

**ETUDE DES PHENOMENES ELECTROTHERMIQUES LIES A
L'AMORPHISATION ET A LA CRISTALLISATION
D'UN MATERIAU A CHANGEMENT DE PHASE
POUR APPLICATION AUX MEMOIRES NON VOLATILES**

Vincent GIRAUD

Mercredi 26 Octobre 2005

Laboratoire Mémoires, Nanodispositifs et Optique
CEA - LETI

Introduction

1. Principe de fonctionnement et fabrication des mémoires PC-RAM
2. Propriétés des phases cristalline et amorphe
3. Etude de la transition amorphe → cristal en régime quasi-statique
4. Etude en régime dynamique

Conclusion et perspectives

Contexte de l'étude : microélectronique pour l'informatique et le stockage de données numériques

Avantages des PC-RAM **PC-RAM : Mémoires universelles ?**

- non volatilité des FLASH (cartes mémoires)
- rapidité des DRAM (mémoires vives de PC)
- grande cyclabilité ($> 10^{12}$)
- faible consommation énergétique → applications portables possibles
- réalisées au-dessus des transistors = mémoires embarquées (grande densité, faible coût, potentiel 3D)

But de la thèse :

- étudier les phénomènes électrothermiques en amorphisation et cristallisation
- montrer l'effet mémoire (basculements réversibles) et étudier les bénéfices du passage des points mémoires à l'échelle submicronique

Introduction

- 1. Principe de fonctionnement et fabrication des mémoires PC-RAM**
2. Propriétés des phases cristalline et amorphe
3. Etude de la transition amorphe → cristal en régime quasi-statique
4. Etude en régime dynamique

Conclusion et perspectives

1. Principe de fonctionnement et fabrication des mémoires PC-RAM

Les mémoires PC-RAM utilisent un matériau actif à changement de phase, qui bascule réversiblement d'un état amorphe (forte R) à un état cristallin (faible R).

Choix d'un matériau CP :

Expérience dans le domaine de :

- stockage optique (CD et DVD réinscriptibles)
- stockage haute densité sous micropointe

Recherche actuelle dans le domaine de :

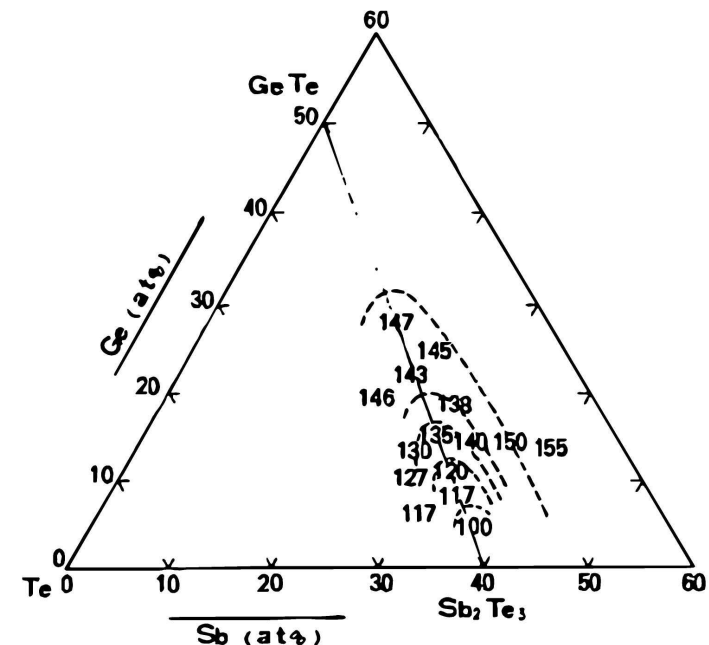
- systèmes cognitifs
- mémoires PC-RAM

Cahier des charges pour les mémoires :

