleinere via's vertonen vaker een onregelmatige IV karakteristiek. Dit kan een gevolg zijn van inhomogeniteit bij de depositie, aangezien deze kleinere oppervlaktes hier gevoeliger aan zijn. Om een goede elektrisch contact met de chuck te verzekeren wordt op de onderkant van deze samples ook nog een *Al* laag gesputterd.

Om elektrische samples te deponeren wordt een schaduwmasker aangebracht bovenop het substraat dat zonet werd beschreven. Het masker bevat cirkelvormige openingen met een diameter van  $600\mu\text{m}$ . Figuur 2.7a geeft schematisch de structuur van de lagen in een component weer na depositie doorheen het schaduwmasker. Figuur 2.7b toont een sample met verschillende componenten, zoals het werd gebruikt in dit onderzoek. Depositie doorheen dit masker zorgt er dus voor dat er grote elektrodes zijn via welke we de componenten kunnen uitmeten. Dit terwijl de oppervlakte van de interface van het effectieve component beperkt blijft tot de oppervlakte van de via.



Figuur 2.7: Schematische structuur van een component en een sample met verschillende van deze componenten.

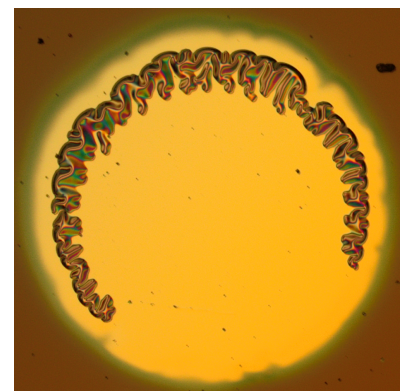
Het substraat met schaduwmasker wordt geladen in het sputtersysteem en de te onderzoeken chalcogenide wordt gedeponereerd doorheen het masker. Bovenop deze laag wordt een topelektrode gedeponereerd. Deze laag bestaat uit  $30\text{ nm TiN}$  en  $50\text{ nm Ru}$ . Het  $TiN$  doet dienst als topelektrode van het component en zorgt voor een (bijna) symmetrische structuur van het component. Het  $Ru$  wordt toegevoegd om delaminatie van de topelektrode tegen te gaan. Bij depositie van de chalcogenide op de bodemelektrode, ontstaat er namelijk een ingebouwde spanning die kan leiden tot delaminatie. Het ontspannen van de film veroorzaakt plooiën in het oppervlak van de dunne laag. Een voorbeeld van deze plooiën, gezien door een lichtmicroscop, is te zien in figuur 2.8. Deze vorm van ontspanning, ook wel ‘buckling’ genoemd, is typisch voor een samendrukkende spanning.[23] Dankzij de  $Ru$  toplaag gebeurt delaminatie minder snel, maar vooral oude samples vertonen slechte adhesie. Om deze reden worden voor dit onderzoek geen samples gebruikt die ouder zijn dan twee maand. Oudere elektrodes raken zeer snel beschadigd tijdens metingen met de scherpe probenaald, wat er voor zorgt dat het component nutteloos wordt.

**Asymmetrie** Door blootstelling aan de atmosfeer van de testvehicles, ontstaat er spontaan een dunne oxidelaag op de bodemelektrode. Tijdens depositie wordt  $TiN$  zonder toevoeging van zuurstof op de actieve laag gesputterd, hierdoor zijn beide interfaces van het device niet meer perfect gelijk. Het component is uiteindelijk dus niet perfect symmetrisch, wat we ook terugzien in de IV karakteristiek.

### 2.3.2 Quasistatische Metingen

Bij een eerste type metingen wordt een gelijkstroom aangebracht over het elektrische sample en wordt de stroom als gevolg van deze spanning gemeten. Deze metingen worden efficiënt uitgevoerd door een driehoekige trapfunctie aan te leggen over het component. Dit worden (quasi)statische of DC metingen genoemd omdat de tijdspanne waarover de spanning verandert veel hoger is dan bij de gepulste metingen. En met deze metingen trachten we dan ook het gedrag van het component te bepalen onder een statisch elektrisch veld.

DC metingen worden uitgevoerd met een Keithley 2601A ‘source measure unit’ (SMU), dit toestel laat toe stromen te meten in de  $10^{-10}\text{ A}$  grootteorde. De verbinding van de SMU aan de probe heeft een aantal benoemenswaardige kenmerken. Het meten van zulke lage stromen is enkel mogelijk doordat de probe niet wordt aangesloten met een typische coaxaansluiting. Bij een gewone coaxkabel wordt de mantel van de kabel op een nulpotentiaal gehouden, maar bij het meten van lage stromen kan een stroom van de signaalkabel naar de mantel significant

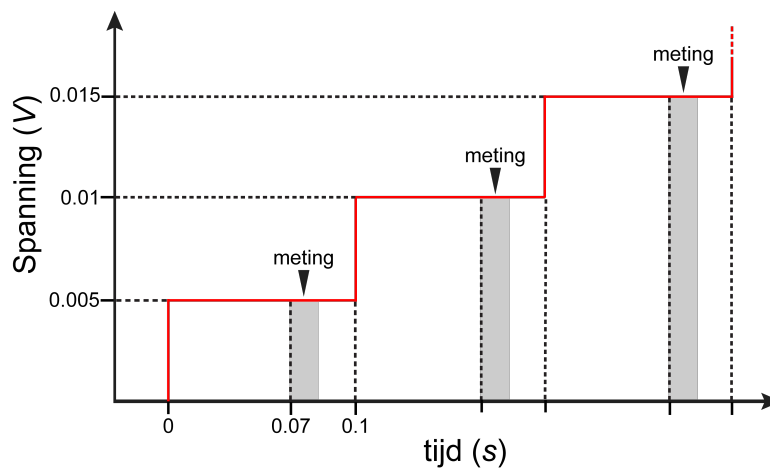


Figuur 2.8: Buckling op een gedeponeerde elektrode.



en meetbaar zijn. Om dit te voorkomen wordt de mantel van de kabel op een gelijke spanning gehouden als de kabel. Op deze manier kan er geen lekstroom ontstaan naar de mantel toe. Om de aangelegde spanning zo correct mogelijk te meten, bestaat de aansluiting van zowel de probe als de sampletafel uit twee kabels. Deze worden ‘load’ en ‘sense’ genoemd, de load kabel doet dienst als de drager van de stroom die de spanningsval over het sample veroorzaakt. Via de sense kabel wordt de aangelegde spanning gemeten ter hoogte van het sample en niet ter hoogte van de output van het toestel. Hierdoor wordt telkens de correcte spanning aangelegd zonder dat de spanningsval over de kabels de aangelegde spanning verlaagt. Om de warmteontwikkeling en beschadiging van de elektrische samples te vermijden, kan de stroom die de SMU levert, gelimiteerd worden. Wanneer de stroom deze zogenaamde ‘compliance current’ overschrijdt, wordt de effectief aangelegde spanning aangepast.

De stroom doorheen het component wordt gemeten voor verschillende aangelegde spanningen. Om dit efficiënt uit te voeren wordt het spanningsverloop onderverdeeld in discrete stappen. Wanneer een spanning wordt aangelegd, wordt deze vastgehouden voor 0.07 seconden, waarna de stroommeting gebeurt. De stroom wordt gemeten gedurende 0.02 seconden, dit komt overeen met een periode van het 50Hz netstroomsignaal. Na 0.1 seconden wordt de volgende spanningstap gezet, dit verloop is te zien in figuur 2.9. Op deze manier wordt de spanning verhoogd tot een maximum, waarna op dezelfde manier terug gedaald wordt in spanning. Het resultaat is een spanningsverloop dat lijkt op een trappiramide. Negatieve metingen gebeuren volledig analoog, met een omgekeerde trappiramide als resultaat.

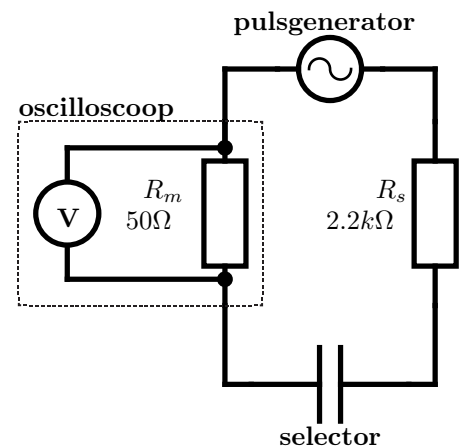


Figuur 2.9: *Spanningverloop en timing van DC metingen.*

### 2.3.3 Gepulste Metingen

Om de praktische implementatie van een selectorcomponent na te bootsen en het gedrag onder deze omstandigheden te bestuderen, worden ook gepulste metingen (of AC metingen) uitgevoerd. Voor de gepulste metingen wordt een Keysight 81150A functiegenerator gebruikt, aangesloten op een Keysight Infiniivision MSOX3104T digitale oscilloscoop. Op de oscilloscoop worden twee kanalen gebruikt voor de metingen. Het eerste kanaal meet de aangelegde spanning, dit is rechtstreeks aangesloten op de uitgang van de functiegenerator. Het tweede kanaal wordt gebruikt om de stroom te meten, dit gebeurt intern door de spanningsval te meten over een  $50\Omega$  weerstand in serie met de rest van het circuit.

Waar bij DC metingen de stroom intern beperkt kan worden door het opleggen van een compliance current, is de stroom bij AC metingen niet beperkt. Om de stroom doorheen het component te beperken, wordt bij gepulste metingen gebruik gemaakt van een simpele weerstand. Een  $2.2k\Omega$  weerstand wordt in serie geplaatst met de probe. Een schema van het circuit dat de opstelling beschrijft is te zien in figuur 2.10. Gebruik makend van de spanningswet van Kirchoff kan worden afgeleid



Figuur 2.10: *Schema voor het circuit van de opstelling voor AC metingen.*

dat de spanning over het selectorcomponent zal gegeven worden door:

$$V_0 = V_i - I_m \times R_m - I_m \times R_s \quad (2.2)$$

Met  $V_i$  de gemeten spanning op kanaal 1 van de oscilloscoop,  $I_m$  de stroom, berekend uit kanaal 2 en  $V_0$  de spanning die we zoeken.

De pulsen die worden gebruikt bij deze AC metingen zijn driehoekig. Een driehoekige pulse bestaat uit een stijgende kant, een korte plateau en een dalende kant. Voor de pulsen die worden gebruikt zal het plateau verwaarloosbaar kort beschouwd worden. Er wordt enkel gebruik gemaakt van symmetrische pulsen, de stijgende kant van de puls is dus gelijk aan de dalende kant. Pulsen zullen dus worden aangeduid met duur van de stijgende kant en de maximum spanning van de puls. Een 7V puls met een stijgende kant van 500ns wordt dus beschreven als een 500ns/7V-puls.

In tegenstelling tot de DC metingen, zullen AC metingen er in slagen om de selectorcomponenten een volledige cyclus te doen doorlopen. Deze metingen zullen worden gebruikt om het gedrag van de selectorcellen onder deze pulsen te beschrijven. Aan de andere kant kunnen deze pulsen ook worden gebruikt om samples te creëren na een eerste schakeling. Deze metingen zijn dus ook een onderdeel van de voorbereidende stappen bij het DC karakteriseren van cellen na first fire.

### 2.3.4 Opstelling voor Gekoelde Metingen

Een speciaal ontworpen opstelling werd gebouwd voor het uitvoeren van de metingen in deze thesis. Deze opstelling laat ons toe om elektrische karakterisering uit te voeren op temperaturen tussen 100K en 400K. Met behulp van een gemotoriseerde probe kunnen verschillende componenten op hetzelfde sample uitgemeten worden. Efficiënte koeling en verhitting garanderen een stabiele en responsieve temperatuurscontrole.

#### Vacuümkamer

Om te voorkomen dat het sample en de opstelling bedekt raken onder een dikke laag ijs bij de meting op cryogene temperaturen, zijn er twee voor de hand liggende opties: meten onder een compleet droge atmosfeer of meten in een vacuüm. De eerste optie kan bekomen worden door de kamer te vullen met droog stikstofgas en het onder een constante overdruk te houden. Ook al zorgt een droge stikstof atmosfeer er voor dat er geen ijs neerslaat, de constante stroom van stikstof en de hoge druk kunnen er voor zorgen dat het moeilijker wordt om de temperatuur laag en stabiel te houden. Om deze reden werd bij het ontwerpen van de gekoelde opstelling gekozen voor de tweede optie. Via verschillende doorvoeren, worden alle nodige kabels in het vacuüm gebracht. De vacuümkamer wordt afgepompt met behulp van een rotatiepomp, vanaf de druk dit toelaat kan worden overgeschakeld op een turbopomp. Wanneer deze wordt gebruikt, kan na enige tijd een druk in de  $10^{-3}$ mbar grootteorde bereikt worden.

De opstelling in een vacuüm brengt natuurlijk ook wat nadelen met zich mee. Er blijft altijd een restje waterdamp achter in de kamer, die zal neerslaan op het sample. Daarnaast kunnen lekken in de kamer nieuwe waterdamp aanvoeren, waardoor het ijs zich zal opstapelen op de sampletafel en het sample. In het volgende hoofdstuk wordt bekenen wanneer dit ijs optreedt en wordt het effect van dit ijs op de betrouwbaarheid van de metingen onderzocht. Door de vele aansluitingen die doorheen de kamerwand lopen, zijn er veel flenzen en veel plaatsen waar een lek kan ontstaan. Het lekvrij maken van de opstelling zodat een lage druk bereikt kan worden is dan ook een grote uitdaging.

#### Elektrisch Contact

Er zijn verschillende manieren om een sample elektrisch te benaderen. Elk sample wordt op de sampletafel of chuck aangebracht. De chuck zelf kan dienst doen als bodemelektrode voor de IV metingen, ze bestaat uit koper en is aangesloten op een elektrische doorvoer, zoals te zien is op de figuur. Goed elektrisch contact met de sampletafel kan worden verzekerd door het vloeibare eutectisch mengsel *InGa* aan te brengen op de bodem. Dit is een vloeibaar metaal met een hoge geleiding en een lage viscositeit. Zelfs indien de chuck niet als bodemelektrode wordt gebruikt, worden samples hiermee bedekt, omdat dit ook zorgt dat het sample beter aan de sampletafel blijft kleven.

Elektrisch contact met de bovenkant van een sample kan bekomen worden met verschillende probes die gemonteerd zijn rond de sampletafel. De belangrijkste en meest gebruikte is de gemotoriseerde probe. Deze bestaat uit een coaxiale probenaald, gestuurd door drie stappenmotoren. Deze naald wordt zo genoemd omdat ze een coaxiale mantel die ze afschermt van interferentie. Enkel de laatste paar millimeters van de naald zijn blootgesteld. De drie stappenmotoren zijn opgesteld in een xyz-configuratie, dit laat toe om de probe op een

intuïtieve manier over de sampletafel te bewegen. De stappenmotoren laten toe om de probe accuraat te bewegen over het sample met een precisie van  $\pm 50\mu m$ . Een digitale microscoop, aangesloten via USB, doet dienst als camera om de beweging van de probe te volgen en helpt met het aligneren van de naald. Stappenmotoren worden onder normale omstandigheden op hun positie vastgehouden door een constante stroom, wanneer ze niet bewegen. Deze stroom zorgt voor warmteontwikkeling in de motoren en onder vacuüm kan dit leiden tot oververhitting. Om deze reden worden de stappenmotoren gestuurd in een speciaal regime: ze worden enkel aangestoken wanneer een beweging van de naald nodig is.

Wanneer meerdere aansluitingspunten nodig zijn of het sample enkel langs de bovenkant benaderd kan worden, bevat de opstelling de mogelijkheid een of meerdere manuele probes te monteren. Deze probes kunnen worden gemonteerd op de platen die zich rond de chuck bevinden, en gebruiken een simpele roestvrijstalen naald met een elliptische punt om contact te maken. Dankzij hun variabele positie kan de volledige sampletafel bereikt worden en met behulp van schroeven, kan de exacte positie van de punt gefinetuned worden. Een interne veer zorgt er voor dat de naald in het oppervlak gedrukt wordt, de druk waarmee dit gebeurt kan ook afgesteld worden.

### Temperatuursturing

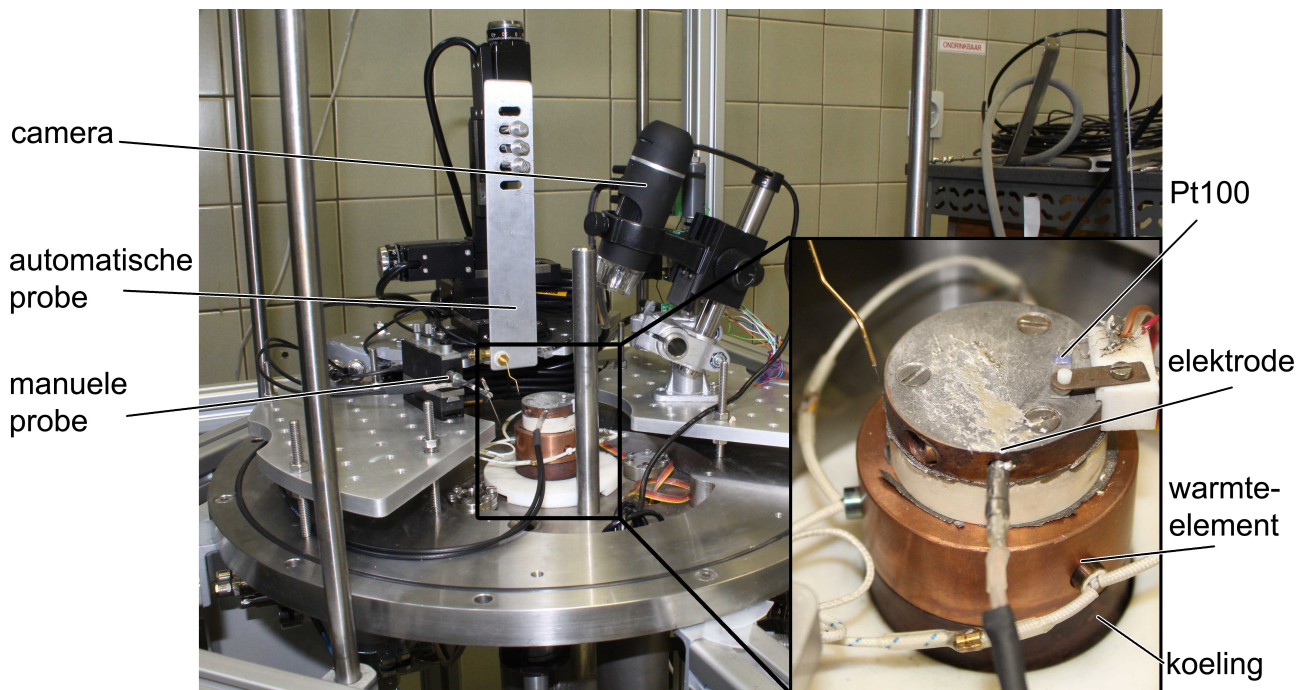
De opstelling kan gebruikt worden voor cryogene metingen met een minimum van  $100K$ , maar ook voor metingen op een verhoogde temperatuur, tot  $400K$ . Om dit te bereiken is een wisselwerking nodig tussen een element dat de sampletafel afkoelt en een element dat de tafel opwarmt. De volledige sampletafel bestaat om deze reden uit verschillende etages.

Via de onderste etage wordt de chuck gekoeld. De koeling wordt gedaan met behulp van vloeibare stikstof. Onder de opstelling staat een vloeibare stikstofvat, met daarin een holle stang die in verbinding staat met de luchtkant van de onderste etage van de sampletafel. Deze stang is aangesloten op een vacuümpomp. Door onderdruk aan te brengen in de stang, wordt de stikstof omhoog gespoten richting de bodem van de sampletafel. Via een ventiel tussen de vacuümpomp en de stang kan de onderdruk gecontroleerd worden. Hoe hoger de onderdruk, hoe meer stikstof er wordt gebruikt. Om de laagste temperaturen te bereiken is het nodig het ventiel volledig te openen, maar voor een groot deel van het temperatuursbereik is dit niet nodig. Dit ventiel limiteert dus het stikstofverbruik en zorgt voor een stabiele temperatuur op het sample.

Bovenop de onderste etage die in rechtstreeks contact staat met het stikstof, ligt het warmte-element. Dit is een koperen blok waar drie warmtepatronen in werden geboord. Het gaat hier om drie  $24V/50W$  keramische verwarmingselementen die in serie zijn geschakeld. Aangesloten op een spanningsbron die  $50V$  kan leveren komt dit overeen met een maximum vermogen van ongeveer  $75W$ . De warmtepatronen werden voor gebruik getest op ontgassing in een vacuümkamer en voorzien van hittebestendige bedrading die niet ontgast.

Om een vaste temperatuur aan te houden is een gefinetuned wisselwerking nodig tussen de koelende en verwarmende etage. Om dit te bereiken wordt aan de koelende kant een onderdruk ingesteld die, afgaand op ervaring, past bij de temperatuur die bereikt wil worden. De spanningsbron, aangesloten op de verwarmingselementen, wordt aangestuurd door een softwarematige PID regelaar die werd geïmplementeerd in LabView. Via deze regelaar kan de spanning en dus het aangelegde vermogen aangepast worden tussen  $0W$  en  $75W$ . De temperatuur van de chuck wordt ter hoogte van het sample opgemeten met een Pt100 warmtesensor.

De volledige sampletafel bestaat dus uit een eerste koelingsetage met daar bovenop een etage met verwarmingselementen. Tussen deze temperatuurregelende etages en het tafelloppervlak dat dienst kan doen als elektrode, bevindt zich een keramische spacer. Deze is gemaakt van boornitride ( $BN$ ), dat werd gekozen omdat deze elektrisch isolerend is, maar een goede thermische geleiding vertoont. In een poging het thermisch contact tussen alle lagen te bevorderen, werden lagen grafietfilm aangebracht tussen alle etages. Deze grafietlagen staan bekend om hun excellente thermische geleiding, maar ook elektrische geleiding. Daarom is het van belang er op te letten dat door deze grafietlagen, het tafelloppervlak geen contact maakt met de rest van de tafel.



Figuur 2.11: *Belangrijke onderdelen van de opstelling voor gekoelde metingen.*



Men kan verwachten dat tijdens de metingen er nog steeds ijs zal neerslaan, zeker na langdurig meten door accumulatie. Dit wordt ook geobserveerd, in figuur 3.1 is een voorbeeld te zien van een sample tijdens een gekoelde meting. Het ijs begint meestal zichtbaar te worden vanaf  $190K$ , maar de neerslag begint wellicht al eerder. Alhoewel het ijs duidelijk zichtbaar is, wordt het meetproces hier nauwelijks door verstoord. De scherpe punt van de probe kan met gemak de dunne laag doorbreken en contact maken met de elektrodes.

De vraag die zich nu opdringt is of deze dunne laag ijs een effect heeft op de metingen die worden uitgevoerd. Wanneer een component onderzocht wordt, kan het ijs zorgen voor lekpaden naar de omliggende componenten. Ijs is in principe geen goede geleider, maar contaminatie, bijvoorbeeld door contact met het sample, kan de conductie sterk beïnvloeden [34]. Om deze reden is het geen slecht idee hier bij stil te staan, vooral omdat de stromen die we trachten te meten zeer laag kunnen zijn. In dit deel worden een aantal experimenten besproken die onderzoeken of de metingen betrouwbaar zijn ondanks een dunne laag ijs op het sample.

### 3.1 Ijsvorming

Om een idee te hebben van wanneer de ijsvorming begint bij een bepaalde druk, kan de Clausius-Clapeyron vergelijking gebruikt worden. Deze beschrijft hoe de temperatuur van een faseovergang varieert met druk en is gegeven door:

$$\ln P = -\frac{L}{R} \frac{1}{T} + c$$

Hier is  $P$  de druk,  $L$  de latente warmte voor de faseovergang,  $R = 8.314 JK^{-1} mol^{-1}$  de ideale gasconstante en  $T$  de temperatuur. Gegeven twee punten op de vast/gas-overgangslijn van water, kan deze vergelijking gebruikt worden om specifieke  $T$  of  $P$  waardes te bepalen waarbij de faseovergang plaatsvindt. Bij een druk van  $5 \times 10^{-3} mbar$  zal de waterdamp die nog aanwezig is, neerslaan rond  $-68^\circ C$ , dit komt overeen met wat we observeren.

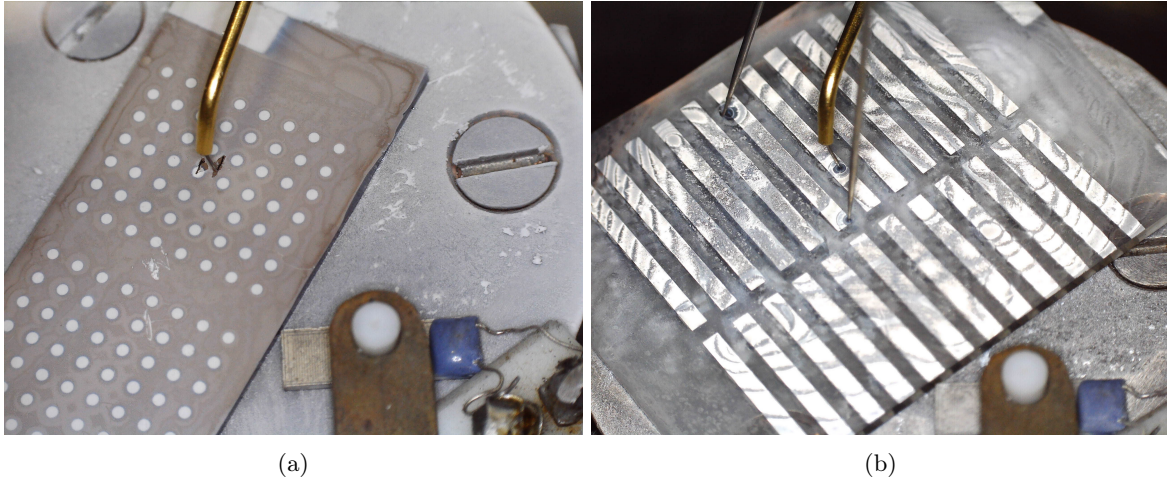
Een interessante bedenking die kan worden gemaakt is wat de druk zou moeten zijn opdat er geen neerslag is van ijs. Om er voor te zorgen dat het ijs pas neerslaat bij een temperatuur van  $100K$ , de laagste temperatuur die deze opstelling kan bereiken, zou de druk  $1.13 \times 10^{-14} mbar$  moeten bedragen. Het volledig elimineren van ijsvorming is dus niet mogelijk, we kunnen enkel proberen de neerslag van ijs minimaal te houden. Dit benadrukt nogmaals het belang van het elimineren van lekken in de opstelling, om accumulatie te voorkomen.

### 3.2 Lekpaden Doorheen het Ijs

Om te onderzoeken of de laag ijs lekpaden veroorzaakt werden twee verschillende samples gemaakt. In beide gevallen werd de evolutie van de gemeten stroom onderzocht over het volledige temperatuurbereik van de opstelling. Indien het ijs zorgt voor observeerbare lekpaden, wordt een vermindering van de weerstand rond  $200K$  verwacht, die niet in lijn is met de metingen bij hogere temperaturen. Indien deze niet wordt geobserveerd kan gezegd worden dat de lekstroom door deze ijsslagen niet meetbaar is en dus geen effect zal hebben op de andere metingen.

#### 3.2.1 Lekstroom Naar Topelektrodes

De eerste test wordt uitgevoerd op een sample met dezelfde structuur als een sample met selectorcellen. Hetzelfde substraat wordt gebruikt, maar enkel de elektrodes worden erop gedeponereerd, identiek aan de topelektrodes die we uiteindelijk gebruiken. Zoals voor de chalcogenide samples wordt door een schaduwmasker met openingen van  $600 \mu m$  gedeponereerd. De gedeponeerde lagen zijn  $50 nm Ru$  op  $30 nm TiN$ . Deze elektrodes staan dus,

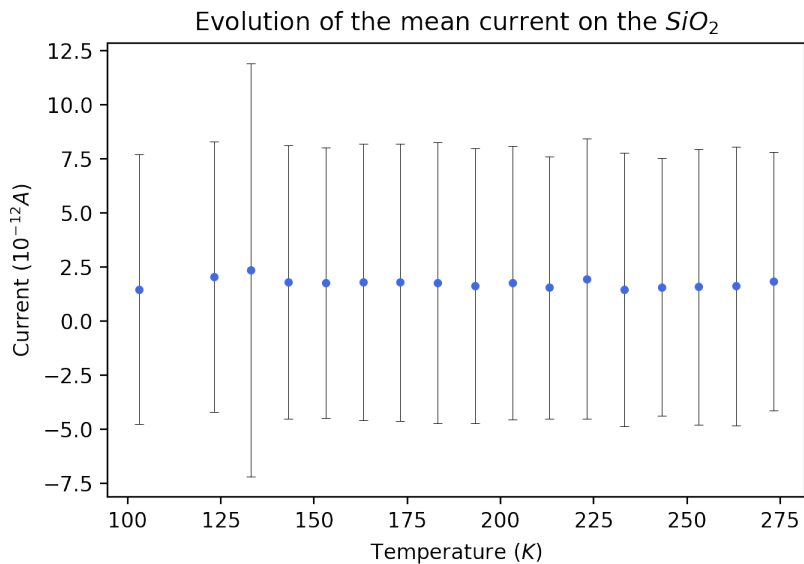


Figuur 3.1: De twee samples die werden gebruikt bij de zoektocht naar lekpaden, bedekt onder een laagje ijs.

doorheen de vias, in direct contact met de bodem van het sample. Een afbeelding van dit sample tijdens de metingen is te zien in figuur 3.1a.

Zoals te zien is in de afbeelding, wordt tijdens het experiment de probe niet op, maar tussen de elektrodes geplaatst. De probe maakt dus enkel contact met het isolerende  $SiO_2$  en meet daarom praktisch geen stroom. Als er een meetbare lekstroom ontstaat na ijsvorming zal dit afsteken tegen de gebruikelijke achtergrond die de SMU meet. In stappen van  $10K$  wordt het sample afgekoeld. Na stabilisatie van de temperatuur wordt een meting uitgevoerd. De meting is een gewone DC meting zoals eerder werd besproken met de trappiramidestructuur tot  $2V$ , met stappen van  $0.005V$ .

Figuur 3.2 toont de evolutie van de lekstroom met temperatuur. Elk datapunt toont de gemiddelde waarde van de absolute waarde van de stroom voor spanningen hoger dan  $1V$ . De foutenvlaggen tonen de standaardafwijking op dit deel van het signaal, dit geeft een idee van de ruis bij dit stroomregime. Bij dit sample heeft de ijsvorming duidelijk geen effect op de lekstroom die wordt gemeten.

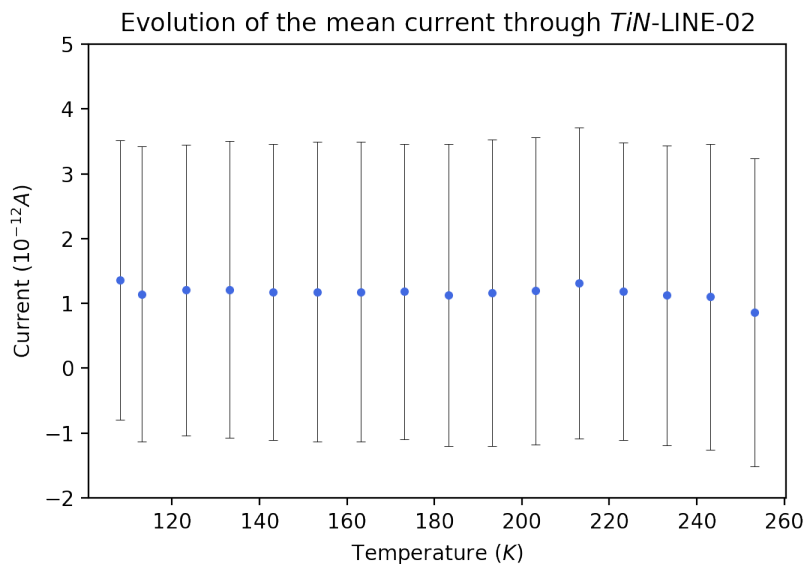


Figuur 3.2: Evolutie van de gemiddelde stroom doorheen het sample met normale elektrodes, bij verschillende temperaturen.

### 3.2.2 Lekstroom Tussen Lijnelektrodes

Bij het eerste experiment was het contactoppervlak tussen het ijs en de elektrode maar zeer klein. Om deze reden wordt een tweede monster gemaakt met grotere lijnvormige elektrodes. Als substraat wordt een objectglasje voor microscopisch onderzoek gebruikt, dit is normaal glas van ongeveer 1 mm dik. Dit substraat is ideaal omdat het een zeer hoge elektrische weerstand heeft. Op dit glas worden parallelle rechthoekige elektrodes gedeponereerd met dezelfde compositie als bij de vorige test. Een afbeelding van het sample is te zien in figuur 3.1b. Bij deze test is er uiteraard geen verbinding met de bodem van het sample. Het doel van deze metingen is dan ook om de lektstroom tussen twee aanliggende elektrodes te onderzoeken. De gemotoriseerde probe wordt gebruikt, samen met de twee manuele probes. De twee naalden worden gebruikt voor redundantie, indien de ene contact verliest, is de andere nog bruikbaar. Ook kan gecontroleerd worden of de naalden nog contact maken door de weerstand tussen de twee naalden te meten. Indien een naald contact heeft verloren, kan dit nog steeds gecontroleerd worden door de gemotoriseerde probe te verplaatsen naar de elektrode met de naalden en de weerstand te meten. Op deze manier kan worden verzekerd dat de lekstroom op een betrouwbare manier gemeten wordt.

Figuur 3.3 toont voor deze set metingen de lekstroom in functie van de temperatuur. De meetpunten in deze figuur tonen dezelfde informatie als bij de eerste test. Deze test bevestigt de resultaten van de vorige test, de gevormde ijslaag zorgt niet voor een meetbare lekstroom tussen de elektroden.



Figuur 3.3: De gemiddelde stroom doorheen het sample met lijnelektrodes, bij verschillende temperaturen.

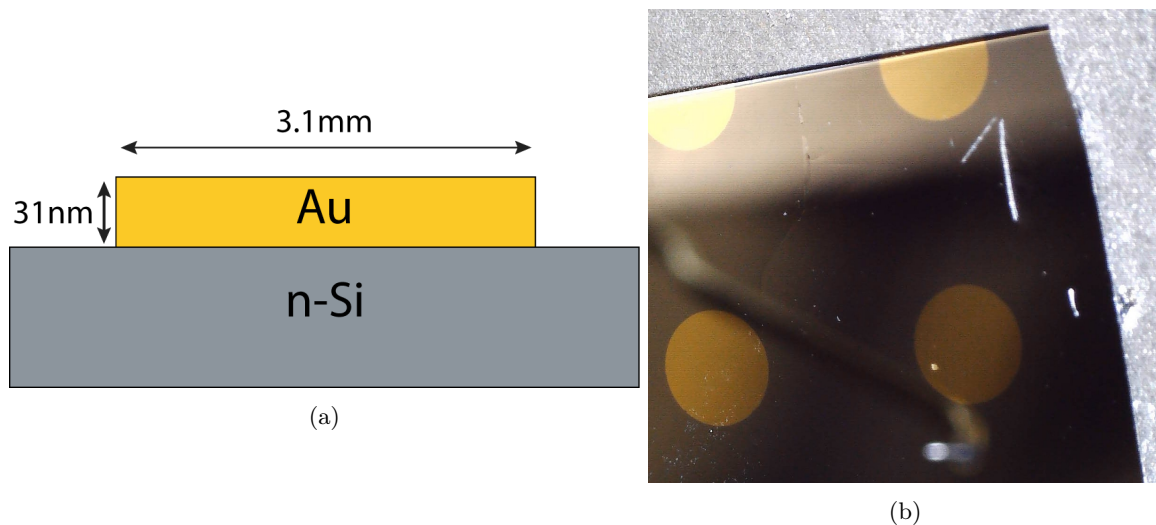


### 3.3 Schottky Barrière

Als laatste test van de opstelling, wordt ze gebruikt om het gedrag te onderzoeken van een systeem dat reeds goed begrepen is: de Schottky barrière. Een Schottky barrière bestaat uit een metaal-halfgeleider contact en heeft een gelijkrichtende eigenschap [24]. Onder spanning in de doorlaatrichting vertoont ze een exponentieel stroom-spanning gedrag. Onder spanning in de sperrichting is de stroom die wordt doorgelaten beperkt tot een verzadigingsstroom  $I_0$ . Omdat de stromen door deze junctie een gevolg zijn van thermische excitatie, zal het stroom-spanning gedrag sterk afhangen van de temperatuur.

#### 3.3.1 Sample Opbouw

De Schottky barrière die wordt onderzocht bestaat uit goud, gedeponeerd op n-type silicium. Een n-type silicium substraat wordt gekleefd en onderworpen aan een  $HF$ -dip om de natuurlijk groeiende oxide laag van het silicium weg te halen. Het  $HF$  bad passiveert het  $Si$  oppervlak met waterstof, waardoor het niet opnieuw zal oxideren. Het doel van deze behandeling is om er voor te zorgen dat de oxidelaag, die  $1 - 2 \text{ nm}$  dik kan zijn geen extra barrière aanbrengt in de junctie. Na de  $HF$ -dip wordt het substraat afgespoeld met water en gemonteerd in de vacuümkamer voor de depositie van de goudlaag. De depositie gebeurt door een schaduwmasker met cirkelvormige openingen van  $3.1 \text{ mm}$  diameter om zo verschillende componenten te definiëren met hetzelfde oppervlak. Via opdamping wordt een laag goud van  $31 \text{ nm}$  gedeponeerd. Deze dikte is geverifieerd door een extra kalibratiesample in de kamer te monteren en hierop XRR uit te voeren. De goudlaag wordt gedeponeerd met opdamping omdat deze methode het substraat minimaal beschadigt. Bij magnetronsputteren komt het targetmateriaal vrij door impact van hoogenergetische ionen, hierdoor zal dit materiaal zelf ook met een hoge energie op het substraat neerkomen. Dit kan het oppervlak beschadigen, de gedeponeerde stof zal het substraat ook dieper binnendringen. Voor het Schottkycontact willen we echter dat de metaal-halfgeleider interface zo proper en abrupt mogelijk is. Figuur 3.4 toont de structuur van de gebruikte samples.



Figuur 3.4: Foto en schematische weergave van de Schottkybarrière samples.

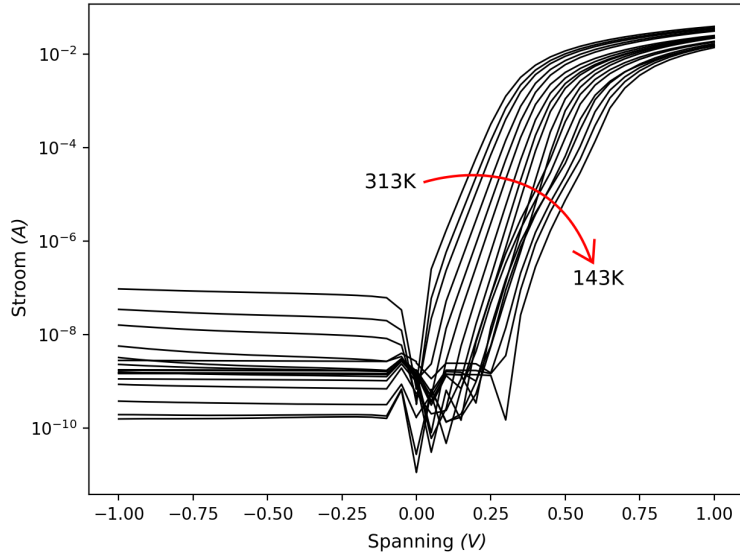
#### 3.3.2 Analyse

Drie verschillende juncties op dit sample worden onderworpen aan statische metingen in het gebied tussen  $-1V$  en  $1V$ , met stappen van  $0.05V$ . Deze metingen worden uitgevoerd op temperaturen tussen  $143K$  en  $313K$  met stappen van  $10K$ . Dit levert de IV karakteristieken van deze componenten. Een voorbeeld van een set metingen is te zien in figuur 3.5. Rond de oorsprong is de vloeiende stroom lager dan wat de opstelling kan meten, hierdoor wordt deze regio gedomineerd door ruis. Het IV gedrag van een Schottky barrière wordt beschreven door volgende vergelijking:

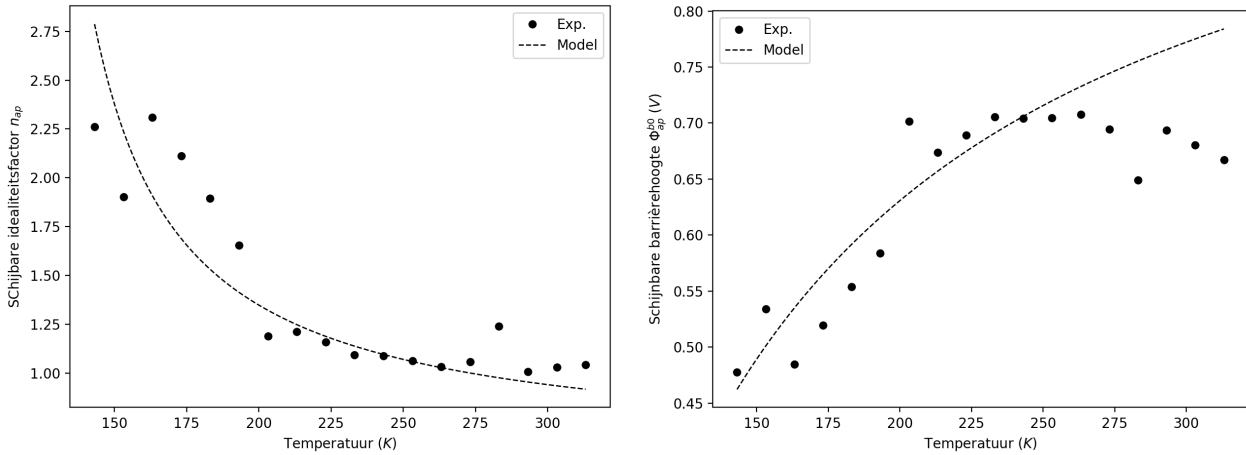
$$I = I_0 \left[ \exp \left( \frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (3.1)$$

met

$$I_0 = AA^*T^2 \exp \left( \frac{-q\phi^{b0}}{kT} \right) \quad (3.2)$$



Figuur 3.5: *IV gedrag van een onderzochte Schottkybarrière bij verschillende temperaturen.*

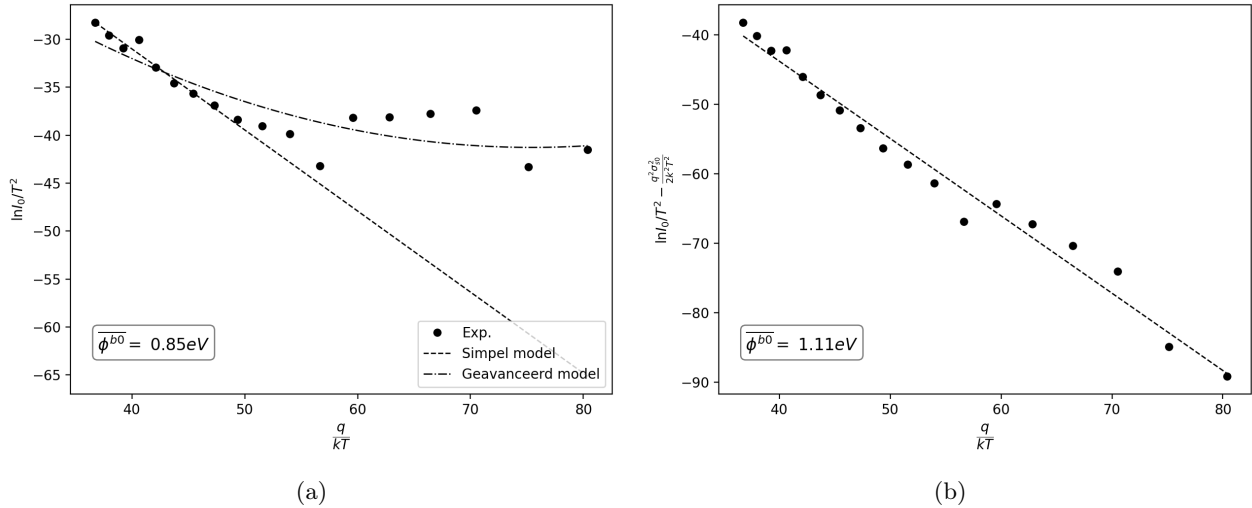


Figuur 3.6: *Evolutie van de schijnbare idealiteitsfactor en barrièrehogte met de temperatuur.*

In deze vergelijkingen staat  $q$  voor de elementaire lading,  $k$  voor de Boltzmannconstante,  $n$  voor de idealiteitsfactor,  $A^*$  voor de Richardsonconstante en  $\phi^{b0}$  voor de barrièrehogte bij  $0V$ . Als Richardsonconstante gebruiken we bij verdere berekeningen  $120Acm^{-2}K^{-2}$ , de gebruikelijke waarde voor n-Si[39]. De idealiteitsfactor  $n$  kwantificeert hoe ideaal de Schottky-interface is, wanneer  $n = 1$ , spreken we over een ideale interface. Door deze vergelijkingen te vergelijken met figuur 3.5 zien we dat deze uitdrukking slechts geldt binnen een bepaald gebied. Bij een hoge aangelegde spanning en dus een hoge stroom bepaalt de serieweerstand van het component het IV gedrag en wijkt het resultaat af van het exponentiële verloop. Door een rechte te fitten aan de gedeeltes waar de curve lineair is, dus waar de stroom nog exponentieel stijgt, kunnen we 2 parameters afleiden:  $n$  en  $I_0$  kunnen respectievelijk afgeleid worden uit de richtingscoëfficiënt en intercept van deze rechte. Nu  $I_0$  bekend is, kan de barrièrehogte bepaald worden op twee manieren. De eerste is temperatuursafhankelijk:

$$\psi^{b0} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{AA^*T^2}{I_0} \right) \quad (3.3)$$

Een andere manier is door het opstellen van een Richardsonplot, deze toont  $\ln(I_0/T^2)$  in functie van  $q/kT$ . Vergelijking 3.2 vertelt ons dat uit een lineaire fit aan deze plot, de barrièrehogte en de Richardsonconstante gehaald kunnen worden. Wanneer echter deze plot wordt opgesteld, is deze slechts lineair bij hoge temperaturen. Figuur 3.6 geeft ons meer inzicht in de reden waarom dit wordt gemeten. Deze figuur toont de idealiteitsfactor en barrièrehogte zoals ze worden berekend uit de IV metingen. We merken een stijging in de idealiteitsfactor bij lage temperaturen, terwijl de barrièrehogte lijkt te dalen. Dit gedrag kan worden verklaard door een model dat er van uitgaat dat de waarde van de barrièrehogte niet homogeen is over het oppervlak van de interface



Figuur 3.7: Reguliere en gemodificeerde Richardsonplot met data van één van de onderzochte junctions.

[33]. In plaats daarvan wordt de verdeling van deze waarde gemodelleerd door een Gaussische distributie met een gemiddelde waarde  $\phi^b(V)$  en variantie  $\sigma_s^2(V)$ , beiden afhankelijk van  $V$ .

De parameters van deze afhankelijkheden kunnen worden afgeleid uit volgende vergelijkingen:

$$\phi_{ap} = \overline{\phi^{b0}} - \frac{q\sigma_{s0}^2}{2kT} \quad (3.4)$$

$$\frac{1}{n_{ap}} = -\rho_2 + \frac{q\rho_3}{2kT} \quad (3.5)$$

Hier staat het subscript ‘ap’ voor ‘apparent’, de schijnbare barrièrehogte en idealiteitsfactor zijn de temperatuurafhankelijke waarden uit figuur 3.6.