- non volatilité : T_g élevée
- rapidité : transition de phase rapide

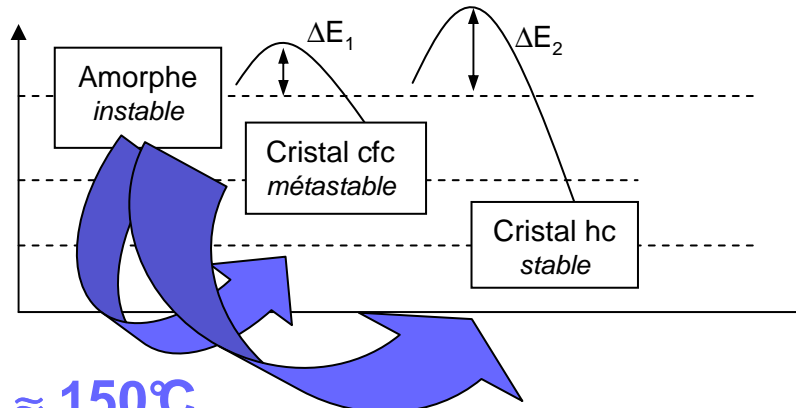
Meilleur compromis obtenu avec des chalcogénures (colonne VI) ternaires, situés sur la ligne GeTe-Sb₂Te₃.

- Ge₂Sb₂Te₅ standard
- Ge₂Sb₂Te₅ dopé Sn : cristallisation + rapide



1. Principe de fonctionnement et fabrication des mémoires PC-RAM

Ce matériau peut se présenter sous trois états : amorphe, cristal cfc, cristal hc

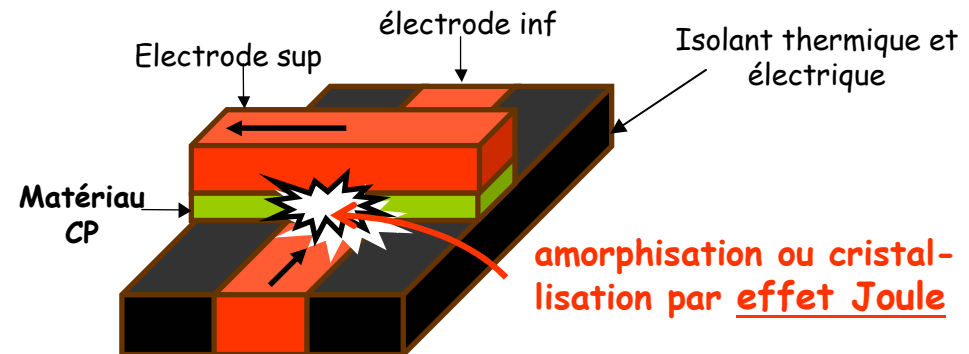


C'est la phase cfc qu'on aura dans le fonctionnement dynamique (la plus rapide et la plus facile à former)

$T_{c_1} \approx 150^\circ\text{C}$

$T_{c_2} \approx 240^\circ\text{C}$

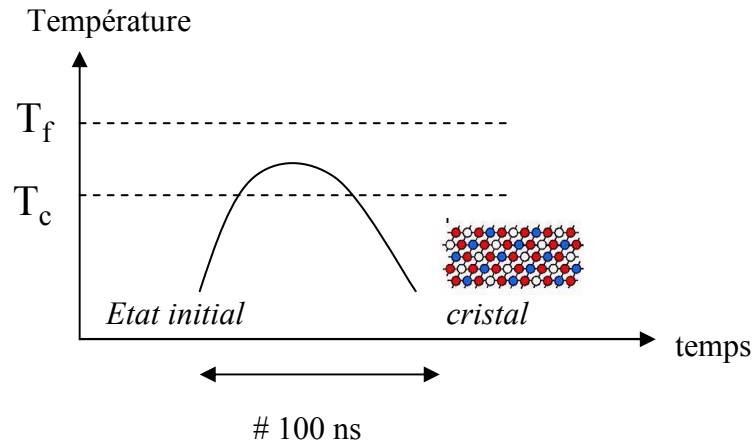
Principe des mémoires PC-RAM : basculer réversiblement un volume de matériau CP entre la phase amorphe et la phase cristalline cfc par impulsion électrique