Na het bepalen van de parameters uit deze vergelijking kan een gemodificeerde Richardsonplot opgesteld worden, die rekening houdt met het meer geavanceerde model. Een gemodificeerd Richardsonplot toont  $\ln(I_0/T^2) - q^2\sigma_{s0}^2/2kT$  in functie van de inverse temperatuur. Indien de data hier lineair op is, kan de gemiddelde barrièrehogte van de Gaussische distributie afgeleid worden uit de richtingscoëfficiënt van het lineaire verloop. Dit is volstrekt analoog als bij een reguliere Richardsonplot. Figuur 3.7 toont zowel een reguliere als een gemodificeerde Richardsonplot voor één van de componenten die worden onderzocht. Op de reguliere plot is ook het verloop weergegeven voor het geavanceerde model, men kan zien dat dit het resultaat beter beschrijft. Het lineaire verloop van de gemodificeerde Richardsonplot wijst er op dat de metingen goed worden beschreven door dit model. Uit de gemodificeerde Richardsonplot wordt een barrièrehogte  $\overline{\Phi^{b0}} = 1.11\text{eV}$  afgeleid. Een tweede schatting voor deze waarde komt uit het bepalen van de parameters in vergelijking 3.4. Deze fit geeft  $\overline{\phi^{b0}} = 1.06\text{eV}$ . Deze twee waarden liggen dicht bij elkaar en relatief dicht bij de waarden  $\Phi^{b0} = 0.7 - 0.9\text{eV}$  die in de literatuur worden aangehaald. Een mogelijke reden voor de afwijking kan zijn dat het oppervlak gecontamineerd is geraakt in de tijd tussen de  $HF$ -dip en de eigenlijke depositie. Dit kan leiden tot een extra ingebouwde potentiaal in de interface waardoor een schijnbaar hogere barrièrehogte gemeten wordt.

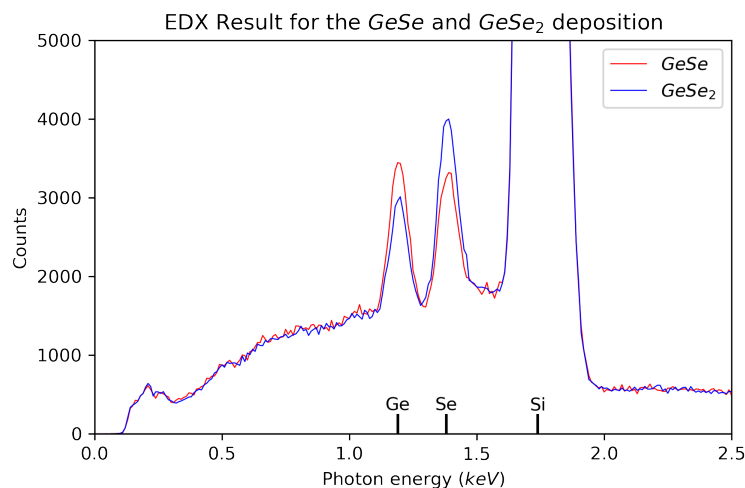
### 3.4 Conclusies

De invloed van het ijs op  $IV$ -metingen werd onderzocht. Er kan worden geconcludeerd dat het ijs niet zorgt voor meetbare lekpaden. Dit werd getest met twee types elektroden, kleine met hetzelfde formaat als de elektroden die uiteindelijk worden gebruikt en grotere lijnelektrodes om zeker te zijn dat er geen meetbare stroom loopt. Als laatste test werd de opstelling gebruikt om een bekend systeem te analyseren, een Schottkybarrière. Het gemeten gedrag kon worden verklaard met een geavanceerd model dat uitgaat een Gaussische verdeling voor de barrièrehogte. Aangezien op deze manier het gedrag goed begrepen is, kan worden geconcludeerd dat het ijs geen effect heeft op de betrouwbaarheid van de metingen.

In dit hoofdstuk gaan we in op de lagen die worden gesputterd en uiteindelijk gebruikt in de elektrische samples. Als eerste wordt de compositie van de lagen besproken en hoe deze wordt bepaald. Ook wordt er ingegaan op hoe EDX-analyse wordt toegepast als routinestap in het depositieproces om zeer accurate composities te bekomen. Daarna wordt de thermische stabiliteit van de lagen onderzocht via in-situ XRD. Dit is een belangrijke eigenschap voor compatibiliteit met de gebruikelijke CMOS Back-End of Line (BEOL) processen. Uiteindelijk wordt via AFM onderzocht welk effect het depositieproces heeft op de ruwheid van het oppervlak. Al deze karakterisatiestappen kunnen enkel worden uitgevoerd op vlakke samples, we gaan er dan ook van uit dat de resultaten ook gelden voor de elektrische samples.

## 4.1 Samenstelling

Voor compositiebepaling wordt een EDX-analyse toegepast met een versnelling van  $6\text{keV}$ . In figuur 4.1 is een voorbeeld te zien van een EDX opname. Deze figuur toont de pieken die worden gebruikt voor de compositiebepaling: de  $L_\alpha$  lijn van  $Ge$  op  $1.19\text{eV}$  en de  $L_\alpha$  lijn van  $Se$  op  $1.38\text{keV}$ . De intensieve piek op  $1.74\text{keV}$  is te wijten aan het  $Si$  substraat. Kalibratiesamples van  $25\text{nm}$  werden gedeponeerd en onderzocht met Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS). RBS levert een zeer accurate bepaling van de compositie. Gebruik makend van de resultaten hiervan werd de EDX analyse voor deze samples gekalibreerd.



Figuur 4.1: EDX spectrum voor een  $GeSe$  en  $GeSe_2$  sample met de relevante pieken aangeduid.

### $GeSe_2$

$GeSe_2$  wordt gesputterd van een enkel target, de compositie kan dus niet getuned worden via sputterparameters. Toch is het niet vanzelfsprekend dat een stoichiometrisch target een stoichiometrische laag oplevert. Het RBS resultaat van  $33.5\text{at}\%$   $Ge$  verzekert ons dat de lagen die we onderzoeken wel degelijk stoichiometrisch zijn.

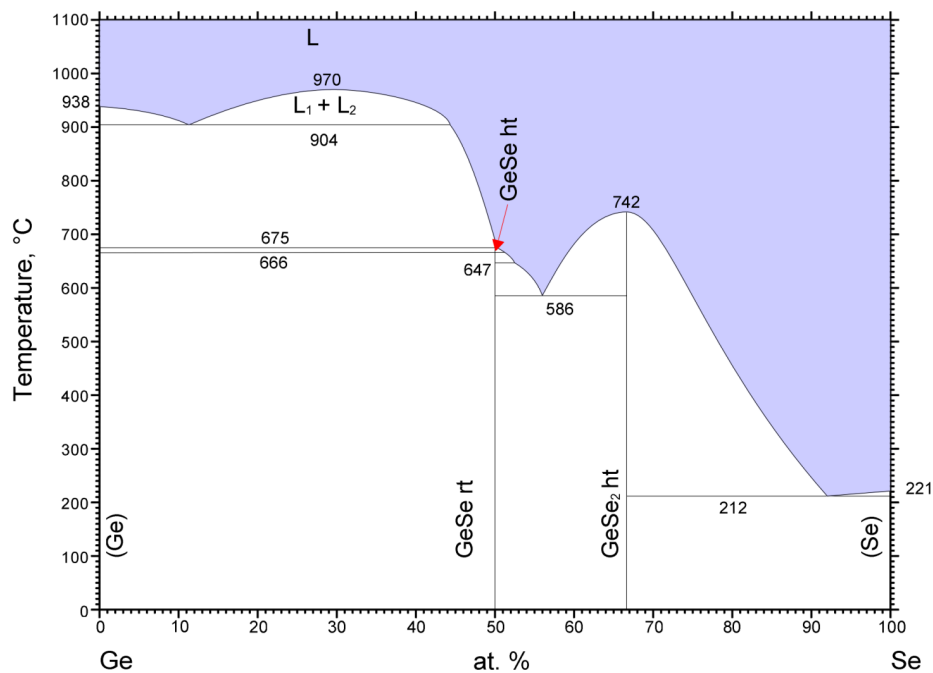
### $GeSe$

De snelheid waarmee een EDX-analyse kan worden uitgevoerd zorgt er voor dat de compositie van de gedeponeerde  $GeSe$  samples nauwgezet in het oog kan worden gehouden. Vóór elke depositie van een elektrisch sample

met  $GeSe$  wordt een nieuw kalibratiesample van  $25\text{ nm}$  dikte gedeponerd. Via EDX wordt de compositie van dit sample bepaald en de sputterparameters worden indien nodig aangepast. Op deze manier kan worden verzekerd dat de laag  $GeSe$  telkens binnen  $1\text{ at}\%$  correct stoichiometrisch is.

## 4.2 Thermische Stabieleit

Om compatibel te zijn met gebruikelijke BEOL processen, wordt van een component verwacht dat het stabiel is tot  $400^\circ\text{C}$ . In figuur 4.2 is een fase-diagram te zien van het  $Ge$ - $Se$  systeem. Dit diagram bevestigt het bestaan van  $GeSe_2$  en  $GeSe$  als kristallijne fases in dit systeem. De smelttemperatuur ligt voor beide composities ver boven  $400^\circ\text{C}$ . Voor OTS selectorcomponenten is er echter een belangrijker fenomeen dat het component kan beschadigen: kristallisatie. De werking van een OTS selectorcomponent is volledig afhankelijk van het feit dat het selectormateriaal zich in amorf toestand bevindt. Om deze reden wordt de thermische stabiliteit van de amorf laag tegen kristallisatie onderzocht. Met in-situ XRD kan precies bepaald worden wanneer de gedeponerde lagen overgaan van amorf naar kristallijne toestand.



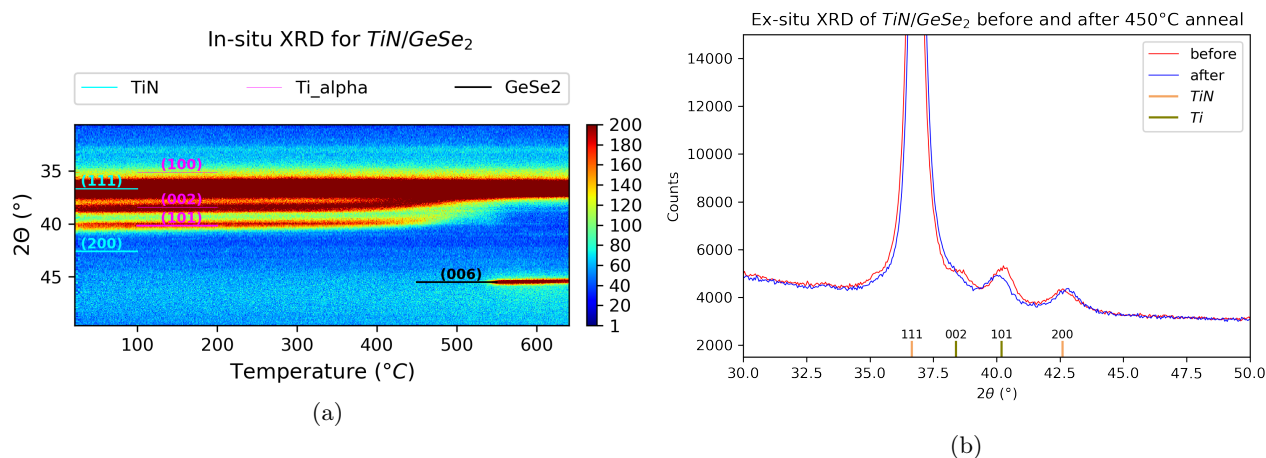
Figuur 4.2: Experimenteel fase-diagram voor  $Ge$ - $Se$  materialen. [26]

Voor beide composities worden samples gedeponerd voor in-situ XRD onderzoek. Deze samples bevatten  $20\text{ nm}$   $TiN$ , gedeponerd over  $50\text{ nm}$  van het chalcogenide op een  $TiN$  substraat. Hiermee wordt de interface met  $TiN$  gesimuleerd die zich in een elektrisch sample voordoet. In een eerste experiment worden stukken van deze samples verhit tot  $650^\circ\text{C}$  met een verhittingssnelheid van  $0.2^\circ/\text{s}$ , in-situ XRD wordt uitgevoerd in twee vensters van  $2\theta = 10^\circ$  tot  $30^\circ$  en van  $2\theta = 30^\circ$  tot  $40^\circ$ . In een tweede reeks metingen worden stukken van de samples verhit tot  $450^\circ\text{C}$  om expliciet de BEOL processen te simuleren. Dit gebeurt met dezelfde verhittingssnelheid. Vóór en na deze verhitting wordt deze keer een ex-situ XRD meting uitgevoerd in het bereik van  $2\theta = 15^\circ$  tot  $55^\circ$ .

### 4.2.1 $GeSe_2$

In-situ en ex-situ resultaten voor  $GeSe_2$  zijn te vinden in figuur 4.3. Hierop is te zien dat de  $GeSe_2$  laag amorf blijft tot ongeveer  $550^\circ\text{C}$ . Dit wil zeggen dat  $GeSe_2$  componenten compatibel zijn met BEOL processen en zonder meer geïmplementeerd zouden kunnen worden. Het ex-situ resultaat vertelt hetzelfde verhaal, er zijn geen pieken te zien als gevolg van de kristallisatie van het  $GeSe_2$ . Op beide plots zijn echter wel andere, zeer intense, pieken te zien. Deze zijn afkomstig van het  $TiN$ -substraat dat wordt gebruikt. Blijkbaar bevat het, naast kristallijn  $TiN$ , ook kristallijn  $Ti$ . Om te verzekeren dat de geobserveerde pieken niet te wijten zijn aan

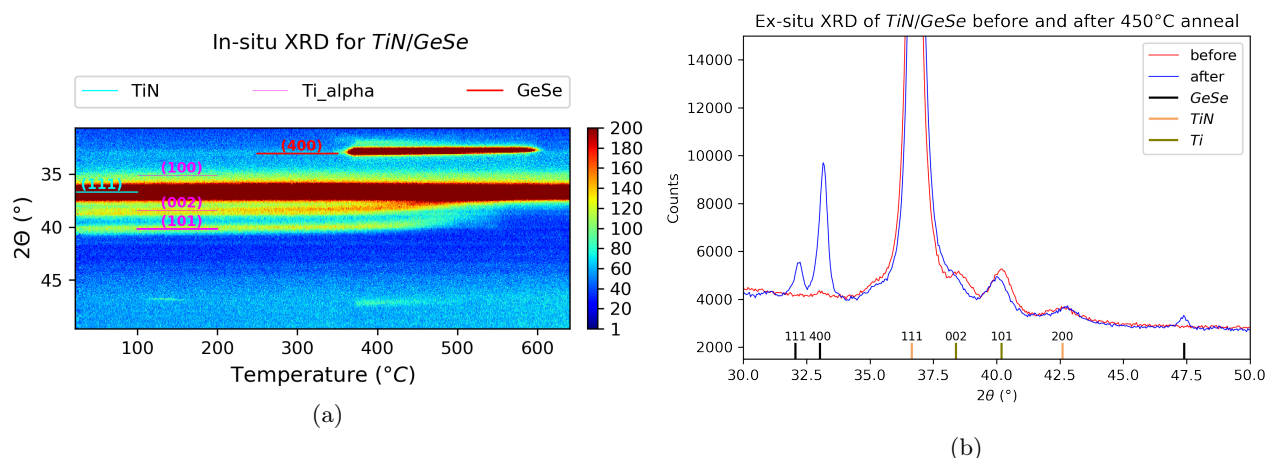
de chalcogenide laag worden dezelfde metingen opnieuw uitgevoerd op twee nieuwe samples met enkel  $TiN$  gedeponerd op  $Si$  en  $TiN$  gedeponerd op het  $TiN$  substraat. Het sample met het  $TiN$  substraat toont dezelfde  $Ti$  pieken, dit bevestigt dat de chalcogenidelaaag amorf blijft.



Figuur 4.3: In- en ex-situ XRD resultaat voor een  $GeSe_2$  sample.

#### 4.2.2 GeSe

Figuur 4.4 toont de resultaten voor het  $GeSe$  sample. De substraatpieken voor  $TiN$  en  $Ti$  zijn hier ook aanwezig, daarnaast is te zien hoe rond  $365^\circ C$  het  $GeSe$  kristalliseert. Een observatie in lijn met resultaten uit de literatuur [14]. Het is duidelijk dat pure  $GeSe$  componenten niet thermisch stabiel genoeg zijn om gebruikt te worden. De literatuur toont dat de thermische stabiliteit sterk verbeterd kan worden door de  $Se$  inhoud van de laag te verhogen [3]. Dit blijkt ook uit onze metingen, de  $GeSe_2$  laag heeft een hogere kristallisatietemperatuur. Een andere manier waarop de thermische stabiliteit verbeterd kan worden is door de lagen te doperen met  $N$ [2]. Dit kan worden gerealiseerd door  $N_2$  gas toe te voegen aan de vacuümkamer tijdens het sputterproces. Voor dit onderzoek blijven we ons echter focussen op ongedopeerd  $GeSe$ , om meer inzicht te krijgen in dit basismateriaal.



Figuur 4.4: In- en ex-situ XRD resultaat voor een  $GeSe$  sample.

### 4.3 AFM

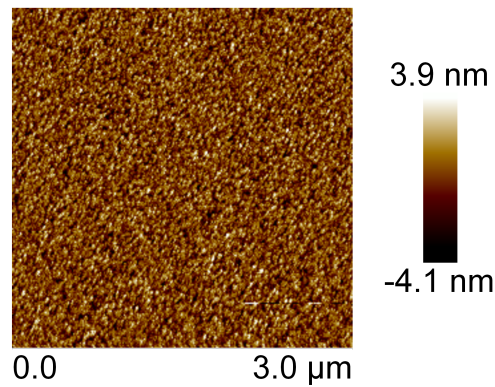
AFM laat ons toe het reliëf van gedeponeerde samples in kaart te brengen. We verwachten dat de gedeponeerde lagen vlak en uniform zijn, enige ruwheid is uiteraard niet uitgesloten. Het substraat zal op zich al een bepaalde ruwheid hebben, het depositieproces mag hier niet te veel ruwheid aan toevoegen. Naast visuele inspectie, kan de ruwheid worden gekwantificeerd via de vierkantswortel van de gemiddelde kwadratische afwijking van de



hoogte tegenover zijn gemiddelde. Deze grootte wordt aangeduid met  $R_q$  of  $R_{rms}$  en is positief gecorreleerd met de ruwheid van het oppervlak.

#### 4.3.1 $TiN$ substraat

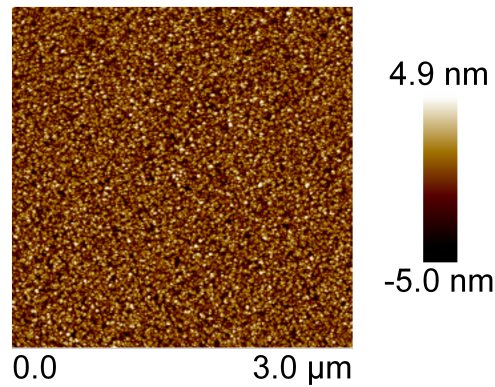
Om een idee te hebben van de ruwheid die we verwachten van de samples die we onderzoeken, wordt eerst een AFM genomen van het substraat waar de samples voor AFM op gedeponereerd zullen worden. Dit is hetzelfde substraat als bij de XRD metingen. Het AFM resultaat is te zien in figuur 4.5, het resultaat voor de ruwheid is  $R_q = 1.12 \text{ nm}$ .



Figuur 4.5: AFM opname van het  $TiN$  substraat,  $R_q = 1.12 \text{ nm}$ .

#### 4.3.2 $GeSe_2$

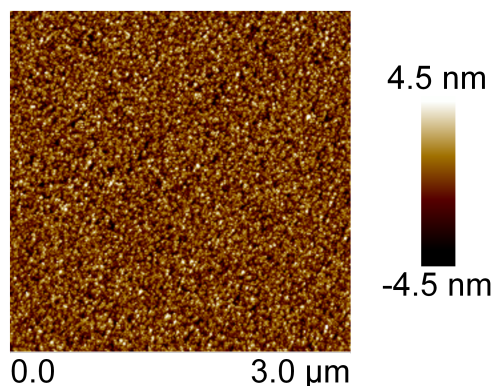
De AFM opname voor een sample met  $GeSe_2$  is te zien in figuur 4.6.  $R_q$  is  $1.40 \text{ nm}$  voor deze meting, dus deze depositie voegt  $0.28 \text{ nm}$  RMS ruwheid toe aan het oppervlak. Dit ligt binnen de vooropgestelde verwachtingen, de gedeponeerde laag is egaal en voegt maar weinig ruwheid toe aan het oppervlak.



Figuur 4.6: AFM opname van het  $GeSe_2$  op  $TiN$ ,  $R_q = 1.40 \text{ nm}$ .

### 4.3.3 *GeSe*

De opname voor de *GeSe*-depositie is te zien in figuur 4.7,  $R_q = 1.25 \text{ nm}$ . Depositie van deze laag vertoont dus ook geen sterke bijkomende ruwheid.



Figuur 4.7: AFM opname van het *GeSe* op *TiN*,  $R_q = 1.25 \text{ nm}$ .

## 4.4 Conclusies

In dit hoofdstuk werd het depositieproces van de materialen die we zullen gebruiken gekarakteriseerd. We bekeken de compositie, de thermische stabiliteit en het reliëf van de lagen zoals ze gedeponerd zullen worden voor gebruik in elektrische samples. De volgende conclusies kunnen worden getrokken:

- Sputteren van het *GeSe<sub>2</sub>* target levert stoichiometrisch *GeSe<sub>2</sub>* op. Dit kan worden geverifieerd met behulp van een gekalibreerde EDX analyse. Deze analyse kan ook worden gebruikt om de compositie van het gecosputterde *GeSe* te controleren en indien nodig de sputterparameters aan te passen.
- Beide composities werden onderworpen aan een in- en ex-situ XRD analyse. De gedeponerde *GeSe<sub>2</sub>* lagen zijn stabiel tegen kristallisatie binnen de temperatuurgrenzen, opgelegd door compatibiliteit met BEOL processen. *GeSe* lagen voldoen niet aan dit criterium, ze kristalliseren rond  $365^\circ\text{C}$ . Dit kan echter worden beïnvloed door de *Se* concentratie te verhogen of door te doperen met bijvoorbeeld *N*. In het verder verloop van de thesis wordt echter nog steeds gewerkt met *GeSe* om meer inzicht te krijgen in deze basiscompositie.
- Met AFM werd gecontroleerd dat de depositie geen onverkleerde ruwheid toevoegt aan het oppervlak. Voor beide composities ziet dit er goed uit, met een respectievelijke ruwheid gegeven door  $R_q = 1.40 \text{ nm}$  en  $1.25 \text{ nm}$  op een substraat met  $R_q = 1.12 \text{ nm}$  kan er van worden uitgegaan dat de depositie op de onderzochte schaal homogeen en egaal is.





In dit hoofdstuk wordt de eerste set metingen besproken die wordt uitgevoerd bij kamertemperatuur. We beperken ons bij deze metingen tot vier soorten component. Van de twee samenstellingen,  $GeSe_2$  en  $GeSe$ , worden telkens twee laagdiktes gedeponerd, in de structuur zoals besproken in sectie 2.3.1. Het gebruikte testvehicle laat toe om componenten te deponeren in via's van verschillende formaten. We beperken ons hier tot componenten met een  $10\mu m \times 10\mu m$  en  $5\mu m \times 5\mu m$  oppervlak omdat van deze type de meeste componenten goed werkten. In totaal beginnen we dus met acht combinaties waarvan de eigenschappen bepaald kunnen worden.

In totaal worden er drie regimes beschouwd waarin het component gekarakteriseerd kan worden bij kamertemperatuur.