1. Principe de fonctionnement et fabrication des mémoires PC-RAM

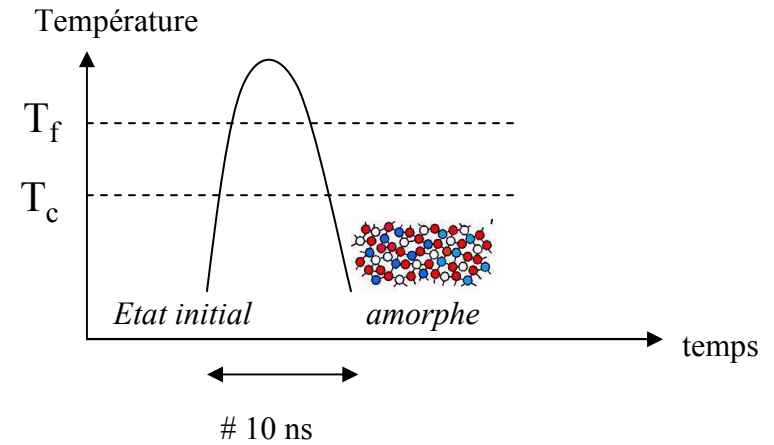
Ecriture

amorphe (OFF) → cristal (ON)

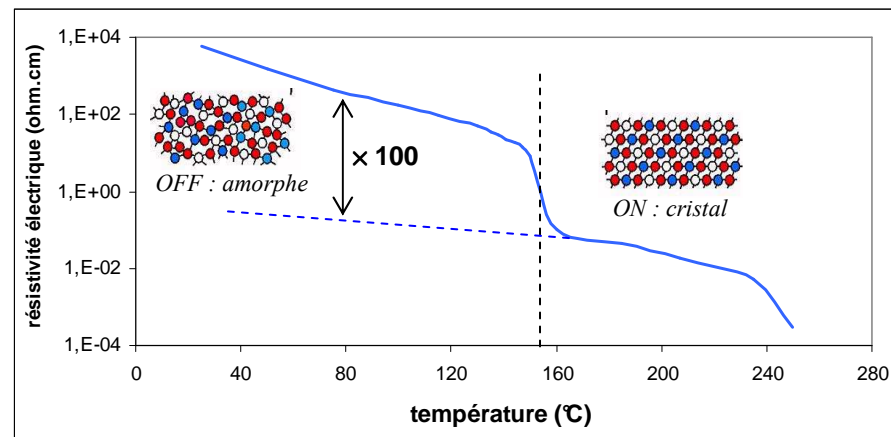


Effacement

cristal (ON) → amorphe (OFF)



Lecture : détermination de la résistance du point mémoire



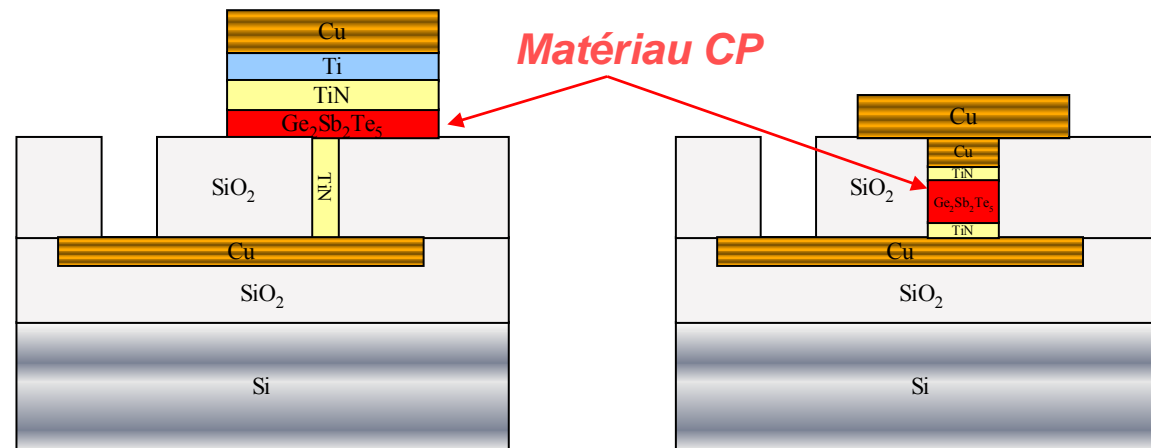
1. Principe de fonctionnement et fabrication des mémoires PC-RAM

Fabrication : état de l'art

- Intel & Ovonyx : démonstrateur 4 Mb (2001). Points de taille $0,24 \mu\text{m} \times 0,24 \mu\text{m}$
- ST : démonstrateur 8 Mb (2004). Points de taille $0,4 \mu\text{m} \times 0,8 \mu\text{m}$
- Samsung : démonstrateur 64 Mb (2004). Points de taille $0,56 \mu\text{m} \times 0,9 \mu\text{m}$