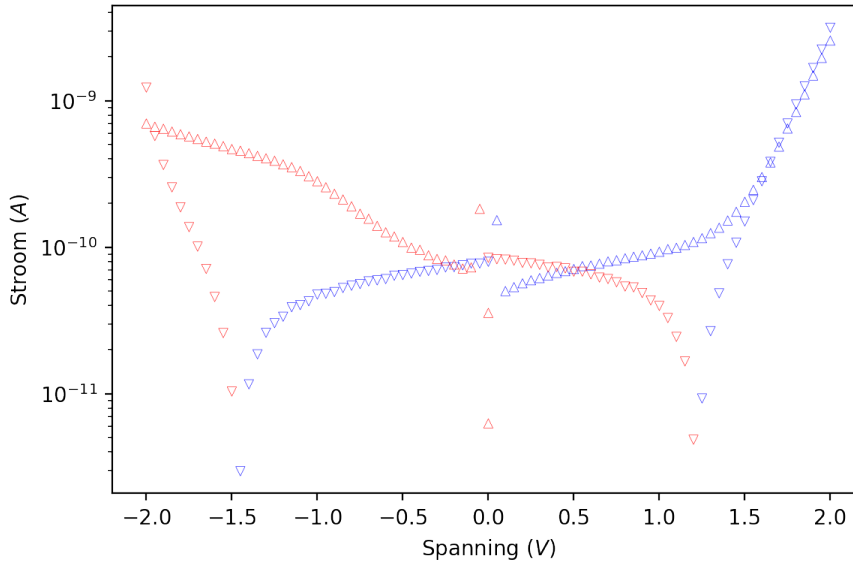
- Statische metingen op verse componenten: Deze metingen worden uitgevoerd op intacte lagen zoals ze worden gedeponerd. Zolang een laag nog niet heeft geschakeld naar een laag-resistieve toestand, wordt ze beschouwd als intact. Dankzij hun hoge gevoeligheid worden DC metingen gebruikt om de lekstroom te meten. De karakterisatie van het conductiemechanisme in het volgend hoofdstuk, maakt ook gebruik van deze metingen. Via statische metingen kan de DC 'first fire' (FF) drempelspanning bepaald worden. Enkel de FF spanning is relevant want na schakelen via deze metingen, blijven componenten altijd hangen in hun laag-resistieve toestand.
- Gepulste metingen: Deze kunnen worden gebruikt om de AC FF drempelspanning te bepalen. Wanneer een component na deze meting terugschakelt naar de hoog-resistieve toestand kan via daaropvolgende metingen de normale drempelspanning bepaald worden.
- Statische metingen op componenten na FF: Componenten die bij AC metingen consequent terugschakelen naar hun hoog-resistieve toestand, kunnen worden gebruikt voor deze metingen. In het bijzonder laat dit ons toe de lekstroom na FF te vergelijken met deze van intacte componenten.

Voordat er wordt ingegaan op het resultaat van deze metingen, bespreken we even een aantal externe effecten die te zien zijn in de IV curve en hoe hiervoor gecorrigeerd kan worden.

## 5.1 Correcties van de IV Curve

Zoals eerder besproken volgt het spanningsverloop bij DC metingen een trappiramide, eerst wordt de spanning in discrete stappen verhoogt, daarna verlaagd. Er wordt verwacht van de gemeten stroom dat ze bij een bepaalde spanning gelijk is, of er nu een stijgende of dalende stap wordt gezet. Bij veel metingen is dit echter niet het geval, vooral wanneer de gemeten stroom zeer laag is. Figuur 5.1 toont het verloop van een typische DC meting. Dit is een figuur met een logaritmische schaal op de y-as, de geplotte stroom is dan ook de absolute waarde van de gemeten waarde. Om te tonen welke waarden positief en negatief zijn, wordt een kleurencode gebruikt, de blauwe punten komen overeen met positieve waardes, de rode met negatieve. Om het onderscheid te maken tussen de stijgende en de dalende trappen, werden verschillende symbolen gebruikt voor de punten. De punten met een  $\triangle$  duiden de stijgende traptredes aan. Met stijgende treden wordt bedoeld dat de absolute waarde van de spanning stijgt. Punten die worden aangeduid met  $\nabla$ , representeren stroommetingen voor de dalende trap. In deze plot vallen een aantal dingen op die kunnen aanwijzen waarom de gemeten stroom zich zo gedraagt. Het eerste wat kan worden opgemerkt is het gedrag van de stroom rond 0V. De eerste paar punten van elke meting liggen typisch veel hoger dan de stroom die daarna wordt gemeten. Aangezien dit gedrag ook wordt geobserveerd zonder dat de probe in contact is, kan dit worden toegewezen aan een capacitieve oplading ergens in de gebruikte opstelling.

We zien ook dat de stroom vlakbij 0V asymmetrisch is wanneer de positieve en negatieve meting met elkaar worden vergeleken. De meting met positieve spanning start met een stroom die een stuk lager ligt in absolute



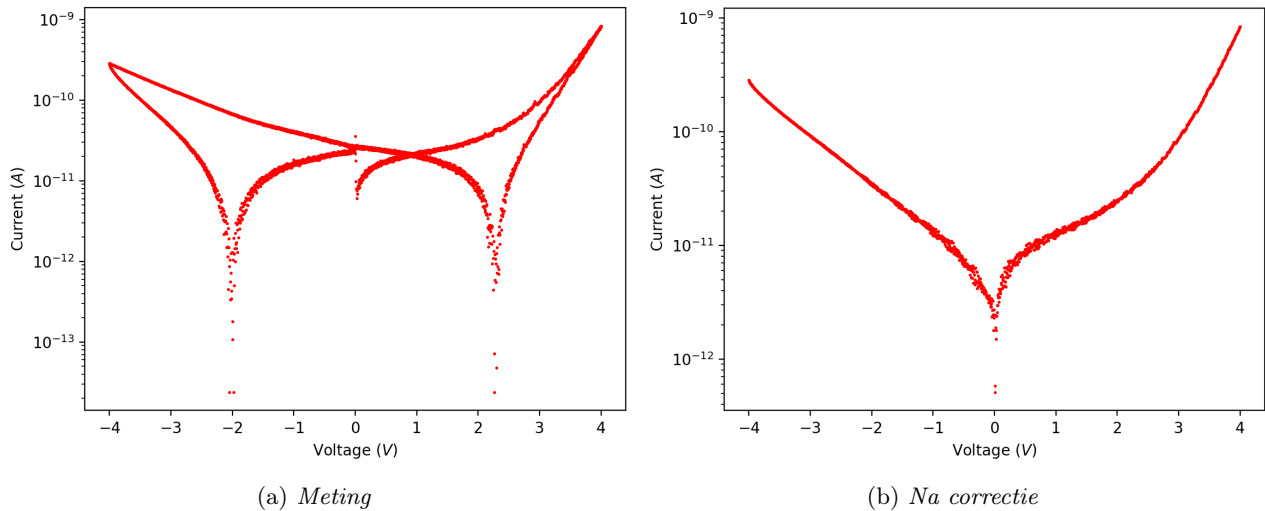
Figuur 5.1: Voorbeeld van een meting op 10 nm  $\text{GeSe}_2$  met stappen van 0.05V.

waarde dan wanneer ze eindigt. De negatieve meting start echter met een stroom die ongeveer gelijk is in absolute waarde aan de stroom wanneer de meting eindigt. Bij alle metingen wordt eerst de positieve meting uitgevoerd met daaropvolgend de negatieve. Wanneer deze volgorde wordt omgedraaid, wordt dit gedrag van de spanning gespiegeld rond de y-as. Dit wijst er op dat dit geen intrinsiek gedrag is van de onderzochte laag, maar een effect van de manier waarop de meting wordt uitgevoerd.

De tweede en meest belangrijke observatie die kan worden gedaan is dat, ondanks de positieve spanning die wordt aangelegd, de stroom negatief wordt bij de neerwaartse stappen van de positieve meting. Een mogelijke verklaring voor dit gedrag kan gevonden worden als we kijken naar de structuur van de componenten zoals ze worden gedeponerd. Elk component bestaat op zich uit twee elektroden met een zeer dun diëlektricum er tussenin. Aangezien dit exact de structuur is van een condensator, spreekt het voor zich dat deze componenten een zekere capaciteit zullen vertonen. Bij elke spanningsstap zal er dus een extra stroom vloeien die de condensatorstructuur op- of ontlad.

In appendix A wordt verder ingegaan op de details van deze theorie. Er wordt gekeken wat de parameters zouden zijn van deze condensator, het gedrag wordt ook kwalitatief gereproduceerd met simulaties. In wat volgt wordt er van uitgegaan dat dit capacitief effect de verklaring is voor de afwijkende stroom bij stijgen en dalen. Dit geeft op zijn minst al een verklaring voor zowel de asymmetrie rond 0V en de negatieve stroom die wordt gemeten. Zoals wordt aangetoond in appendix A, is de stroom dankzij dit capacitief effect afhankelijk van de spanning en de stap die wordt gezet. Corrigeren voor dit effect is dus niet zo gemakkelijk als een offset implementeren. De stroom die wordt toegevoegd aan een meting door het opladen van de condensator is echter praktisch gelijk aan de stroom die wordt afgetrokken bij het ontladen voor dezelfde stap. Dit laat ons toch toe de metingen te corrigeren voor dit effect.

Een volledige behandeling van de opgemeten curves gaat als volgt te werk. Om te corrigeren voor de pieken die intrinsiek zijn aan de opstellingen, wordt eerst een achtergrondmeting afgetrokken van de meting. De achtergrond is het resultaat van een meting waarbij de probe geen contact maakt, op deze manier worden enkel de interne stromen en ruis gemeten. Om te corrigeren voor het capacitief effect, wordt het rekenkundig gemiddelde genomen van de twee stroomwaarden die corresponderen met een aangelegde spanning. Op deze manier zal de extra stroom door opladen de stroom door ontladen laten wegvallen. Indien nodig wordt hier nog een offset aan toegevoegd zodat de stroom gelijk is aan nul, wanneer de spanning nul is. Deze offset is gebruikelijk enkele  $10^{-12}$  A groot en heeft dus weinig effect op de stroom bij hogere spanningen. Figuur 5.2 toont een voorbeeld van het effect van deze correctie op een gemeten curve. Voor alle analyses van statische metingen die hierop volgen, wordt de gecorrigeerde curve gebruikt.



Figuur 5.2: *Het effect van de IV-correctie, gedemonstreerd op een meting van 20 nm GeSe<sub>2</sub> bij 20°C.*

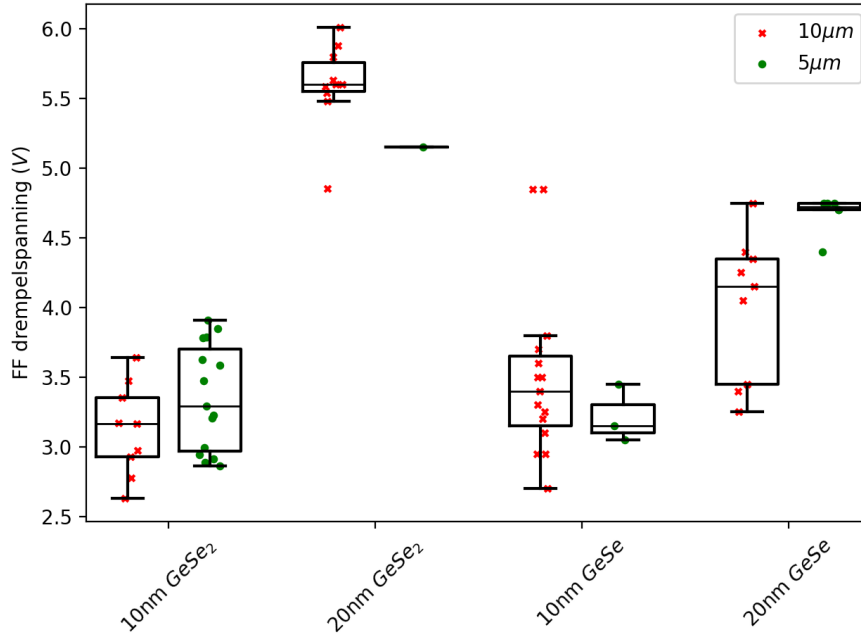
## 5.2 DC First Fire Drempelspanning

Om het aantal componenten dat wordt opgeofferd bij het bepalen van de drempelspanning te beperken, wordt er enkel gekeken naar componenten onder positieve bias. Dit wil zeggen dat de topelektrode op een positieve spanning wordt gebracht. Via DC metingen wordt de FF drempelspanning bepaald voor alle acht types componenten. Om dit te doen wordt een positieve trappiramide aangelegd met een maximum dat hoog genoeg ligt om de lagen te doen schakelen.

Tijdens een DC meting worden specimens langdurig blootgesteld aan een elektrisch veld, veel langer dan bij AC metingen. Deze blootstelling zorgt voor een elektrische stress op de laag, waardoor in het algemeen een lagere schakelspanning wordt verwacht. Elk component dat wordt geschakeld met deze statische metingen blijft hangen in de laag-resistieve toestand. Dit komt waarschijnlijk ook door deze stress, het is ook niet uitgesloten dat de langdurige stroom doorheen de laag-resistieve toestand de structuur van de laag verandert. Dit neemt niet weg dat in de literatuur reeds schakelen met DC metingen is aangetoond. Bijvoorbeeld in referentie [14] is te zien hoe gelijkaardige DC metingen met een externe compliance current worden uitgevoerd op selectorcellen. Het belangrijkste verschil met onze selectoren is de compositie en het feit dat deze componenten beschikken over een ‘on-chip’ serieweerstand.

Figuur 5.3 toont het resultaat van de metingen. Per compositie worden minstens 10 verschillende cellen doorgemeten. Het is duidelijk dat er weinig cellen op  $5\mu\text{m}$  via’s gemeten worden. In het geval van  $20\text{ nm GeSe}_2$  was het bijna onmogelijk deze cellen te schakelen. Bij de andere composities werden deze cellen vooral gespaard voor de metingen uit het volgende hoofdstuk.

De DC drempelspanningen van de  $10\text{ nm}$  lagen van de verschillende composities liggen zeer dicht bij elkaar. Terwijl bij de  $20\text{ nm}$  lagen de  $\text{GeSe}_2$  componenten consequent een hogere drempelspanning vertonen. Dit resultaat is in lijn met wat wordt gerapporteerd in de literatuur: we verwachten dat de drempelspanning stijgt met de  $\text{Se}$  concentratie. Een sterk verschil tussen de  $10\ \mu\text{m}$  en de  $5\ \mu\text{m}$  via’s is niet op te merken.  $20\text{ nm}$  lagen vertonen zoals verwacht een grotere drempelspanning, maar het is belangrijk om op te merken dat dit niet het dubbele is van de  $10\text{ nm}$  lagen. Dit kan er op wijzen dat er binnen de laag geen uniform elektrisch veld heerst.



Figuur 5.3: *Verdeling van de waardes voor de DC FF drempelspanning voor de verschillende componenten.*

### 5.3 Lekstroom van Intacte Componenten

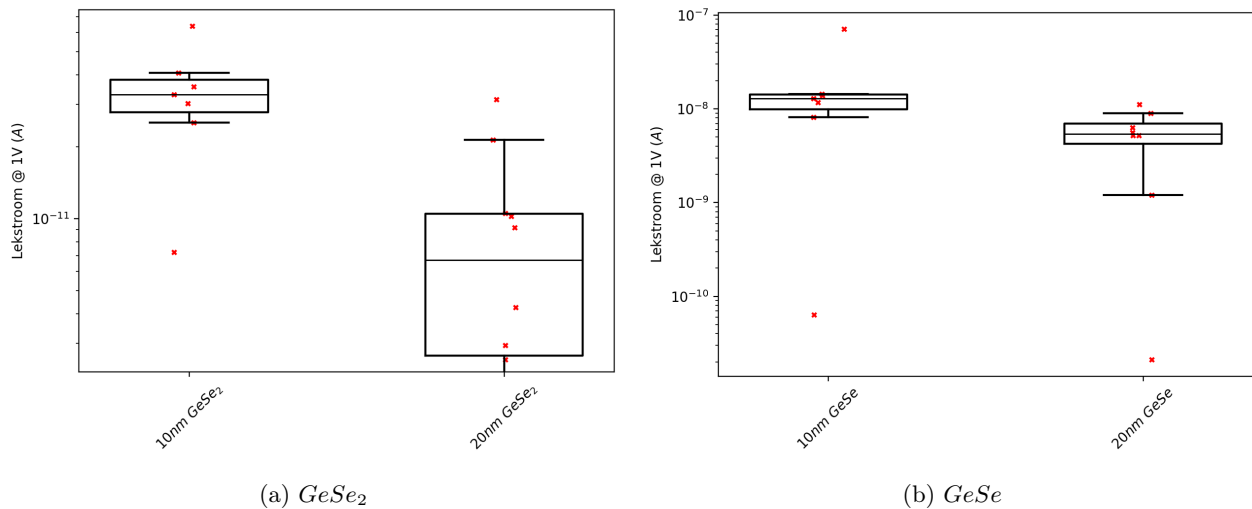
De lekstroom wordt bepaald met statische metingen. De chalcogenidelagen die worden onderzocht hebben een niet-lineair stroomverloop, dus kan er niet echt worden gesproken over de weerstand van een laag. De Ohmse weerstand zal namelijk afhangen van de aangelegde spanning. Uit overwegingen die ook relevant zijn voor de implementatie van deze componenten in 3D geheugenarrays, wordt vaak de stroom bij een bepaalde spanning gebruikt als indicatie voor hoe lek een laag is in de hoog resitieve toestand. In literatuur wordt vaak gesproken over de stroom bij halve drempelspanning ( $I_{OFF}(V_{th}/2)$ ). Het gaat hier voor de duidelijkheid over de AC drempelspanning, aangezien bij de implementatie gebruik wordt gemaakt van deze korte pulsen. Deze grootte is van belang omdat het, samen met  $I_{ON}$  limieten oplegt aan de integratie van deze componenten in een 3D array. Dit komt uiteraard omdat dit de stroom is die zorgt voor lekpaden wanneer een  $V/2$  leesregime wordt gehanteerd.

Om de verschillende composities te vergelijken, wordt nu gekeken naar de stroom door de  $5 \mu m$  via's bij een spanning van  $1V$ . Deze spanning werd gekozen omdat dit dicht in de buurt ligt bij de helft van de drempelwaarde van de componenten die worden onderzocht met AC metingen. Om de resultaten te vergelijken met de lekstroom na first fire, moet het ook mogelijk blijven deze spanning te bereiken na FF. De componenten waarop een AC first fire wordt toegepast blijken nadien zeer gevoelig voor schakelen onder DC metingen, daarom wordt tijdens die metingen het maximum beperkt tot  $1V$ .

Figuur 5.4 toont de resultaten van deze metingen. Het eerste wat opvalt is dat een dikkere laag overeenkomt met een lagere lekstroom, dit is een intuïtief resultaat. We zien ook dat een hogere  $Se$  concentratie gepaard gaat met een veel lagere lekstroom. Dit komt overeen met resultaten uit de literatuur [37]. Naast deze experimentele resultaten werd met DFT ook aangetoond dat een verhoogde  $Se$  concentratie leidt tot een bredere bandgap, in overeenstemming met een lagere stroom. Hetzelfde effect kan nogmaals bekomen worden door de lagen te doperen met  $N$ .

### 5.4 AC drempelspanning

Door korte spanningspulsen aan te leggen en zo de componenten maar zeer kort bloot te stellen aan hoge stroom en spanning, kan een component meerdere keren geschakeld worden. Daarbij wordt een onderscheid gemaakt tussen de first fire en de daaropvolgende schakelingen. Bij alle AC metingen is de spanning die wordt vermeld niet de spanning die wordt aangelegd, maar deze die wordt berekend zoals beschreven in vergelijking 2.2. De first fire drempelspanning ligt gebruikelijk hoger dan de drempelspanningen die daarna worden gemeten. Dit kan worden geassocieerd met de vorming van het schakelend filament.



Figuur 5.4: Verdeling van de lekstroom bij 1V bias voor intacte  $GeSe_2$  en  $GeSe$  componenten.

Drie types pulsen worden gebruikt: 500 ns, 1000 ns en 2000 ns met een piek van 7V of 10V. Wanneer een component kan schakelen bij alle drie deze pulsen, kan worden onderzocht of de drempelspanning hier van afhangt. De 10V puls wordt aangelegd indien de 7V puls er niet in slaagt om de laag te doen schakelen. Dit kan variëren voor componenten binnen dezelfde compositie, aangezien de spanning die effectief over het component staat afhangt van de weerstand van het component.

Voor de diepgaandere analyse met AC metingen en de daaropvolgende metingen worden de componenten beperkt tot de twee best functionerende. Doordat niet alle componenten met 20 nm  $GeSe_2$  geschakeld kunnen worden, worden deze niet verder onderzocht. Aangezien  $GeSe$  lagen sowieso al een hogere lekstroom vertonen, wordt het dikste van de twee types gekozen voor de verdere metingen.

### 5.4.1 First Fire

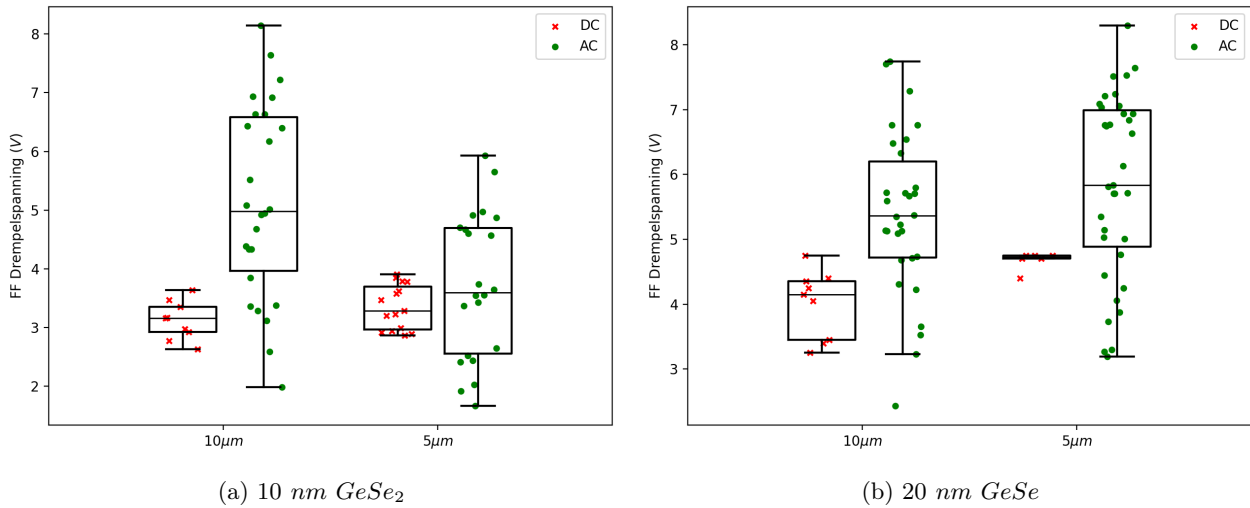
De meeste componenten kunnen enkel voor de eerste keer geschakeld worden na meerdere blootstellingen aan een 2000ns/10V puls. Dit komt waarschijnlijk omdat bij de kortere pulsen de aangelegde spanning niet hoog genoeg is om schakelen teweeg te brengen. Veel lagen die niet schakelen onder korte pulsen, doen dit wel wanneer de serieweerstand verwijderd wordt, dit verhoogt dan ook de spanning over het component. Componenten die worden geschakeld zonder weerstand, blijven zeer vaak wel hangen in de laag resistieve toestand. Om deze reden wordt consequent de serieweerstand gebruikt bij dit onderzoek.

Figuur 5.5 toont de gevonden drempelspanningwaardes, vergeleken met de DC drempelspanningwaardes. We zien dat AC drempelspanning van een component gemiddeld hoger ligt dan de DC drempelspanning van hetzelfde component. Wat ook opvalt is dat op deze AC drempelspanning een veel grotere spreiding ligt dan op de DC spanningen. Net zoals bij de DC metingen is er geen aanwijzing dat de 10  $\mu m$  componenten zich significant verschillend gedragen op dit vlak dan de 5  $\mu m$  componenten.