Fabrication : échantillons fabriqués dans cette étude

Vues en coupe



TINPT (littérature)

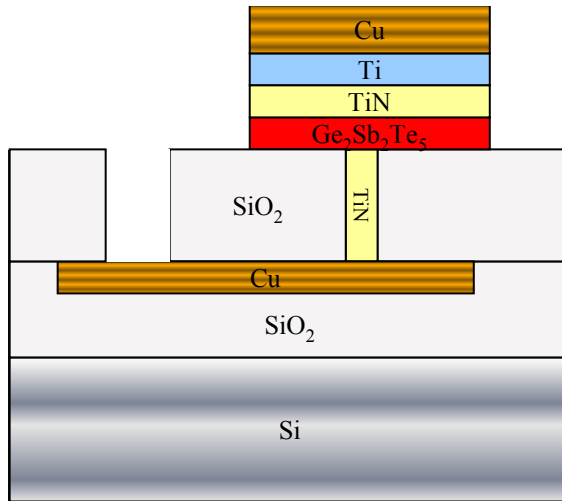
Structure asymétrique

PCPT (LETI)

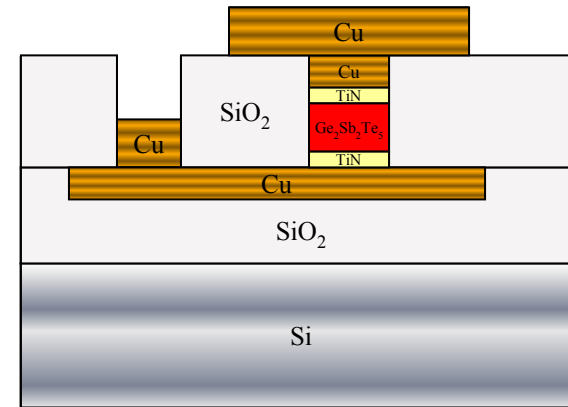
structure symétrique

1. Principe de fonctionnement et fabrication des mémoires PC-RAM

TINPT



PCPT



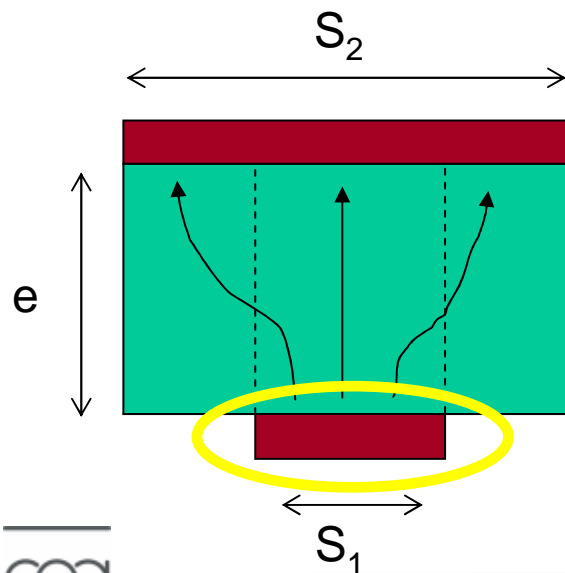
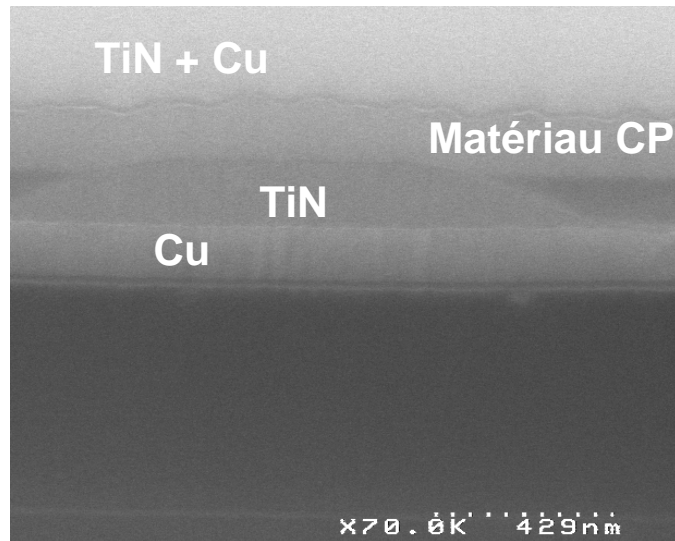
Sortie de dépôt : CP en phase amorphe