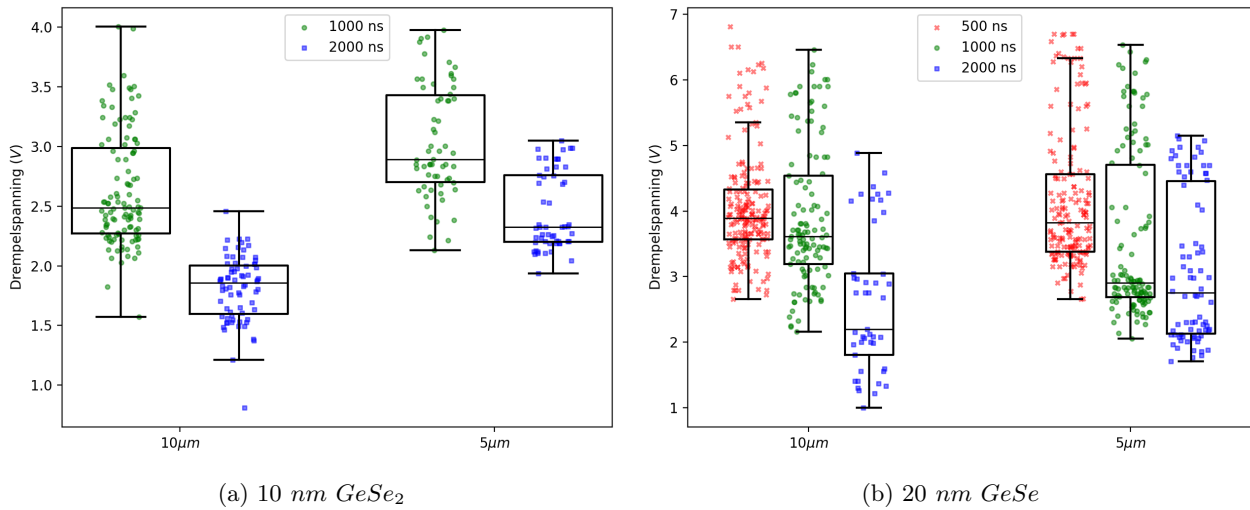
### 5.4.2 Na First Fire

Componenten die consequent terugschakelen naar de hoog resistieve toestand, kunnen worden gebruikt om de drempelspanning te bepalen na first fire. Ook wordt er onderzocht of deze spanning afhangt van de duur van de puls. We verwachten dat een langere puls er voor zal zorgen dat het component meer kans heeft om te schakelen bij een lagere spanning. Elk schakelend component wordt blootgesteld aan ongeveer 10 pulsen van elk type.

De resultaten zijn te zien in figuur 5.6. De 500ns puls slaagt er niet in om  $GeSe_2$  componenten te doen schakelen, daarom zijn hier geen resultaten van. Een mogelijke reden kan zijn dat voor deze korte puls een spanning nodig is die niet bereikt kan worden met de 10V puls. We zien ook dat, ondanks de grote spreiding, er kan opgemerkt worden dat een langere puls leidt tot een lagere drempelspanning. Dit is in lijn met de resultaten die werden voorgesteld door Chai et al. in referentie [7]. Zoals eerder besproken spreekt dit de resultaten van Kabuyanagi et al. in referentie [20] tegen. De reden hiervoor is niet onmiddellijk duidelijk, maar bijvoorbeeld de verschillende composities en kortere pulsen kunnen aan de basis liggen van dit gedrag.



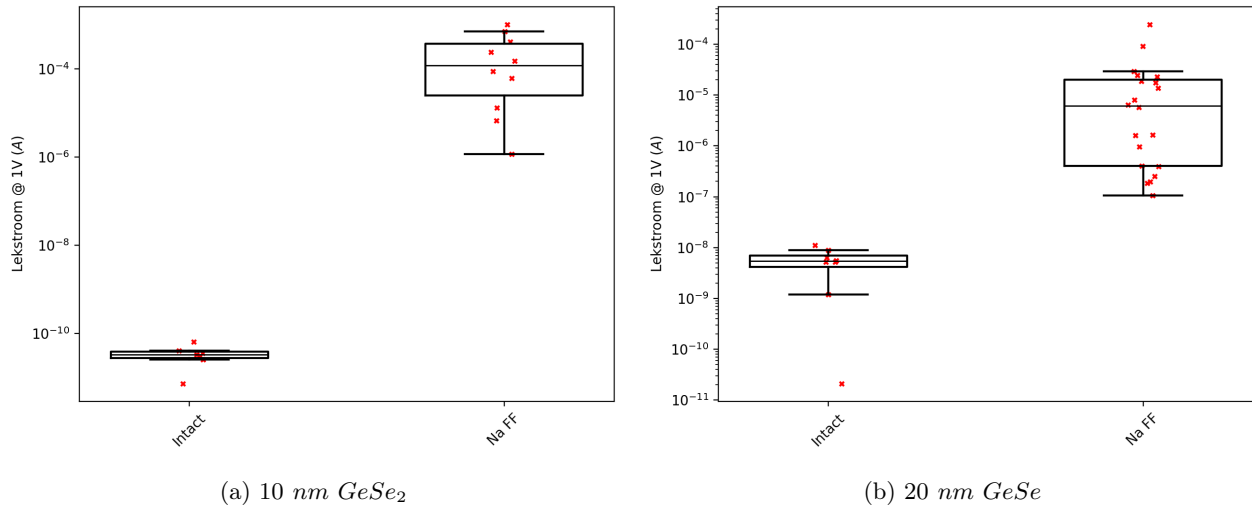
Figuur 5.5: Verdeling van de waarden voor de gecorrigeerde AC FF drempelspanning in vergelijking met de DC resultaten.



Figuur 5.6: Verdeling van de waarden voor de gecorrigeerde AC drempelspanning, bij verschillende pulsbreedtes.

## 5.5 Lekstroom na First Fire

Van componenten die consequent schakelen, kan met DC metingen de weerstand bepaald worden in de hoog resistieve toestand. Figuur 5.7 vergelijkt de gemeten lekstroom van de componenten met de resultaten van de intacte componenten. Het is duidelijk dat het schakelen de weerstand van deze componenten drastisch heeft verlaagd. De gemeten waarden voor de lekstroom liggen veel hoger dan de waarden die typisch worden vermeld in de literatuur. Aan de oorzaak hiervan kan liggen dat de componenten die in dit onderzoek worden gebruikt grootteordes groter zijn in oppervlakte dan de componenten die typisch in de literatuur worden beschreven. Er wordt meestal van uit gegaan dat de geleiding gebeurt via een filament, zodat de oppervlakte geen invloed kan hebben op de gemeten stroom, maar het is mogelijk dat door de veel grotere oppervlakte er meerdere filamenten ontstaan.



Figuur 5.7: Vergelijking tussen de lekstroom voor en na FF voor de geselecteerde componenten.

## 5.6 Conclusies

Op kamertemperatuur werden metingen uitgevoerd om het schakelgedrag van de chalcogenides beter te leren kennen. De lekstroom van de componenten voor en na first fire werd gemeten en de effecten van verschillende lengtes van aangelegde pulsen werden onderzocht. De volgende conclusies kunnen worden getrokken:

- Zoals wordt verwacht door elektrische stress en de lange duur van de meting, ligt bij statische metingen de first fire drempelspanning gemiddeld lager dan bij gepulste metingen. Componenten, geschakeld met een DC meting, schakelen niet terug naar hun hoog resistieve toestand, dit komt waarschijnlijk doordat er irreversibele veranderingen plaatsvinden in de laag als gevolg van de hoge stroom.
- Zowel de AC als DC first fire drempelspanning liggen hoger dan de AC drempelspanning na first fire.
- Er is een duidelijk invloed van de lengte van de aangelegde pulsen op de drempelspanning. Door langere pulsen aan te leggen, worden lagere drempelspanningen geobserveerd.
- De lekstroom van  $GeSe_2$  componenten in intacte toestand ligt beduidend lager dan die van de  $GeSe$  componenten. Ook wordt er geobserveerd dat dikkere lagen een lagere lekstroom vertonen.
- First fire zorgt voor een sterke verhoging van de lekstroom in beide composities. De gemeten lekstroom is hoger dan wat wordt vermeld in de literatuur, maar dit kan liggen aan de sterk verschillende oppervlakte die onze componenten hebben.

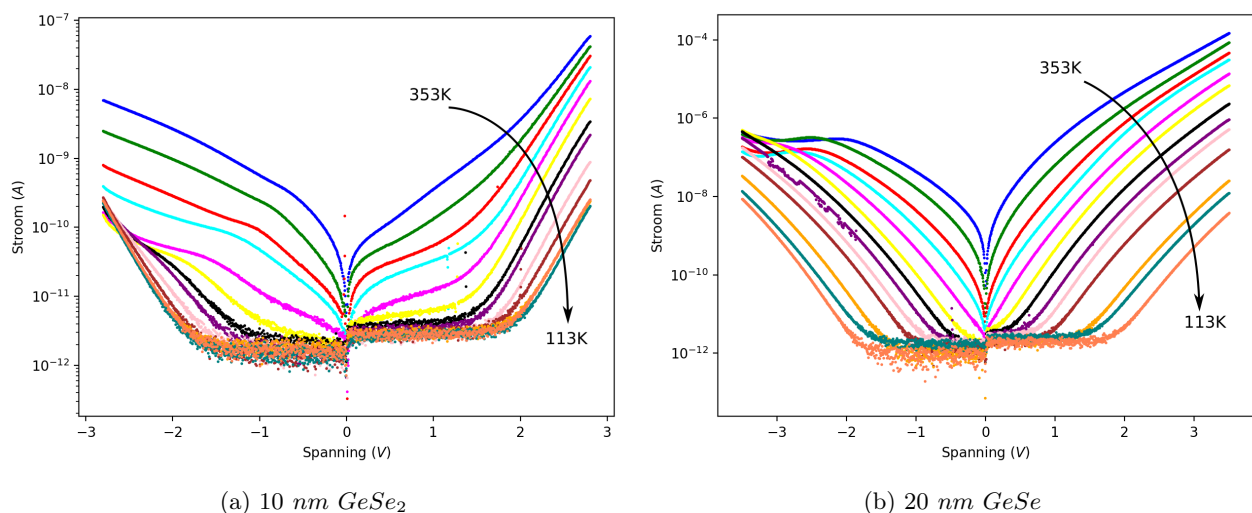




In dit hoofdstuk wordt dieper ingegaan op het geleidingsmechanisme van de lagen die worden onderzocht. Eerst wordt bekeken welke conductiemechanismes domineren in welke regimes van de IV plot. Er wordt ook wat verder ingegaan op de geobserveerde asymmetrie die de IV curves vertonen. De gekoelde metingen laten toe de parameters van het Poole-Frenkel model af te leiden dat de geleiding karakteriseert. Door resultaten van intacte componenten te vergelijken met componenten na first fire, wordt meer inzicht verkregen in wat gebeurt tijdens deze eerste schakeling.

## 6.1 Analyse van de IV Curves

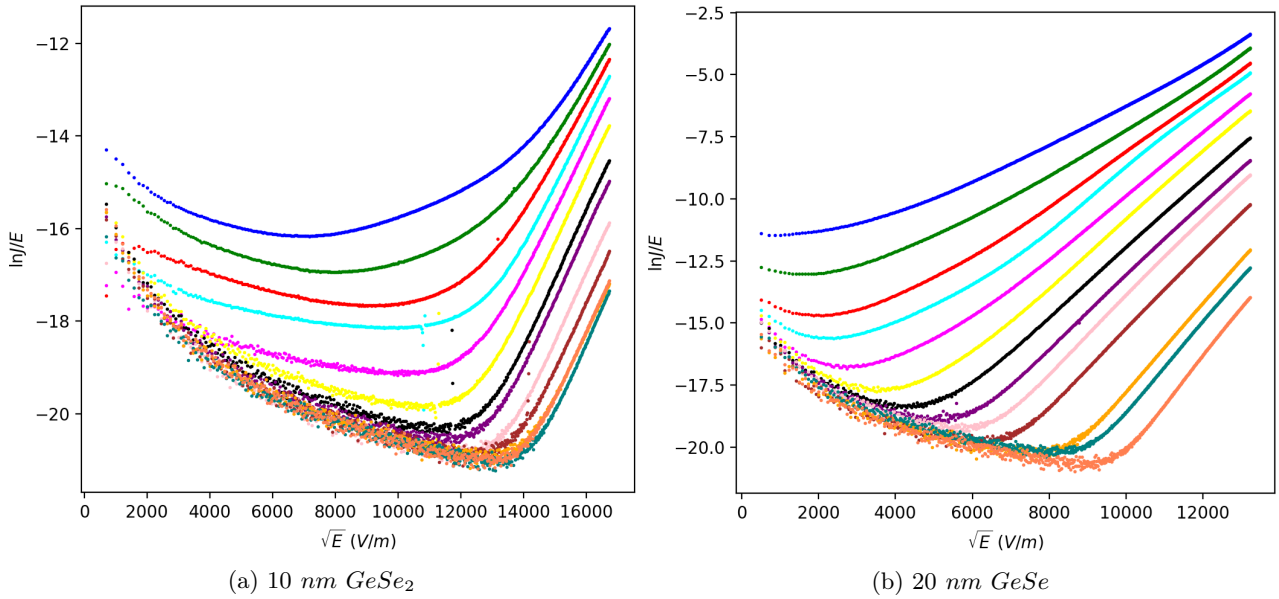
Met de opstelling voor gekoelde metingen wordt het sample afgekoeld en verhit in stappen van  $20K$ . Bij elke temperatuur worden zowel positieve als negatieve statische metingen uitgevoerd met een maximum dat afhangt van de laag die wordt onderzocht, de spanning wordt aangepast in stappen van  $0.005V$ . Het maximum wordt zo gekozen dat de laag niet schakelt, er wordt ruim onder de DC drempelspanning gebleven. Figuur 6.1 toont voorbeelden van een set metingen op beide composities. Hierop is duidelijk het effect te zien van de dalende temperatuur, hoe lager de temperatuur, hoe lager de gemeten stroom. Dit is typisch voor een mechanisme waarbij het elektron afhangt van thermische energie om een barrière te overkomen. Afgaand op de helling van de curves kunnen bij  $GeSe_2$  twee regio's herkend worden, eerst een minder steil en dan een steiler verloop. Dit minder steil verloop is niet te verwarren met de regio's bij de lagere temperaturen waar de stroom te laag is om te meten met het gebruikte instrument. Dit komt overeen met een horizontaal stroomverloop en is terug te vinden bij zowel de  $GeSe$  als de  $GeSe_2$  curves.



Figuur 6.1: Een set metingen op verschillende temperaturen voor beide composities.

### 6.1.1 Conductiemechanisme

Het wordt algemeen aanvaard dat de geleiding in amorfe chalcogenidelagen gebeurt via donorachtige traps. Bijvoorbeeld in werk van Clima et al [10] worden ab-initio simulaties gecombineerd met experimentele resultaten. Voor amorfe,  $Ge$  rijke  $Ge_xSe_{1-x}$  lagen wordt uit fotoconductiviteitsexperimenten een bandgap van ongeveer  $1eV$  gerapporteerd, voor verhoogde  $Se$  concentraties, worden hogere waarden verwacht. De ab-initio resultaten



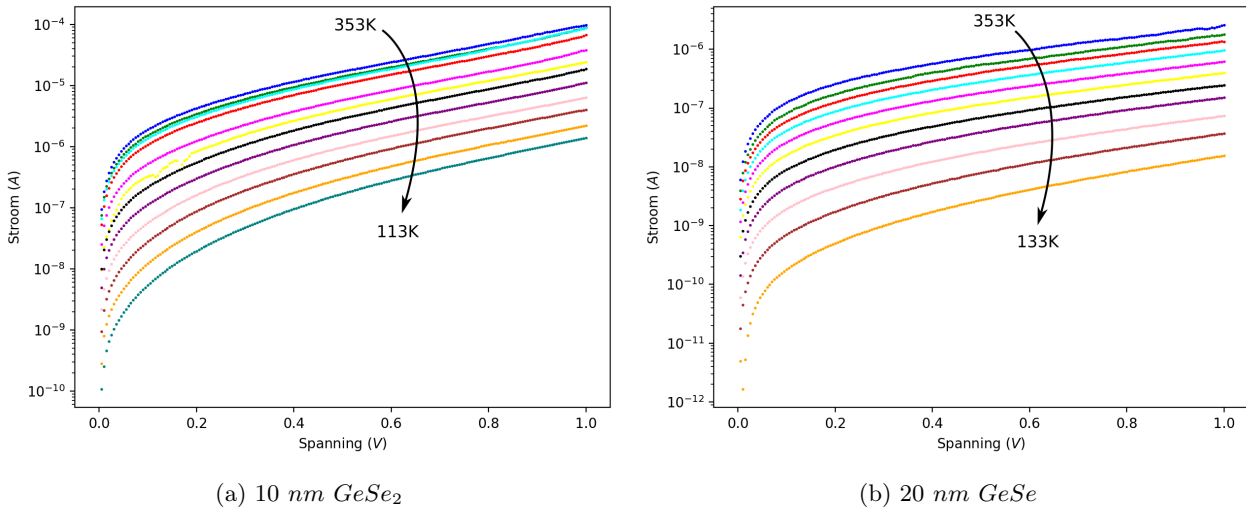
Figuur 6.2: Poole-Frenkel plot voor beide composities.

wijzen er op dat niet-tetragonaal gecoördineerd  $Ge$  aan de basis ligt van de traps in het onderzochte systeem. Door de chaotische structuur van het amorf netwerk, vormen zich dangling bonds. Dit levert energieniveaus in de bandgap die zijn gelokaliseerd op slechts enkele atomen, wat overeenkomt de notie van een trap.

In wat volgt wordt overgaan op stroomdichtheid  $J = I/A$  en elektrisch veld  $E = V/d$ , met  $d$  de dikte van de laag, aangezien dit gebruikelijk is wanneer conductiemechanismes worden behandeld. Het Poole-Frenkel model beschrijft de geleiding van elektronen doorheen het amorf medium via deze traps. Naast dit model zijn er nog een aantal andere modellen die het stroomverloop kunnen domineren. Fowler-Nordheim tunneling en Ohmse conductie worden al zeker uitgesloten, aangezien deze enkel worden verwacht bij zeer lage temperaturen of wanneer er geen andere mechanismes aanwezig zijn. Om zeker te zijn dat Poole-Frenkel conductie verantwoordelijk is voor de geleiding, kan een Poole-Frenkel plot worden opgesteld. Wanneer  $\ln \frac{J}{E}$  wordt geplott in functie van  $\sqrt{E}$ , zal Poole-Frenkelconductie hier een lineair verloop geven. Conductie die wordt gedomineerd door emissie over een Schottkybarrière, daarentegen, wordt gekarakteriseerd door een lineair verloop op een  $\ln J - \sqrt{E}$  plot, indien de temperatuur constant wordt gehouden. Dankzij de aanwezig traps is hopping van de elektronen tussen de traps ook een mogelijkheid als deze dicht genoeg bij elkaar liggen. Hopping kan worden herkend aan een exponentiële spanningsafhankelijkheid voor de stroom, of een lineair verloop in een semilogaritmische plot.

Figuur 6.2 toont Poole-Frenkelplots voor beide composities onder positieve bias. Er valt onmiddellijk op dat beide composities voor hoge aangelegde velden dit geleidingsmechanisme vertonen. De curves zijn lineair bij hoog elektrisch veld, maar wijken af van lineariteit wanneer het veld daalt. Dit wil zeggen dat de Poole-Frenkel conductie de stroom niet meer domineert, er is een ander conductiemechanisme dat overneemt in dit regime. Dit kan geen elektrodeterminerend mechanisme zijn, aangezien een hogere stroom wordt gemeten dan voorspeld door het Poole-Frenkelmodel. Vooral bij  $GeSe_2$  componenten wordt nog een tweede mechanisme vermoed, bij de  $GeSe$  lagen komt de afwijking van lineariteit vooral doordat de stroom te laag wordt om te meten. Ohmse geleiding wordt sowieso niet verwacht, maar dit kan op een zeer simpele manier geverifieerd worden, door een log-log plot te maken. Een Ohms verloop van de stroom zal hierop een helling hebben gelijk aan 1, dat is hier zeker niet het geval. Het bijna lineair verloop van sommige plots in figuur 6.1a bij lagere elektrische velden, doet vermoeden dat geleiding hier gebeurt als gevolg van hopping tussen de traps. Dit is een sterk temperatuursafhankelijk proces, wat ook verklaart dat vanaf een bepaalde temperatuur deze stroom te laag is om te meten.

Het model voor Poole-Frenkelconductie is opgesteld voor de thermische emissie aan een geïsoleerde trap, dit betekent dat de potentiaal die het elektron ondervindt niet wordt beïnvloed door de omliggende traps. In hun werk stellen Ielmini en Zang een model op dat voor dit effect corrigeert. Door de invloed van verschillende traps in rekening te brengen wordt een stroomverloop voorgesteld  $\propto \sinh \alpha V$ . Dit model lijkt hier niet te kloppen, aangezien het een Ohms gedrag voorspelt bij lage velden en een exponentieel verloop bij hoge velden.



Figuur 6.3: *IV curves voor de twee composities na first fire.*

### Na First Fire

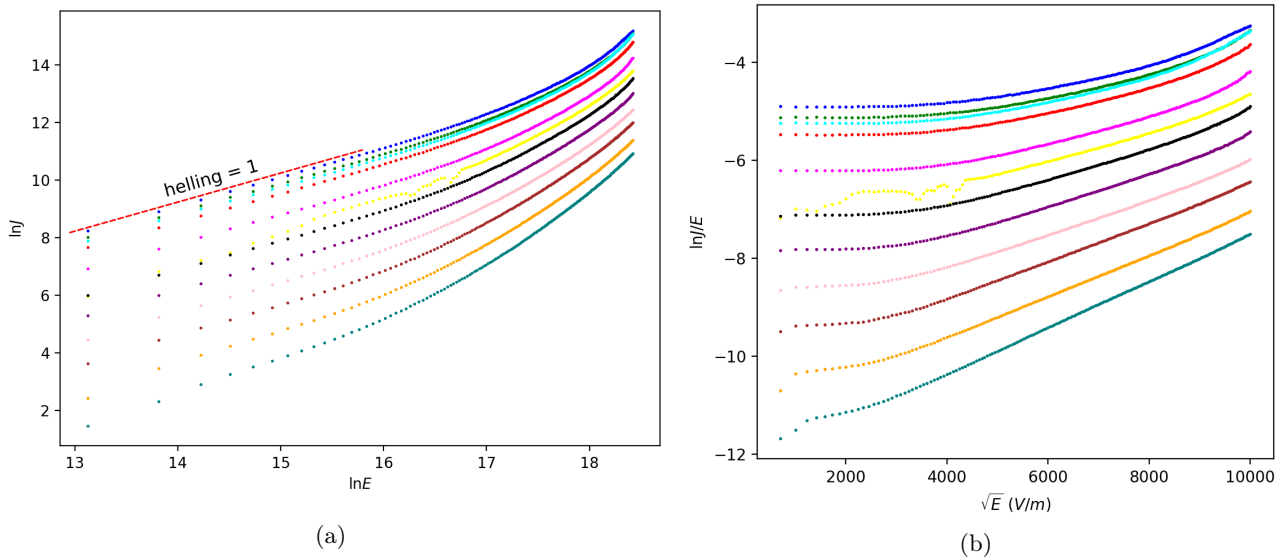
Componenten die een first fire overleven en consequent terugschakelen naar de hoogresistieve toestand, worden ook gebruikt voor een set gekoelde metingen. Op deze manier kan het eventuele effect van deze first fire op het conductiemechanisme bekeken worden. Figuur 6.3 toont opgemeten curves voor beide componenten, er valt onmiddellijk op dat ze een stuk hoger liggen dan bij de intacte componenten. Dit is in lijn met het resultaat voor de lekstroom dat eerder al werd getoond. Waar bij intacte componenten de  $GeSe_2$  curve sterk verschilt in vorm van de  $GeSe$  curve, zien beide plots er zeer gelijkaardig uit. Opstellen van een Poole-Frenkelplot toont dat er nog steeds sprake is van Poole-Frenkel geleiding, dit is te zien in figuur 6.4b. Lettend op het veel kleinere spanningsgebied, kan er ook geconcludeerd worden dat Poole-Frenkel conductie verantwoordelijk is voor een veel groter deel van de conductie. Figuur 6.4a toont als voorbeeld een log-log plot van een  $GeSe_2$  component. Hierop is te zien dat het gebied met een lage aangelegde spanning nu wel wordt gekarakteriseerd door een Ohmse geleiding, herkenbaar aan de helling in dit gebied.