Dépôt matériau CP postérieur au dépôt SiO₂ PECVD (220°C) : **phase amorphe** en fin de fabrication

Dépôt matériau CP antérieur au dépôt SiO₂ PECVD (220°C) : **phase cristalline** en fin de fabrication

1. Principe de fonctionnement et fabrication des mémoires PC-RAM

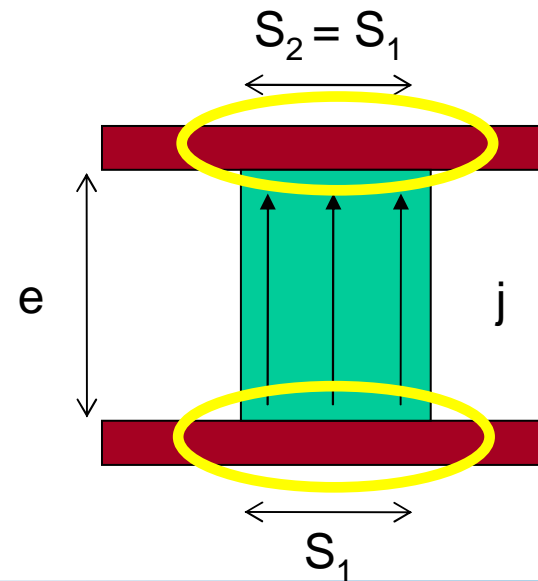
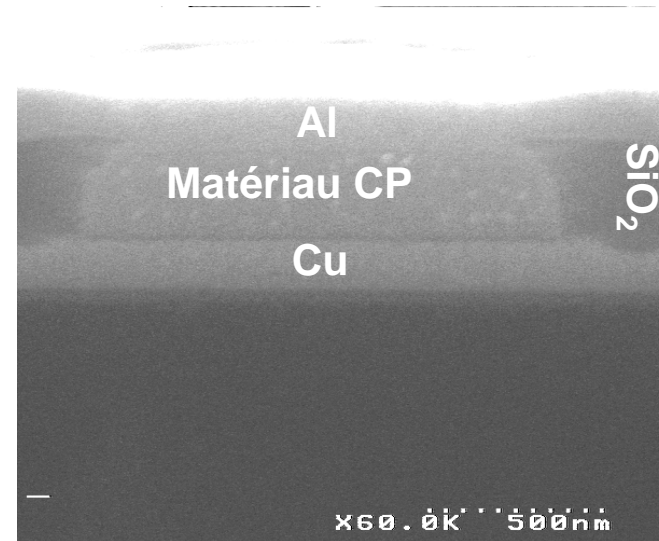
TINPT



Diamètre nominal

Répartition non homogène des lignes de courant

PCPT



Répartition homogène des lignes de courant

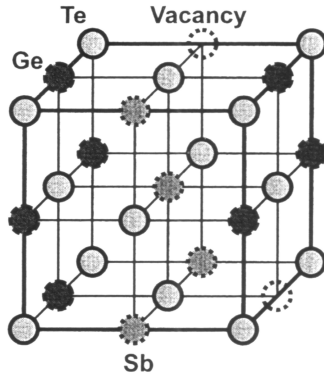
Introduction

1. Principe de fonctionnement et fabrication des mémoires PC-RAM
- 2. Propriétés des phases cristalline et amorphe**
3. Etude de la transition amorphe → cristal en régime quasi-statique
4. Etude en régime dynamique

Conclusion et perspectives

Différences morphologiques

CRISTAL



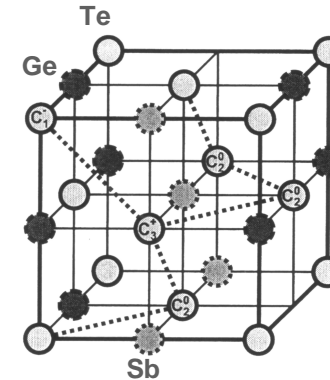
Cas idéal : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$

En réalité : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

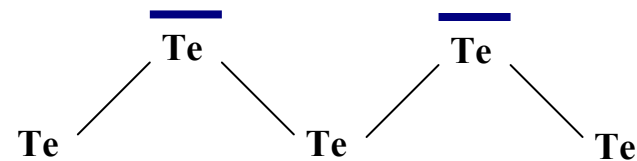
Donc 10 at% de lacunes sur le système Ge-Sb-Te

Caractère ionique dominant

AMORPHE



Si chalcogène pur : C_2^0 (Lone Pairs)



Si composé (pontage par Ge et Sb) :



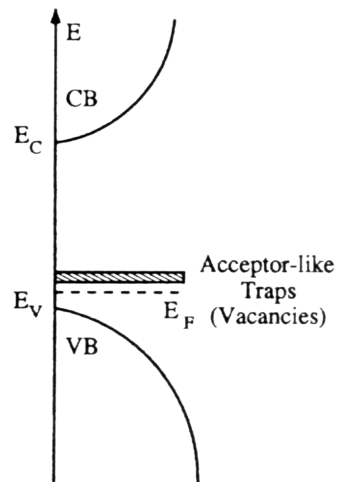
Singularités de coordinance (VAP)



2. Propriétés des phases cristalline et amorphe

Différences de diagrammes de bandes

CRISTAL

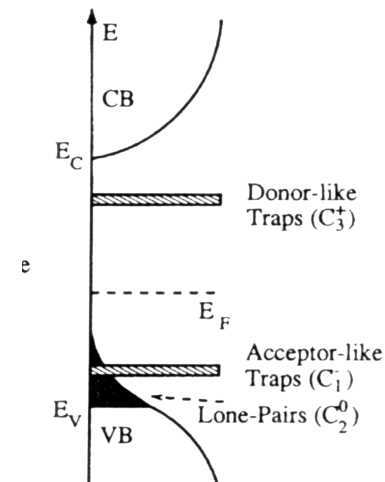


Conduction de type N

Les lacunes du cristal sont des pièges accepteurs

BV sans étalement

AMORPHE



Conduction de type P

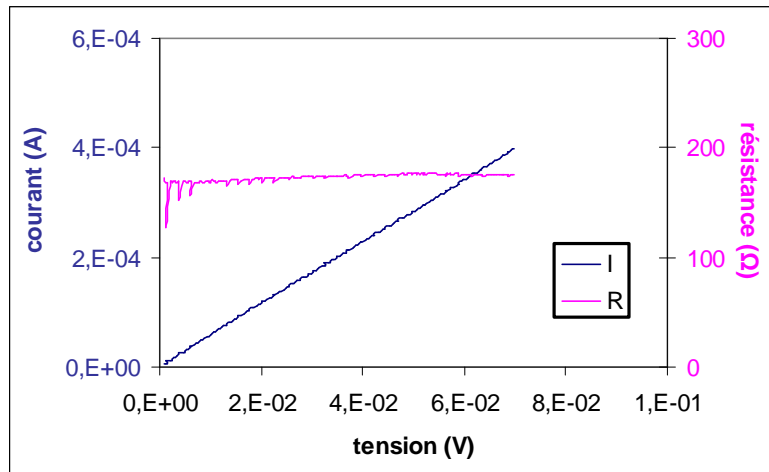
Les VAP sont des pièges à porteurs accepteurs (C_1^-) ou donneurs (C_3^+)