Dit zou kunnen betekenen dat in deze componenten het model van Ielmini en Zang wel klopt. Hun model voorspelt bij hogere spanningen echter een verloop  $\propto e^{\alpha E}$  dat hier niet wordt geobserveerd, de Poole-Frenkelplot toont een lineair verloop voor het overgrote deel van de meeste curves. De curves met de hoogste temperaturen lijken bij de hoogst aangelegde elektrische velden wel licht af te buigen. Dit gedrag wordt geobserveerd in het merendeel van de Poole-Frenkelplots voor  $GeSe_2$  devices, maar niet bij de  $GeSe$  lagen. Wellicht heeft dit te maken met de hogere stroomdichtheid als gevolg van de dunnere laag bij deze devices. Het is dus mogelijk dat er bij hogere spanningen wel degelijk wordt voldaan aan het vooropgestelde exponentieel verloop. Het is niet makkelijk dit te testen, aangezien de lagen onder deze statische metingen al snel schakelen naar een permanente laag resistieve toestand.

Men kan zich afvragen of de intacte componenten zich niet ook gedragen volgens het model van Ielmini en Zang, maar dat het karakteristiek verloop ervan verscholen zit onder de hopping conductie. Dit is een mogelijkheid, maar dan wordt er verwacht dat er bij de  $GeSe$  lagen toch een hint wordt gegeven van dit gedrag. Bij deze lagen blijft P-F conductie immers dominant over een veel groter spanningsgebied, maar de helling op log-log plots van alle intacte componenten blijft significant lager dan 1. Daarnaast zijn bij veel van deze plots de hellingen verschillend bij de verschillende temperaturen, er kan dus zeker niet gesproken worden over een proportionaliteit met  $E$ .

### 6.1.2 Asymmetrie

Een belangrijk aspect van figuur 6.1 is dat de positieve IV curves niet overeen komen met curves aan de negatieve zijde. Als de componentstructuur symmetrisch wordt geacht, zou dit wel zo moeten zijn. Men kan zien dat er vooral bij de hoge temperaturen een verschil is tussen de maximum stroom, maar ook het verloop van de curve. Waar aan de positieve zijde de stroom altijd stijgt met stijgende spanning, wordt er bij sommige temperaturen een negatieve differentiële weerstand (NDR) opgemerkt. Figuur 6.5 toont een van deze curves in detail, daarnaast wordt ook een  $GeSe_2$  curve getoond. Men kan zien dat er in beide situaties sprake is van afwijkend gedrag, terwijl in dit geval enkel  $GeSe$  een NDR vertoont. Het gedrag van de  $GeSe$  curve heeft



Figuur 6.4: *Log-log plot en Frenkel-Poole plot voor een component met 10 nm  $GeSe_2$ .*

de karakteristiek van een ‘negatieve geleider’ of een ‘N-type’ NDR, dit wil zeggen dat het gebied met NDR spanningsgestuurd is [36]. De stroom stijgt tot een bepaalde waarde als gevolg van de spanning en vanaf een zekere spanning begint ze te dalen tot ze een lokaal minimum bereikt en terug begint te stijgen. Dit komt overeen met een IV curve in de vorm van de letter ‘N’.

Wanneer een selector schakelt, lijkt deze ook een regio met NDR te vertonen, dit wordt ook aangekaart in het analytisch model van Ielmini en Zang. Dit model voorspelt dit echter enkel wanneer er wordt geschakeld. Daarnaast is de NDR bij schakelen van een andere soort, we hebben het dan over een ‘negatieve weerstand’ of ‘S-type’ NDR. Bij dit soort NDR wordt het gedrag bepaald door de stroom, vanaf een bepaalde stroom lijkt de spanning over het component te dalen. Omdat het hier dus gaat over een N-type NDR en de laag niet schakelt, wordt er van uitgegaan dat het gedrag zoals beschreven in het model door Ielmini en Zang niet aan de basis ligt van deze observaties.

De belangrijkste bron van asymmetrie in de structuur van de gebruikte componenten is de oxidelaag die op de bodemelektrode aanwezig is. Het gedrag is afhankelijk van de temperatuur, bij  $GeSe$  vertonen enkel de hogere temperaturen dit gedrag, wat wijst op een thermische activering of afhankelijkheid. Zoals te zien is in figuur 6.1 is het afwijkend gedrag bij de  $GeSe_2$  lagen veel prominenter bij ietsje lagere temperaturen. Dit doet vermoeden dat er een beperkt temperatuurbereik is waarin de stroom beperkt wordt door een wisselwerking tussen twee mechanismes. De conductie doorheen de laag zelf wordt mogelijk gemaakt door traps met een donorkarakter, wat betekent dat de conductie wordt gedomineerd door elektronen. Dit brengt ons dichterbij twee mogelijke verklaringen voor het gedrag.

## Elektroninjectie

Een eerste mogelijke verklaring voor de asymmetrie kan worden gezocht in de verschillende juncties tussen de elektroden en de chalcogenide. Tussen de topelektrode en de actieve laag bestaat een metaal-halfgeleiderjunctie, terwijl de bodem bestaat uit een metaal-metaaloxide-halfgeleiderjunctie. Beide juncties hebben uiteraard een verschillende gedrag en dus een verschillende efficiëntie waarmee elektronen in de laag kunnen geïnjecteerd worden. Onder positieve bias krijgt de topelektrode een positieve spanning, dit wil zeggen dat elektroninjectie gebeurt aan de interface met de oxidelaag. Onder negatieve bias zal elektroninjectie gebeuren aan de metaal-halfgeleider interface. Dit wilt zeggen dat injectie via de oxidelaag zorgt voor het verwachte gedrag, terwijl de ‘propre’ interface de stroom lijkt te beperken. De injectie van ladingdragers in halfgeleiders is een thermisch gedreven proces, wat de temperatuursafhankelijkheid kan verklaren. Het beperkt bereik waarbinnen dit gedrag wordt geobserveerd zou kunnen worden toegewezen aan een wisselwerking tussen de elektroninjectie en de bulk conductie. In de regio’s waar de stroom beperkt lijkt zou dit dan komen omdat de injectie niet genoeg ladingen kan leveren voor de conductie zoals voorspeld door het model. Wanneer de curves wel symmetrisch zijn komt dit doordat de bulkconductie de beperkende factor is voor de stroom.

De verbeterde injectie bij de junctie met oxidelaag kan een gevolg zijn van barrièrevermindering als gevolg van het oxide. Transitiemetaaloxides staan bekend als manier om barrièrehoogtes te manipuleren doordat ze dipolen

in de interface veroorzaken met een extra ingebouwde potentiaal als gevolg. In het bijzonder worden lagen zoals  $ZrO_2$  en  $TiO_2$  gebruikt om de elektroninjectie te verbeteren bij organische LEDs [15].

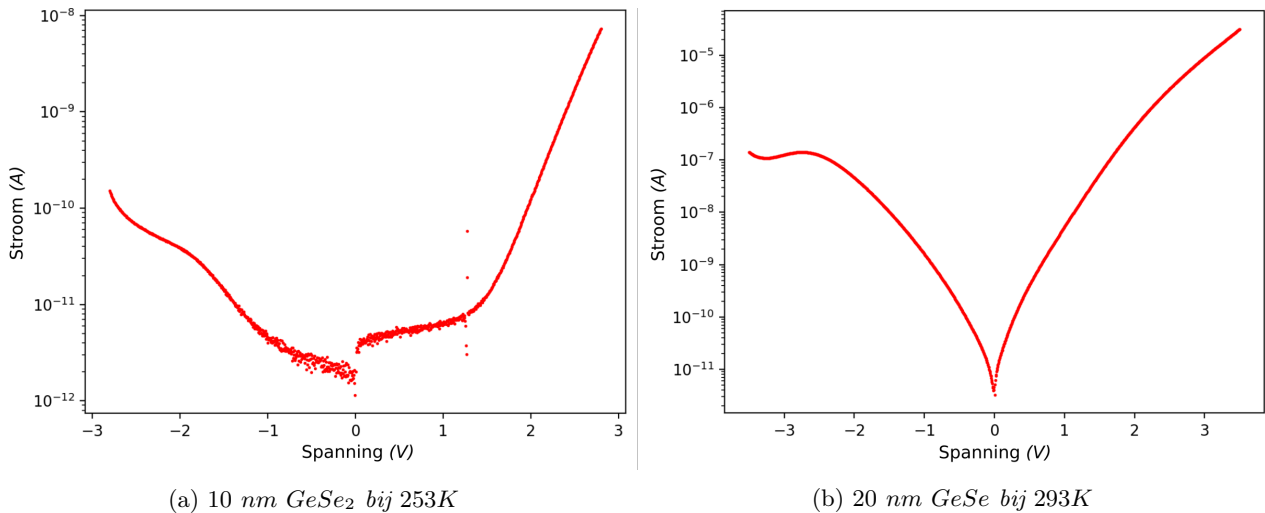
Dit impliceert natuurlijk wel dat, in een perfect symmetrisch component, de stroom zich zowel onder positieve als negatieve spanning zou gedragen zoals de negatieve kant van ons asymmetrisch component. Aangezien dit niet overeenkomt met observaties uit de literatuur, lijkt dit zeer onwaarschijnlijk. Indien dit toch correct zou zijn, opent dit de mogelijkheid om bijvoorbeeld de lekstroom te beïnvloeden met behulp van een dergelijke oxidelaag.

### Eigenschap van de Oxidejunctie

Een tweede optie is dat de asymmetrie niet komt door de verschillende interfaces aan beide kanten van de chalcogenidelaag, maar doordat de junctie met de oxidelaag anders is gebiased bij de twee gevallen. Het kan bijvoorbeeld zijn dat er onder positieve spanning een filament wordt gevormd doorheen de oxidelaag, dat vanaf een bepaalde negatieve spanning terug wordt afgebroken. Deze theorie kan getest worden door te kijken of dit gedrag zich voordoet indien er nog geen positieve spanning werd aangelegd.

De N-vorm van de  $GeSe$  curve doet ook denken aan de karakteristiek van een tunneldiode. In een tunneldiode zorgt de veranderende uitlijning van de bandgaps van beide halfgeleiders voor eerst een stijgende tunnelstroom die afneemt vanaf een bepaalde spanning. Daarna zorgt thermische geleiding weer voor een stijgende stroom. Dit gedrag is enkel zichtbaar bij positieve bias, terwijl bij negatieve bias de tunnelstroom blijft bestaan. Uiteraard is de structuur aan de bodemelektrode anders, maar het is mogelijk dat, analoog aan de werking van de tunneldiode, een veranderende uitlijning van de conductieband of trapniveaus met het quasiferminiveau aan de metaalkant aan de basis ligt van dit gedrag.

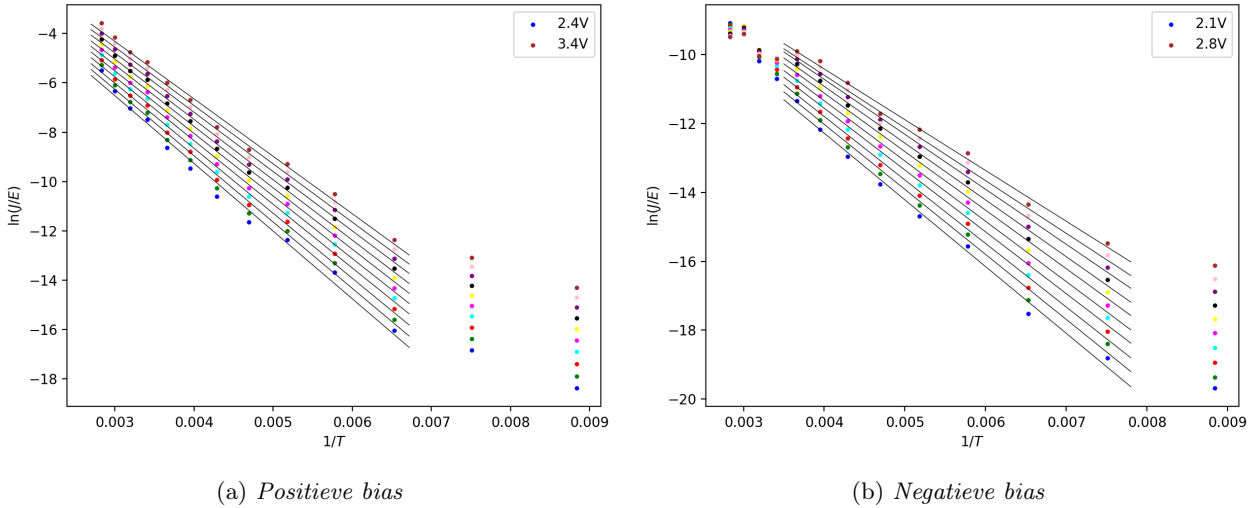
Op deze asymmetrie wordt even verder terug gekomen, er is echter nog steeds geen duidelijke reden voor dit gedrag. Er wordt duidelijk afgeweken van Poole-Frenkel geleiding, de analyse van de negatieve curves wordt daarom beperkt tot curves en spanningsgebieden die zich wel correct gedragen.



Figuur 6.5: *Asymmetrie, geobserveerd in lagen van beide composities.*

## 6.2 Afleiding van de Trapdiepte

Een elektron dat gevangen is in een trap ondervindt een barrière waardoor het niet kan ontsnappen. Het energieniveau van de trap bepaalt de hoogte van deze barrière, hoe ver dit niveau onder de conductieband ligt, wordt de trapdiepte genoemd. Het ontsnappen van het elektron is een thermisch proces, er wordt verwacht dat bij lagere temperaturen de kans op ontsnappen daalt. Dit betekent dat met behulp van een Arrheniusplot de barrièrehogte bepaald kan worden die het elektron ondervindt. Wanneer een spanning wordt aangelegd over de laag, zal de barrière die het elektron ondervindt dalen aan één kant. Er wordt dus een verschillende barrièrehogte verwacht voor verschillende aangelegde spanningen.



Figuur 6.6: Arrheniusplot bij verschillende positieve en negatieve spanningen met fit.

Figuur 6.6 toont Arrheniusplots voor een 20 nm GeSe laag, voor zowel positieve als negatieve aangelegde spanningen. Op een Arrheniusplot kan informatie over een thermisch geactiveerd proces afgeleid worden door een lineaire fit te doen. De schijnbare barrièrehogte komt dan overeen met de helling van de gefitte rechte. We kunnen dit ook inzien door te kijken naar de uitdrukking voor de stroom in het Poole-Frenkel model.

$$J = C \times E \exp \frac{\beta\sqrt{E} - q\phi}{kT} \quad (6.1)$$

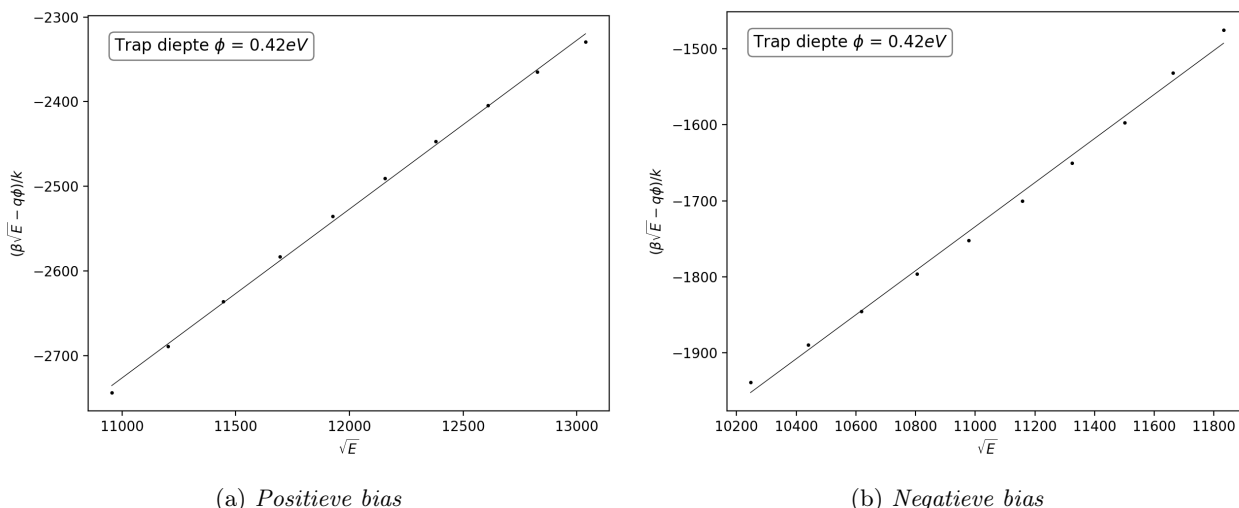
$$\Rightarrow \ln \frac{J}{E} = \ln C + \frac{\beta\sqrt{E} - q\phi}{k} \times \frac{1}{T} \quad (6.2)$$

Men kan zien dat voor verschillende waarden van aangelegde spanning verschillende barrièrehogtes worden afgeleid. Dat is ook precies wat wordt verwacht. Vergelijking 6.1 vertelt dat de barrièrehogte, zoals afgeleid uit deze analyse lineair zal afhangen van  $\sqrt{E}$ . Door deze waarden van de schijnbare activeringsenergie te plotten in functie van  $\sqrt{E}$  en hiernaar te fitten, kan zo de absolute barrièrehogte bepaald worden. De intercept van de fit geeft de barrièrehogte terug indien er geen spanning wordt aangelegd, dit komt dus overeen met trapdiepte. Figuur 6.7 toont deze fit, volgens dit resultaat liggen de traps 0.42eV onder de conductieband. In een bandgap van 1eV kan dit dus als een diepe trap beschouwd worden. De afleiding bij GeSe<sub>2</sub> componenten loop volstrekt analoog.

Figuur 6.7 toont een duidelijk verschil tussen de Arrheniusplots voor positieve en negatieve bias. Dit is een gevolg van de asymmetrie bij hogere temperaturen die eerder werd besproken. Zoals te zien is op de figuur worden deze punten uitgesloten bij het bepalen van de lineaire fit. De punten bij de laagste temperaturen wijken in veel gevallen ook af van het lineaire verloop dat in het grootste deel van de plot domineert. Een mogelijke verklaring van deze afwijking kan bekomen worden door te kijken naar figuur 6.1. Bij de lage temperaturen is een groot deel van de stroom te laag om gemeten te worden, slecht bij de hoogst aangelegde spanningen komt de stroom boven deze vloer uit. Het is dus goed mogelijk dat bij de gekozen spanningen voor de Arrheniusplots, de gebruikte stroom nog niet hoog genoeg was om opgemerkt te worden of onbetrouwbaar is doordat ze zo dicht ligt bij de onderlimiet. Bij het kiezen van de spanningen voor deze analyse werd hier natuurlijk wel zo veel mogelijk rekening mee gehouden. En zeker bij de hogere spanningen zouden deze punten zich moeten gedragen volgens het vooropgestelde lineair verband.

Een tweede mogelijke reden voor deze afwijking is dat bij deze temperaturen de stroom niet meer gedomineerd wordt door het Poole-Frenkel mechanisme. Men kan zien dat de gemeten stroom eigenlijk hoger uitkomt





Figuur 6.7: Verloop van de schijbare barrièrehogte in functie van  $\sqrt{E}$  voor positieve en negatieve aangelegde spanning.

dat wat voorspelt wordt door het lineair verband, dit wil zeggen dat dit niet het gevolg kan zijn van een elektrodeterminerend mechanisme. Het is dus mogelijk dat bij deze lage temperaturen een ander mechanisme de kop op steekt. Dit fenomeen wordt in lagen van beide composities geobserveerd. Om hier verder op in te gaan lijkt het nodig om metingen uit te voeren bij nog lagere temperaturen.

Het is belangrijk om op te merken dat het Poole-Frenkelmodel afgeleid is onder ideale omstandigheden, waarbij er slechts één type trap aanwezig is in het materiaal waardoor er kan worden gesproken over een absolute trapdiepte. In het meer realistisch geval en zeker in een amorf netwerk zullen er veel verschillende traps aanwezig zijn, wat leidt tot een distributie van energieniveaus in de bandgap. De trapdiepte die in deze situatie wordt afgeleid moet dus worden beschouwd als een effectieve trapdiepte die slechts een idee geeft van hoe de eigenlijke trapverdeling er uit ziet. Dit geeft een nieuwe mogelijke verklaring voor het afwijkende gedrag bij lage temperaturen, misschien beïnvloedt de temperatuur deze trapverdeling.

### 6.3 Trapdieptes van Intacte Componenten

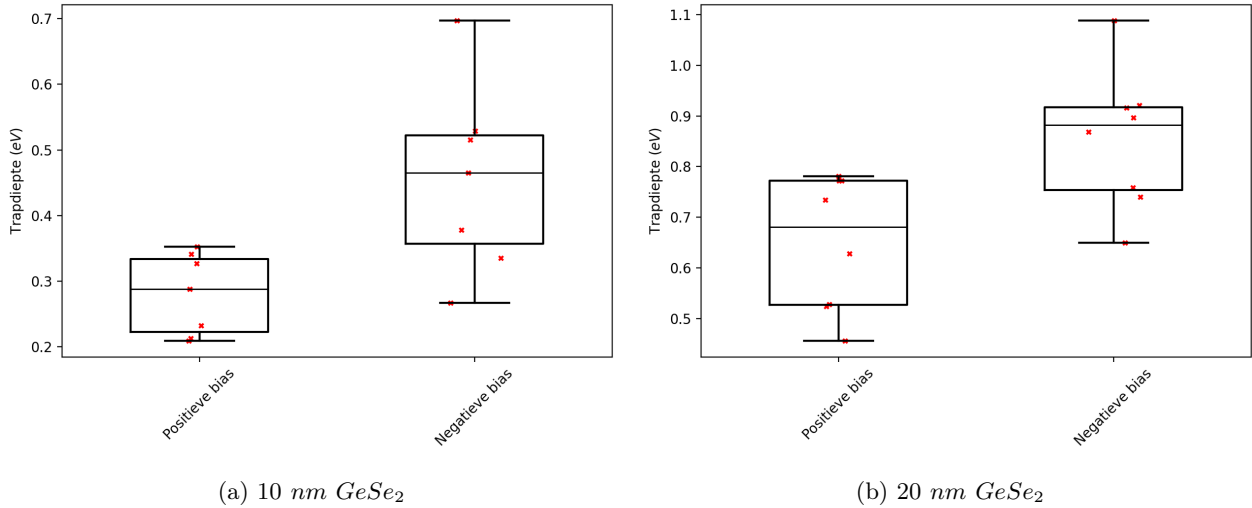
Figuren 6.8 en 6.9 tonen de trapdieptes die worden afgeleid uit intacte componenten. Zowel onder positieve als negatieve aangelegde spanning wordt de analyse uitgevoerd. Voor componenten met een gelijke compositie wordt verwacht dat de trapdieptes overeen komen. Ook wordt verwacht dat de trapdieptes gelijk zijn onder positieve als negatieve bias. Dit is wat we terugzien in de componenten met  $GeSe$  compositie, de  $GeSe_2$  componenten daarentegen vertonen veel variatie in beide aspecten. In het algemeen zijn trapdieptes onder negatieve bias hoger dan deze onder positieve bias. Voor  $GeSe$  is dit verschil minimaal, terwijl dit in de  $GeSe_2$  lagen wel significant is.

De sterke verschillen bij de  $GeSe_2$  componenten kunnen een gevolg zijn van de asymmetrie die wordt geobserveerd bij veel van de curves. Voor veel van de negatieve curves wordt er afgeweken van het Poole-Frenkel verloop, bij de Arrheniusplots blijven daarom slechts weinig punten over voor de lineaire fit. De precisie van de afgeleide waarden lijdt uiteraard onder deze beperking. De componenten met 20 nm  $GeSe_2$  vertonen een andere trapdiepte dan de componenten met 10 nm, terwijl er wordt verwacht dat deze gelijk zijn. Een mogelijke verklaring hiervoor kan zijn dat er een groot verschil is tussen de trapdieptes aan de elektrodes en de trapdieptes in de bulk. In amorf  $GeSe_2$  verwachten we sowieso minder defecten dan in  $GeSe$ , als de laag dun genoeg is, kan het dan zijn dat de bulkdefecten in de minderheid zijn. Bij de dikkere laag is er meer bulk aanwezig en wordt de effectieve trapdiepte die we afleiden omhoog getrokken. Dit zou betekenen dat traps aan de elektrodes minder diep liggen dan traps in de bulk. Mogelijks is dit een gevolg van interfacetoestanden of een gevolg van het afbuigen van de banden bij die interfaces waardoor een lagere effectieve barrière wordt ondervonden. Een verschillende, asymmetrische, bandafbuiging bij de twee elektrodes kan ook aan de basis liggen van het verschil tussen de trapdieptes onder positieve en negatieve bias. De reden dat de  $GeSe$  lagen dit niet vertonen zou dan zijn omdat in deze lagen er veel meer defecten zijn, zodat de bulktraps in beide gevallen de trapverdeling domineren.

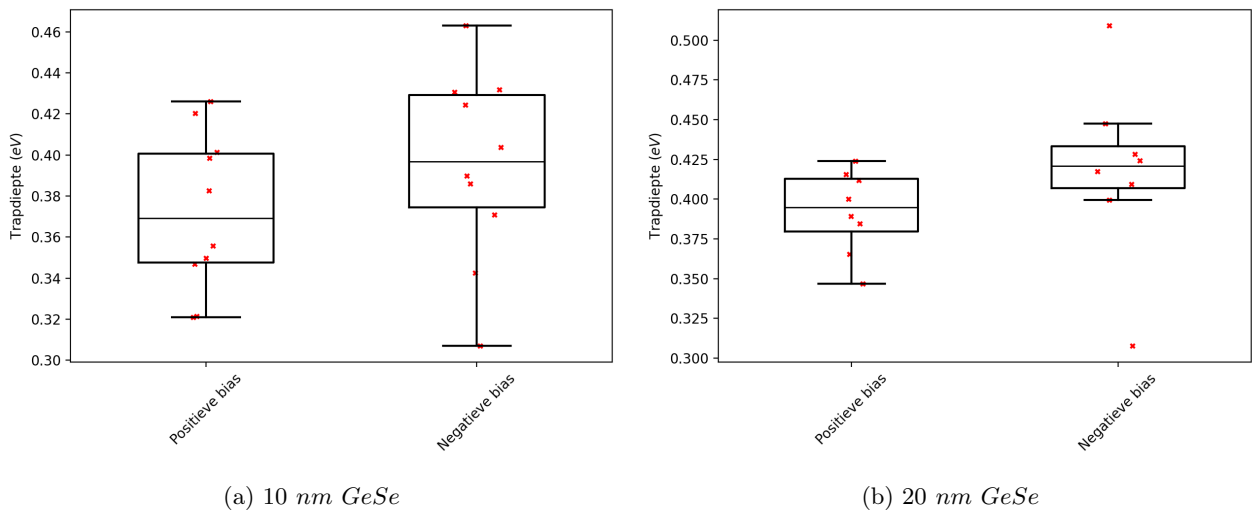
Het resultaat van de  $GeSe$  lagen kan vergeleken worden met de literatuur. In referentie [2] voeren Avasarala



et al. gelijkaardige experimenten uit om de effecten te bekijken van verschillende dopanten op  $GeSe$ -lagen. De componenten die werden gebruikt, bevatten een  $Ru$  bodemelektrode en een  $TiN$  topelektrode. Trapdieptes werden afgeleid op een gelijkaardige manier, maar het lijkt alsof IV metingen enkel werden uitgevoerd op temperaturen hoger dan kamertemperatuur. Dit is dus een groot verschil met de experimenten die hier werden uitgevoerd. Een trapdiepte van  $0.54eV$  wordt gerapporteerd, dit ligt in de buurt van, maar is toch significant hoger dan de  $\approx 0.4eV$  die wij vinden. Een mogelijke verklaring voor dit verschil is de andere bodemelektrode die wordt gebruikt. Onderzoek door Seo et al. heeft reeds aangetoond dat het elektrodemateriaal een belangrijk effect kan hebben op de trapverdeling van deze chalcogenides [31].



Figuur 6.8: Gemeten trapdieptes voor de intacte  $GeSe_2$  componenten.



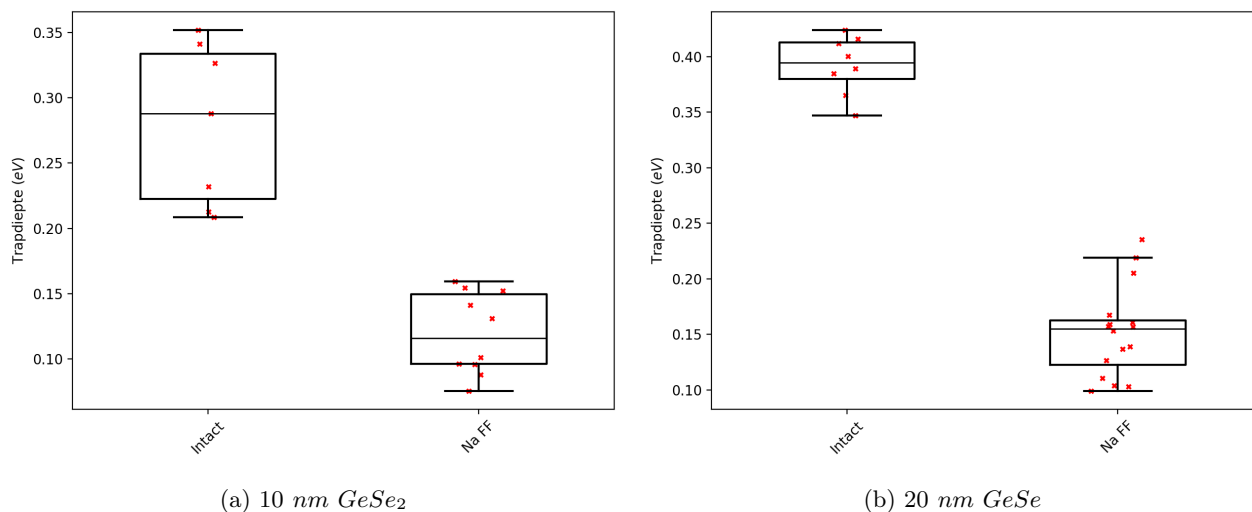
Figuur 6.9: Gemeten trapdieptes voor de intacte  $GeSe$  componenten.

## 6.4 Trapdieptes na First Fire

Aangezien er kon worden geconcludeerd dat componenten na een first fire nog steeds Poole-Frenkel conductie vertonen binnen de spanningen die hier worden onderzocht, is het zinvol hiervan de trapdieptes te bepalen. Figuur 6.10 toont de trapdieptes van de componenten die geschakeld zijn in vergelijking met de resultaten van de intacte componenten. De trapdieptes van beide lagen zijn significant gedaald, dit wil zeggen dat het energieniveau van de traps dichtert bij de conductieband. Dit gedrag komt ook overeen met de hogere lekstroom die wordt gemeten voor deze componenten. Wanneer een elektron gevangen is in een minder diepe trap, wordt het makkelijker om er uit te ontsnappen, met een hogere stroom als gevolg.

Kabuyanagi et al. stellen in referentie [20] een percolatiemodel voor waarbij het schakelen gebeurt door percolatie tussen clusters van gedelokaliseerde elektronen. Deze elektronen zijn afkomstig van defecten in het amorf netwerk, dit kunnen dezelfde defecten zijn die leiden tot de Poole-Frenkel conductie voordat schakelen gebeurt. Dit leidt tot een geleidend filament van clusters van traps met gedelokaliseerde elektronen. Wanneer de spanning laag genoeg is, gaan de meeste elektronen in deze clusters terug over naar een gelokaliseerde staat. Er blijven echter telkens clusters achter met gedelokaliseerd elektronen, doordat dit overeen komt met een lokaal minimum in de vrije energie. Het schakelen heeft duidelijk een effect op de verdeling en aard van de defecten die zorgen voor de geleiding. Door first fire en daaropvolgende schakelingen blijft dus een filament achter met defecten in een deels gedelokaliseerde toestand. Dit kan aan de basis liggen van de grote verandering in afgeleide trapdieptes. Vermoedelijk loopt de lekstroom na first fire voornamelijk langs dit filament.

Wanneer de beide composities met elkaar worden vergeleken, valt het op dat afgeleide trapdieptes zeer dicht bij elkaar liggen. Dit kan betekenen dat de traps die belangrijk zijn in de geleiding na first fire, de defecten die het filament opmaken, van gelijke aard zijn in beide composities. Dit zou ook verklaren waarom de verandering in lekstroom na first fire van de twee composities zo gelijkaardig is.



Figuur 6.10: *Vergelijking van de trapdieptes na first fire met de intact componenten.*

## 6.5 Conclusies

Gekoelde IV-metingen laten toe om het conductiemechanisme doorheen een laag te bepalen. Dit werd voor alle intacte componenten uitgevoerd bij spanningen die onder de drempelspanning blijven. Bepaalde componenten die consequent terugschakelen naar de hoog-resistieve toestand werden ook onderzocht.

- Met dalende temperatuur daalt de stroom die wordt gemeten doorheen de componenten, dit is gebruikelijk voor een thermisch geactiveerd proces. In beide lagen werd aangetoond dat Poole-Frenkelconductie zorgt voor de geleiding. In de  $GeSe_2$  lagen wordt bij lage velden mogelijks een ander mechanisme belangrijk. Het bijna-lineair verloop op de semilogaritmische plot doet vermoeden dat het hier gaat over hopping tussen traps.
- Voor componenten van beide composities is er een temperatuursgebied waar bij hogere negatieve aangelegde spanningen de stroom afwijkt van wat wordt voorspeld door het Poole-Frenkel model. Aangezien dit enkel gebeurt bij negatieve spanningen, liggen de asymmetrische elektrodes aan de basis van dit fenomeen. Dit gedrag gaat bij de  $GeSe$  lagen gepaard met een negatieve differentiële weerstand, wat het fenomeen nog interessanter maakt. Hier is momenteel nog geen verklaring voor, maar aangezien dit gedrag niet wordt vermeld in de literatuur, is het een gevolg van onze depositie.
- Gebruik makend van het Poole-Frenkelmodel kan een effectieve trapdiepte afgeleid worden door de barrièrevermindering te extrapoleren. Aangezien deze amorfe lagen verschillende soorten defecten kunnen bevatten is de berekende trapdiepte slechts een indicator voor het gemiddelde van de onderliggende trapverdeling. In de  $GeSe$  lagen is de trapdiepte onafhankelijk van de dikte en min of meer gelijk bij positieve en negatieve bias. Over het algemeen leveren metingen onder negatieve bias hogere trapdieptes, dit zou een gevolg kunnen zijn van een verschillende bandafbuiging aan de twee elektrodes.
- Traps in  $GeSe$  componenten liggen dieper dan bij  $GeSe_2$  en de diepte is afhankelijk van de dikte van de laag. Een mogelijke verklaring voor dit gedrag is dat, omdat  $GeSe_2$  minder defecten vertoont, de traps aan de interface met de elektroden de trapverdeling domineren. Bij de dikkere laag is er meer bulk aanwezig en zullen er meer bulktraps bijdragen aan de trapverdeling. Dit zou impliceren dat bulktraps dieper liggen dan interfacetraps. De reden dat  $GeSe$  dit niet vertoont zou dan zijn omdat deze meer bulktraps bevat en deze de distributie altijd domineren.
- Bij de analyse van geschakelde componenten wordt nogmaals de Poole-Frenkel geleiding vastgesteld. De analyse voor de trapdieptes levert in de twee gevallen waarden die dicht bij elkaar liggen en veel lager zijn dan bij intacte componenten. De trapverdeling die zorgt voor de conductie verandert dus sterk tijdens de first fire. Dit strookt met de theorie dat de first fire zorgt voor het vormen van een filament van defecten die gedelokaliseerd raken bij het schakelen. De overeenkomst tussen de trapdieptes van de twee composities kan er op wijzen dat de defecten die zorgen voor de conductie van hetzelfde type zijn.

## 7.1 Opstelling voor Gekoelde Metingen

De aanpassingen die werden gedaan aan de opstelling doorheen de thesis hebben er voor gezorgd dat de experimenten vlotter kunnen verlopen. Ondanks de lage druk die wordt bereikt in de vacuümkamer, zorgt de lage temperatuur nog steeds voor de neerslag van ijs. In een set experimenten werd aangetoond dat het ijs niet zorgt voor lekpaden die de gemeten stroom kunnen beïnvloeden. Daarnaast werd het gedrag van een bekend systeem, een Schottkycontact, onderzocht. De opgemeten resultaten volgen een theoretisch model, het gedrag wordt dus volledig begrepen. De conclusie is dus dat, op de schaal waarop de metingen worden uitgevoerd, de ijsvorming geen effect heeft.

Toekomstige verbeteringen kunnen er natuurlijk enkel voor zorgen dat experimenten met deze opstelling nog vlotter verlopen. Een aantal mogelijk verbeteringen zijn:

- Een verbeterde locatie van de turbopomp. Door de turbopomp rechtstreeks op de kamer aan te sluiten kan waarschijnlijk een nog lagere druk behaald worden. Momenteel gebeurt afpompen namelijk doorheen een lange buis die een goede werking van de turbo in de weg zit.
- Een tweede temperatuursensor die wordt gebruikt voor de PID feedback loop. Het Pt100 element dat wordt gebruikt voor de PID sturing, bevindt zich op de sampletafel. Dit zorgt er voor dat de temperatuur van het sample nauwgezet in het oog kan worden gehouden, maar dit zorgt ook voor een grote vertraging tussen het aanleggen van de stroom doorheen de warmtepatronen en het meten van het effect daarvan. Een goede werking van de PID loop vereist echter dat er weinig vertraging zit op de input en de feedback. Om dit op te lossen is het mogelijk een tweede temperatuursensor te plaatsen in het koperblok met de warmtepatronen. Dit zou de warmteregeling nog responsiever en vooral stabielere kunnen maken. Door de originele sensor te behouden, kan de temperatuur van het sample nog steeds gecontroleerd worden.

## 7.2 Onderzoek

Tijdens deze thesis werden de chalcogenides  $GeSe_2$  en  $GeSe$  onderzocht omdat deze mogelijk toegepast kunnen worden als selectoren in de volgende generatie geheugentechnologie. Met behulp van magnetronsputteren werden dunne lagen van deze materialen gedeponneerd. In hoofdstuk 4 worden de gedeponneerde lagen structureel gekarakteriseerd. Via in-situ XRD wordt de thermische stabiliteit van de amorfe lagen onderzocht. De  $GeSe_2$  lagen blijken stabiel tot boven  $400^\circ C$ , wat de limiet is voor compatibiliteit met BEOL processen.  $GeSe$  lagen kristalliseren reeds voordat deze temperatuur wordt bereikt, wat ze niet geschikt maken voor effectieve implementatie in geheugencellen. In deze thesis wordt wel verder gewerkt met deze compositie omdat er veel gedopeerde varianten van dit materiaal worden onderzocht in de literatuur. Het is dan ook interessant de eigenschappen van deze basiscompositie te begrijpen voordat deze gedopeerde varianten worden bekeken. Met behulp van een EDX analyse werden de composities van de lagen geverifieerd. Via AFM kan worden verzekerd dat de depositie zorgt voor een egale laag die weinig ruwheid toevoegt aan het substraat. Voor het elektrisch uitmeten van deze materialen werden ze geïntegreerd in een structuur tussen twee elektrodes met een vaste oppervlakte.

In hoofdstuk 5 werden de eigenschappen van deze componenten bekeken bij kamertemperatuur. Met zowel AC als DC metingen werd de lekstroom bepaald alsook de drempelspanning van het OTS mechanisme. De lekstroom doorheen  $GeSe_2$  componenten is lager dan deze door  $GeSe$  componenten.

Door de langere puls en elektrische stress ligt de first fire drempelspanning lager bij DC metingen dan bij AC metingen. Voor componenten die succesvol terugschakelen na AC first fire, werd de drempelspanning bepaald bij verschillende lengtes van de aangelegde puls. Voor langere pulsen wordt gemiddeld gezien een

lagere drempelspanning gemeten, dit komt overeen met de literatuur. Na first fire is de lekstroom doorheen de componenten een stuk hoger bij beide composities.

Met de opstelling voor gekoelde metingen werd het conductiemechanisme doorheen de componenten onderzocht, dit wordt besproken in hoofdstuk 6. In beide composities werd Poole-Frenkel geleiding herkend als belangrijkste mechanisme.  $GeSe_2$  componenten vertonen een afwijking van dit gedrag bij lagere aangelegde spanningen die mogelijk te wijten is aan hopping conductie. Stroomcurves werden opgemeten van componenten onder positieve en negatieve spanning, wat een asymmetrie aan het licht brengt. Bij een beperkt temperatuursgebied wijkt bij beide componenten het stroomverloop af van Poole-Frenkel conductie. Aan de oorzaak hiervan ligt waarschijnlijk de asymmetrie in de elektrodes door het oxideren van de bodemelektrode. Een concrete verklaring voor het specifieke gedrag dat wordt geobserveerd kan echter niet gevonden worden. Voor de gebieden die wel Poole-Frenkel geleiding vertonen, werd de diepte bepaald van de traps die de geleiding veroorzaken. In de  $GeSe$  lagen werd een trapdiepte bepaald, onafhankelijk van de dikte van de onderzochte laag. De dieptes waren ook min of meer gelijk onder positieve en negatieve aangelegde spanning. Dit is in contrast met de resultaten van de  $GeSe_2$  componenten. De trapdieptes in  $GeSe_2$  lagen bleken afhankelijk van de laagdikte van de componenten, ook is er een groot verschil te zien tussen de positieve en negatieve kant. Een mogelijk verklaring voor dit gedrag is dat door de lagere concentratie aan defecten de trapverdeling meer wordt beïnvloed door traps aan de elektrode-interfaces. Het groot verschil tussen de trapdieptes onder positieve en negatieve bias kan dan weerom worden toegewezen aan de asymmetrie in de structuur van het component. Na first fire blijkt de trapverdeling sterk veranderd, de waarden voor beide composities zijn min of meer gelijk en liggen een stuk lager dan bij de intacte devices. Dit zou kunnen wijzen op de vorming van een filament van defecten tijdens de first fire. De gelijke trapdieptes kunnen dan impliceren dat deze defecten gelijkaardig zijn in beiden composities.

### 7.3 Verder Onderzoek

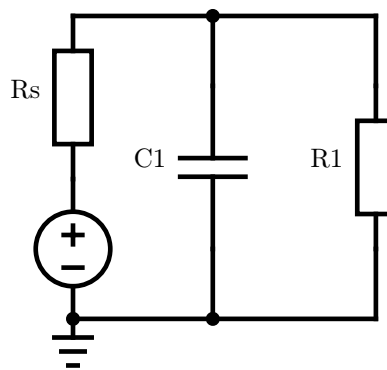
Afgaand op wat tijdens deze thesis werd geleerd en gevonden, kunnen een aantal richtingen voor verder onderzoek worden aangeduid. In eerste instantie kan er verder worden gegaan op het onderzoek dat hier werd uitgevoerd. Het lijkt bijvoorbeeld nuttig om wat verder in te gaan op de asymmetrie die werd geobserveerd in de IV curves. In het ideale geval kan deze worden weggewerkt, dan zouden de trapdieptes onder positieve bias moeten overeenkomen met deze onder negatieve bias. Door andere diktes te deponeren kan het effect van de dikte op de trapdiepte voor  $GeSe_2$  onderzocht worden. Indien de trapdieptes niet meer veranderen vanaf een bepaalde dikte, zou dit moeten overeenkomen met een eigenschap van de bulk. Om deze theorie te verifiëren kan er in dunnere  $GeSe$  lagen ook gezocht worden naar aanwijzingen van deze interface effecten. Bij lage temperaturen lijken de lagen af te wijken van Poole-Frenkel geleiding, door metingen uit te voeren bij nog lagere temperaturen zou dit verder onderzocht kunnen worden.

Ander onderzoek kan complementair zijn aan wat in deze thesis wordt besproken. Nu het basismateriaal  $GeSe$  besproken is, kunnen de gedoopte varianten ook onderzocht worden. Een onderzoek naar de effecten van dopanten op bijvoorbeeld de trapdieptes kan meer inzicht verschaffen in de rol die deze dopanten spelen. In dit onderzoek werd weinig aandacht besteed aan het schakelmechanisme zelf, via gekoelde metingen kan de thermische afhankelijkheid van dit mechanisme bekeken worden. Deze resultaten kunnen worden vergeleken met het model van Ielmini en Zang of met het percolatiemodel van Kabuyanagi et al. Ook kan het interessant zijn het conductiemechanisme in de laag-resistieve toestand te onderzoeken. Als laatste lijkt het interessant om metingen uit te voeren die meer informatie kunnen verschaffen over de defecten in de lagen. Methodes zoals admittance spectroscopy of deep level transient spectroscopy kunnen nog meer inzicht verschaffen in de distributie en de aard van de traps die aanwezig zijn in de chalcogenides.

# Appendices



Voor elektrische metingen worden selectorlagen gedeponerd tussen twee elektroden. Om de elektroden makkelijk te benaderen zijn de effectieve topelektrodes veel groter dan de effectieve oppervlakte van het component. IV curves van deze componenten vertonen afwijkingen die zouden kunnen worden verklaard door capacatieve op- en ontlading. In deze appendix wordt er verder ingegaan op deze theorie. Om te onderzoeken of de capaciteit aan de basis ligt van het afwijkende gedrag, kan het component worden gemodelleerd als een lekke condensator. De capaciteit is een gevolg van de elektrodes die worden gescheiden door het  $SiO_2$  diëlektricum. De lekstroom is de stroom die door de chalcogenidelaag wordt doorgelaten. Een equivalent schema wordt getoond in figuur A.1. Het op- en ontladen van de condensator gebeurt via een serieweerstand, hier aangeduid met  $R_s$ . De weerstand die zorgt voor de lekstroom is aangeduid met  $R_1$ . Dit model is uiteraard slechts een benadering omdat er geen rekening wordt gehouden met de nonlineariteit van de lekstroom.



Figuur A.1: Schema voor een lekke condensator.

## A.1 Capaciteit van een Elektrode

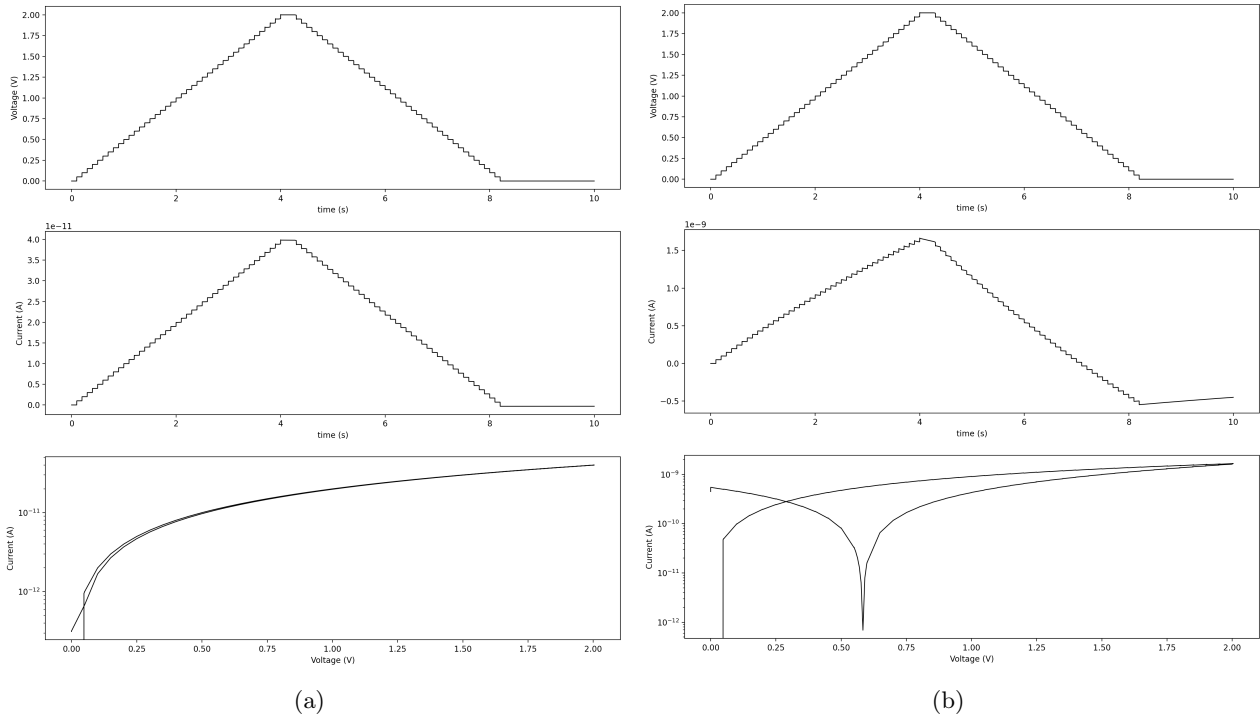
De capaciteit van een condensator die bestaat uit twee parallelle platen met een diëlektricum ertussen wordt gegeven door:

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (\text{A.1})$$

Hier is  $\epsilon$  de permittiviteit van de isolator, voor  $SiO_2$  is dit ongeveer  $4\epsilon_0$ . [28]  $A$  is de oppervlakte van de twee platen, in de echte structuur zijn beide elektrodes natuurlijk niet even groot, maar we gebruiken deze formule om een idee te krijgen van de grootte. De oppervlakte van de topelektrode kan simpelweg worden berekend en is  $A \approx 0.3 \text{ mm}^2$ .  $d$  is de dikte van het diëlektricum, dit is dus  $75 \text{ nm}$ . Het invullen van deze waarden geeft een goed idee van de grootte van de capaciteit van de elektrodes.

$$C \approx 0.15 \times 10^{-9} \text{ F}$$





Figuur A.2: Twee resultaten van numerieke simulaties. In volgorde worden weergegeven: het spanningsverloop, het stroomverloop en een semilogaritmische IV curve.

## A.2 Numerieke Simulatie

Als eerste stap wordt het gedrag van de lekke condensator onderzocht via numerieke simulaties. Hiervoor wordt LTSpice gebruikt, deze software is gebaseerd op SPICE 3 en laat het toe om analoge circuits te simuleren. [1] Om de geobserveerde curves te reproduceren moet gegist worden naar de waarden van de weerstanden. De resultaten in figuur A.2 tonen aan dat dit gedrag wel degelijk reproduceerbaar is met het eenvoudig circuit in figuur A.1. Er worden twee simulaties gegeven, de waarde voor  $R_s$  maakt het verschil tussen de twee resultaten. Onder de juiste omstandigheden wordt het gemeten gedrag dus kwalitatief gereproduceerd. De conclusie die hieruit kan worden getrokken is dat een lekke condensator dit stroomverloop kan veroorzaken, maar dat dit sterk afhangt van de weerstanden die zich in het circuit bevinden.

## A.3 Gesloten Uitdrukking

Om meer inzicht te verkrijgen wordt er nu geprobeerd een gesloten uitdrukking te vinden voor de stroom die zal vloeien doorheen het circuit wanneer een DC meting wordt uitgevoerd. Op deze manier kan er worden bepaald welke parameters nodig zijn om het geobserveerde gedrag na te bootsen. Voor de analytische afleiding wordt het gedrag bekeken wanneer er één spanningsstap wordt gezet. Op een tijd  $t_0$  wordt een spanningsstap gezet van een spanning  $V_0$  naar een nieuwe spanning  $V$ . De spanning over de condensator op een tijdstip  $t > t_0$  wordt gegeven door:

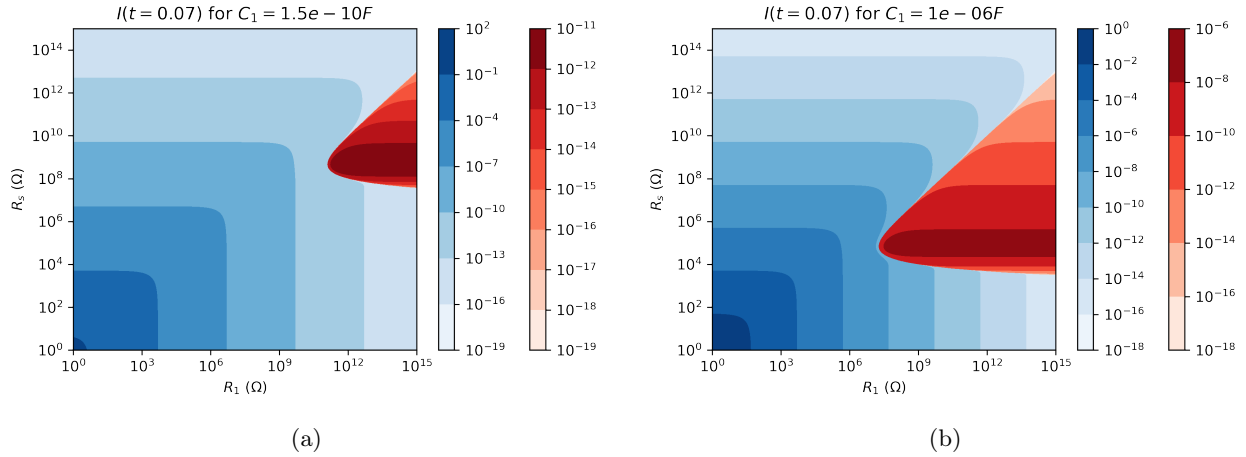
$$V_C(t > t_0) = V_{R1}(t > t_0) = V - R_s \times I \quad (\text{A.2})$$

Met  $I$  de stroom die wordt gemeten ter hoogte van de spanningsbron. Deze stroom kan opgesplitst worden in een component als gevolg van het op- of ontladen van de condensator en de lekstroom. De spanning over de condensator kan ook worden uitgedrukt met behulp van  $V_C = \frac{Q_C}{C_1}$ . Dit levert de volgende uitdrukking:

$$V - \frac{Q_C}{C_1} = R_s \left[ \frac{dQ_C}{dt} + \frac{Q_C}{R_1 C_1} \right] \quad (\text{A.3})$$

Door over te gaan op een nieuwe variabele  $Q' = Q_C - V C_1$  kan volgende differentiaalvergelijking opgesteld worden.

$$\dot{Q}' + \left[ \frac{1}{R_s C_1} + \frac{1}{R_1 C_1} \right] Q' = -\frac{V}{R_1} \quad (\text{A.4})$$



Figuur A.3: *Contourplots van de stroom na 0.07s voor twee waarden van  $C_1$ . Blauw impliceert een positieve en rood een negatieve stroom.*

Dit is een eerste orde differentiaalvergelijking, de oplossing bevat dus één constante. Om deze te bepalen wordt de randvoorwaarde opgelegd dat op het tijdstip  $t_0$  de lading op de condensator overeen komt met de steady-state wanneer een spanning  $V_0$  wordt aangelegd. Dit vertaalt zich in:

$$Q_c(t_0) = \frac{V_0 R_1 C_1}{R_1 + R_S} \quad (\text{A.5})$$

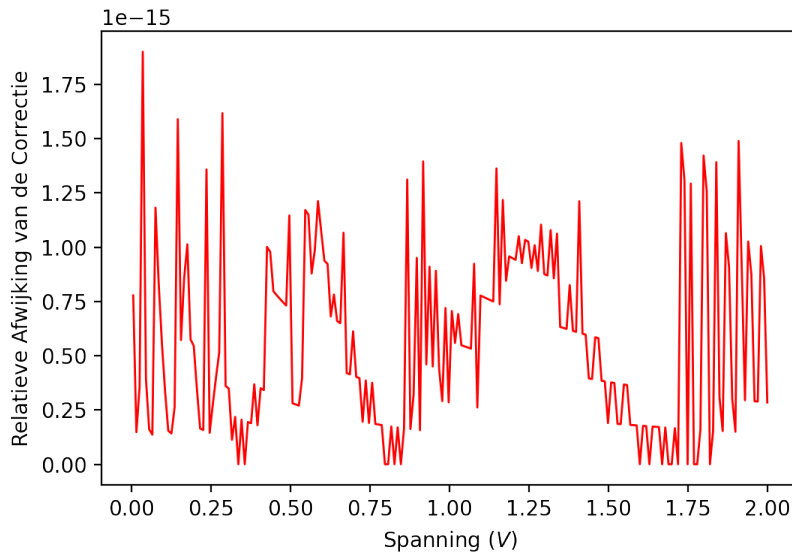
Op de standaardwijze wordt deze differentiaalvergelijking opgelost. Door terug over te gaan naar de echte lading  $Q_C$  kan de randvoorwaarde doorgevoerd worden. Na wat algebra wordt de volgende uitdrukking voor de stroom doorheen de serieweerstand gevonden.

$$I(t > t_0) = \frac{V}{R_1 + R_S} \left[ 1 - \exp\left(\left(t_0 - t\right) \frac{R_1 + R_S}{R_S R_1 C_1}\right) \right] + \frac{1}{R_S} \left[ V - \frac{V_0 R_1}{R_1 + R_S} \right] \exp\left(\left(t_0 - t\right) \frac{R_1 + R_S}{R_S R_1 C_1}\right) \quad (\text{A.6})$$

Deze uitdrukking is afhankelijk van alle parameters uit het circuit, wat te verwachten is, maar daarnaast ook van zowel de originele spanning  $V_0$  als de nieuwe spanning  $V$ .

### A.3.1 Negatief Regime

Gebruik makend van de berekende waarde voor de capaciteit, kan worden onderzocht welke waarden voor  $R_S$  en  $R_1$  nodig zijn opdat er 0.07s na het zetten van een neerwaartse stap een negatieve stroom gemeten wordt. In figuur A.3a wordt vergelijking A.6 geplot voor  $t = 0.07s$ , met  $V_0 = 0.505V$  en  $V = 0.5V$  met de capaciteit die werd berekend. Deze spanningen komen overeen met regimes waar bij veel DC metingen een negatieve stroom gemeten wordt. De figuur toont contouren van gelijke stroom, blauwe waarden komen overeen met een positieve en rode met een negatieve stroom. Figuur A.3b toont dezelfde plot voor een beduiden hogere capaciteit. Het is direct duidelijk dat in beide gevallen de condensator niet kan zorgen voor een negatieve stroom zolang ze niet wordt opgeladen via een zeer hoge weerstand. In eerste instantie werd vermoed dat het op- en ontladen gebeurt via de serieweerstand van de kabels. Dit is duidelijk niet het geval, aangezien de kabels nooit zouden kunnen zorgen voor een weerstand van deze orde. Dit en de lage stormen die gepaard gaan met zulke hoge weerstanden doen vermoeden dat de capaciteit die werd afgeleid niet volledig aan de basis kan liggen van het geobserveerde gedrag. Waar de capaciteit dan wel vandaan komt en wat haar exacte waarde is, is nog niet duidelijk, verder onderzoek hiernaar is nog vereist. Het is mogelijks ook een eigenschap van de chalcogenidelagen of hun interface met de elektroden.



Figuur A.4: *Relatieve afwijking, geïntroduceerd door de aanname dat op- en ontladstromen bij dezelfde spanning gelijk zijn.*

## A.4 IV Correctie

Ongeacht wat de bron is van de capacatieve stromen, kan gecontroleerd worden of de voorgestelde correctie goed corrigeert er voor. Bij het toepassen van de correctie wordt er van uit gegaan dat de bijkomende stroom door een opwaartse stap naar een spanning tegengesteld is aan de bijkomende stroom bij een neerwaartse stap naar diezelfde spanning. Hierdoor kunnen, door het gemiddelde te nemen van de waarden voor een stijgende en dalende curve, deze bijkomende stromen gecompenseerd worden. Vergelijking A.6 laat toe deze aanname te testen, zoals te zien is in figuur A.4. Bij elke spanning die wordt weergegeven worden stroomwaarden bepaald voor een opwaartse en neerwaartse stap naar die waarde. Daarna wordt de relatieve afwijking geplotted tussen het gemiddelde van deze waarden en de stroom die zou lopen zonder dat de condensator in parallel staat. Het is duidelijk dat er volgens dit model praktisch geen verschil is tussen deze waarden, wat betekent dat de voorgestelde correctie gefundeerd is om te corrigeren voor op- en ontladstromen.

## A.5 Verder Onderzoek

Deze uiteenzetting geeft al een basis waarop verder kan worden gebouwd om de capaciteit volledig te verklaren. Er zijn tal van experimenten die kunnen worden uitgevoerd om het fenomeen beter te begrijpen. Hier volgen een aantal manieren om hier verder op in te gaan.

- Een cross-bar structuur zoals beschreven wordt in referentie [2] zou de capaciteit van de elektrodes volledig moeten wegwerken. Indien er op deze structuur geen afwijkend gedrag meer wordt geobserveerd tussen de stijgende en dalende trap, ligt de structuur van de componenten duidelijk aan de basis van dit gedrag. Op dat punt kan men zich afvragen of het nuttig is dit fenomeen verder te onderzoeken, indien er overgeschakeld kan worden op dit type samples.
- Om de invloed van de grootte van de topelektrode te bestuderen, kunnen devices met een ander formaat topelektrode gedeponereerd worden.
- Tot nu toe werd het stroomverloop na het aanleggen van een spanning nog niet in detail bekeken met een oscilloscoop. Dit kan meer inzicht leveren in de aard van het fenomeen. Door een blokgolf aan te leggen op een RC kring met het component als condensator, kan bijvoorbeeld ook de capaciteit berekend worden.
- Nog een manier om het effect van de topelektrode te onderzoeken is door een goede isolator te deponeren in plaats van de chalcogenides die hier werden gebruikt. Zo kan enkel de capaciteit van de elektrodes onderzocht worden zonder dat er rekening moet worden gehouden met het gedrag van de OTS selectors.

- [1] Analog Devices. *LTspice*. Versie 17.0.18.0. URL: <https://www.analog.com/en/design-center/design-tools-and-calculators/ltspice-simulator.html>.
- [2] Naga Sruti Avasarala e.a. „Doped GeSe materials for selector applications”. eng. In: *2017 47th European solid-state device research conference (ESSDERC)*. Leuven, Belgium: IEEE, 2017, p. 168–171. ISBN: 9781509059782.
- [3] Naga Sruti Avasarala e.a. „Half-threshold bias Ioff reduction down to nA range of thermally and electrically stable high-performance integrated OTS selector, obtained by Se enrichment and N-doping of thin GeSe layers”. In: *2018 IEEE Symposium on VLSI Technology*. 2018, p. 209–210. DOI: 10.1109/VLSIT.2018.8510680.
- [4] R. Bez e.a. „Introduction to flash memory”. In: *Proceedings of the IEEE* 91.4 (2003), p. 489–502. DOI: 10.1109/JPROC.2003.811702.
- [5] Geoffrey W. Burr e.a. „Access devices for 3D crosspoint memory”. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 32.4 (2014), p. 040802. DOI: 10.1116/1.4889999. eprint: <https://doi.org/10.1116/1.4889999>. URL: <https://doi.org/10.1116/1.4889999>.
- [6] Geoffrey W. Burr e.a. „Neuromorphic computing using non-volatile memory”. In: *Advances in Physics: X* 2.1 (2017), p. 89–124. DOI: 10.1080/23746149.2016.1259585. eprint: <https://doi.org/10.1080/23746149.2016.1259585>. URL: <https://doi.org/10.1080/23746149.2016.1259585>.
- [7] Zheng Chai e.a. „Dependence of Switching Probability on Operation Conditions in GexSe1-x Ovonic Threshold Switching Selectors”. In: *IEEE Electron Device Letters* 40.8 (2019), p. 1269–1272. DOI: 10.1109/LED.2019.2924270.
- [8] Zheng Chai e.a. „Stochastic Computing Based on Volatile GeSe Ovonic Threshold Switching Selectors”. In: *IEEE Electron Device Letters* 41.10 (2020), p. 1496–1499. DOI: 10.1109/LED.2020.3017095.
- [9] Fu-Chien Chiu. „A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films”. In: *Advances in Materials Science and Engineering* 2014 (feb 2014), p. 578168. ISSN: 1687-8434. DOI: 10.1155/2014/578168. URL: <https://doi.org/10.1155/2014/578168>.
- [10] S. Clima e.a. „Atomistic investigation of the electronic structure, thermal properties and conduction defects in Ge-rich GexSe1-x materials for selector applications”. In: *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*. 2017, p. 4.1.1–4.1.4. DOI: 10.1109/IEDM.2017.8268323.
- [11] Peter Jonathan Eaton en Paul West. *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2019.
- [12] Paolo Fantini. „Phase change memory applications: the history, the present and the future”. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 53.28 (mei 2020), p. 283002. DOI: 10.1088/1361-6463/ab83ba. URL: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab83ba>.
- [13] D. Frohman-Bentchkowsky. „MEMORY BEHAVIOR IN A FLOATING-GATE AVALANCHE-INJECTION MOS (FAMOS) STRUCTURE”. In: *Applied Physics Letters* 18.8 (1971), p. 332–334. DOI: 10.1063/1.1653685. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1653685>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1653685>.
- [14] B. Govoreanu e.a. „Thermally stable integrated Se-based OTS selectors with >20 MA/cm<sup>2</sup> current drive, >3.10<sup>3</sup> half-bias nonlinearity, tunable threshold voltage and excellent endurance”. In: *2017 Symposium on VLSI Technology*. 2017, T92–T93. DOI: 10.23919/VLSIT.2017.7998207.
- [15] Mark T. Greiner e.a. „Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides”. In: *Nature Materials* 11.1 (jan 2012), p. 76–81. ISSN: 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat3159. URL: <https://doi.org/10.1038/nmat3159>.
- [16] Laura M. Grupp, John Davis en Steven Swanson. „The Bleak Future of NAND Flash Memory”. In: *10th USENIX Conference on File and Storage Technologies*. This is the final revision of the paper. There are two more earlier revisions available. The first revision used teh incorrect value for the baseline SSD. The second revision and third revision are identical, except for where the revision statemtn is. USENIX, feb 2012. URL: <https://www.microsoft.com/en-us/research/publication/the-bleak-future-of-nand-flash-memory/>.

- [17] Wikimedia Commons User Hydrargyrum. *Bragg diffraction*. Licensed under Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported license. 2011. URL: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg\\_diffraction\\_2.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction_2.svg).
- [18] Daniele Ielmini en Yuegang Zhang. „Analytical model for subthreshold conduction and threshold switching in chalcogenide-based memory devices”. In: *Journal of Applied Physics* 102.5 (2007), p. 054517. DOI: 10.1063/1.2773688. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.2773688>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.2773688>.
- [19] Stefan Ilić e.a. „Floating-Gate MOS Transistor with Dynamic Biasing as a Radiation Sensor”. In: *Sensors* 20.11 (2020). ISSN: 1424-8220. DOI: 10.3390/s20113329. URL: <https://www.mdpi.com/1424-8220/20/11/3329>.
- [20] S. Kabuyanagi e.a. „Understanding of Tunable Selector Performance in Si-Ge-As-Se OTS Devices by Extended Percolation Cluster Model Considering Operation Scheme and Material Design”. In: *2020 IEEE Symposium on VLSI Technology*. 2020, p. 1–2. DOI: 10.1109/VLSITechnology18217.2020.9265011.
- [21] Sungho Kim, Hee-Dong Kim en Sung-Jin Choi. „Numerical study of read scheme in one-selector one-resistor crossbar array”. In: *Solid-State Electronics* 114 (2015), p. 80–86. ISSN: 0038-1101. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2015.08.001>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038110115002294>.
- [22] V.N. Kynett e.a. „An in-system reprogrammable 32 K\*8 CMOS flash memory”. In: *IEEE Journal of Solid-State Circuits* 23.5 (1988), p. 1157–1163. DOI: 10.1109/4.5938.
- [23] Donald M. Mattox. „9 - Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties”. In: *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Red. door Donald M. Mattox. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, 1998, p. 472–568. ISBN: 978-0-8155-1422-0. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-081551422-0.50010-3>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815514220500103>.
- [24] „Metal-Semiconductor Contacts”. In: *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006, p. 134–196. ISBN: 9780470068328. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470068328.ch3>. eprint: <https://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9780470068328.ch3>. URL: <https://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470068328.ch3>.
- [25] G. Molas e.a. „Degradation of floating-gate memory reliability by few electron phenomena”. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 53.10 (2006), p. 2610–2619. DOI: 10.1109/TED.2006.882284.
- [26] H. Okamoto. „Ge-Se (germanium-selenium)”. In: *Journal of Phase Equilibria* 21.3 (mei 2000), p. 313. ISSN: 1054-9714. DOI: 10.1361/105497100770340129. URL: <https://doi.org/10.1361/105497100770340129>.
- [27] Stanford R. Ovshinsky. „Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures”. In: *Phys. Rev. Lett.* 21 (20 nov 1968), p. 1450–1453. DOI: 10.1103/PhysRevLett.21.1450. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.21.1450>.
- [28] Paul R. Gray e.a. *Analysis and Design of Analog Integrated Circuits*. John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [29] Jean-Yves Raty en Pierre Noé. „Ovonic Threshold Switching in Se-Rich GexSe1-x Glasses from an Atomistic Point of View: The Crucial Role of the Metavalent Bonding Mechanism”. In: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 14.5 (2020), p. 1900581. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssr.201900581>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssr.201900581>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssr.201900581>.
- [30] Ludwig Reimer. „Introduction”. In: *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985, p. 1–12. ISBN: 978-3-662-13562-4. DOI: 10.1007/978-3-662-13562-4\_1. URL: [https://doi.org/10.1007/978-3-662-13562-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-13562-4_1).
- [31] Juhée Seo e.a. „A study on the interface between an amorphous chalcogenide and the electrode: Effect of the electrode on the characteristics of the Ovonic Threshold Switch (OTS)”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 691 (2017), p. 880–883. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.237>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816326354>.
- [32] Daisuke Shindo en Tetsuo Oikawa. „Energy Dispersive X-ray Spectroscopy”. In: *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*. Tokyo: Springer Japan, 2002, p. 81–102. ISBN: 978-4-431-66988-3. DOI: 10.1007/978-4-431-66988-3\_4. URL: [https://doi.org/10.1007/978-4-431-66988-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-4-431-66988-3_4).
- [33] M. Soyly en B. Abay. „Barrier characteristics of gold Schottky contacts on moderately doped n-InP based on temperature dependent I–V and C–V measurements”. In: *Microelectronic Engineering* 86.1 (2009), p. 88–95. ISSN: 0167-9317. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.09.045>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931708004395>.
- [34] David E. Stillman, Joseph A. MacGregor en Robert E. Grimm. „The role of acids in electrical conduction through ice”. In: *Journal of Geophysical Research: Earth Surface* 118.1 (2013), p. 1–16. DOI: <https://doi.org/10.1029/2012JF002603>. eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2012JF002603>. URL: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2012JF002603>.

- 
- [35] S Swann. „Magnetron sputtering”. In: *Physics in Technology* 19.2 (mrt 1988), p. 67–75. DOI: 10.1088/0305-4624/19/2/304. URL: <https://doi.org/10.1088/0305-4624/19/2/304>.
- [36] B. D. H. TELLEGEN. „Stability of negative resistances†”. In: *International Journal of Electronics* 32.6 (1972), p. 681–686. DOI: 10.1080/00207217208938331. eprint: <https://doi.org/10.1080/00207217208938331>. URL: <https://doi.org/10.1080/00207217208938331>.
- [37] Anthonin Verdy e.a. „Improved Electrical Performance Thanks to Sb and N Doping in Se-Rich GeSe-Based OTS Selector Devices”. In: *2017 IEEE International Memory Workshop (IMW)*. 2017, p. 1–4. DOI: 10.1109/IMW.2017.7939088.
- [38] Pascal O Vontobel e.a. „Writing to and reading from a nano-scale crossbar memory based on memristors”. In: *Nanotechnology* 20.42 (sep 2009), p. 425204. DOI: 10.1088/0957-4484/20/42/425204. URL: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/42/425204>.
- [39] M. A Yeganeh en S. H Rahmatollahpur. „Barrier height and ideality factor dependency on identically produced small Au/p-Si Schottky barrier diodes”. In: *Journal of Semiconductors* 31.7 (jul 2010), p. 074001. DOI: 10.1088/1674-4926/31/7/074001. URL: <https://doi.org/10.1088/1674-4926/31/7/074001>.
- [40] Min Zhu, Kun Ren en Zhitang Song. „Ovonic threshold switching selectors for three-dimensional stackable phase-change memory”. In: *MRS Bulletin* 44.9 (sep 2019), p. 715–720. ISSN: 1938-1425. DOI: 10.1557/mrs.2019.206. URL: <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.206>.