BV avec fort étalement à cause des LP

Les LP ont un comportement négligeable pour la conduction devant celui des VAP

Caractérisation électrique des deux phases

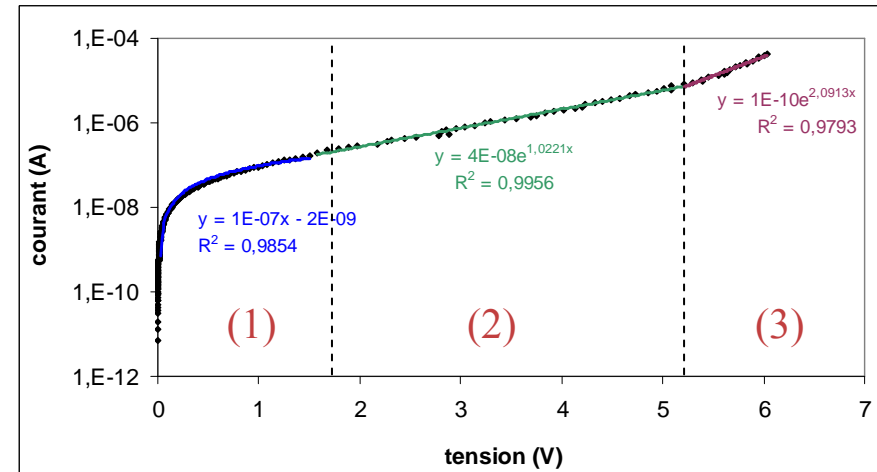
CRISTAL



Un seul régime de conduction :

Linéaire (ohmique)

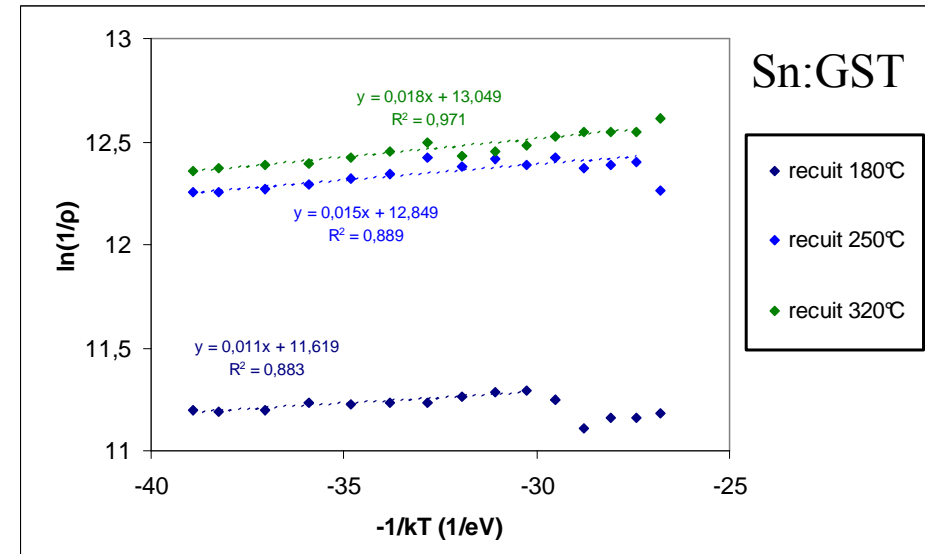
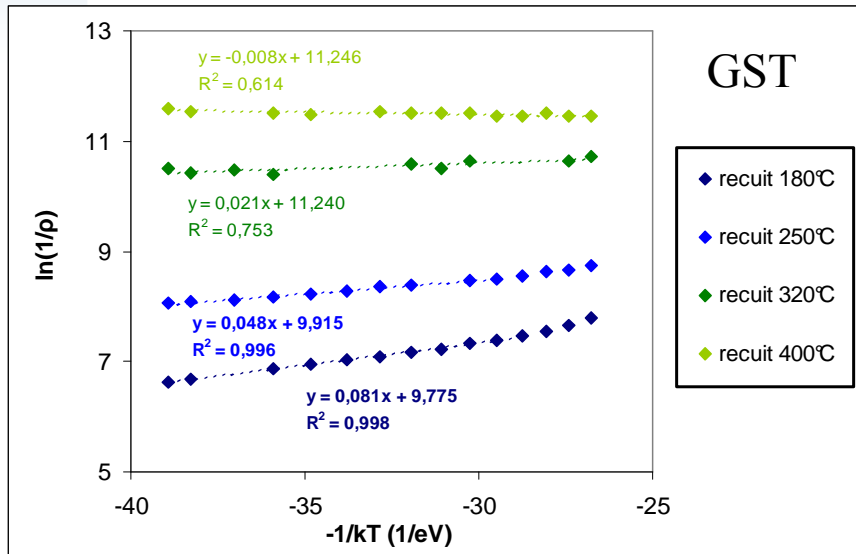
AMORPHE



Trois régimes de conduction :

1. Linéaire (ohmique)
2. Exponentiel
3. Hyperexponentiel

Activation thermique : CRISTAL



Diagrammes d'Arrhenius

Energie d'activation de conduction E_a (eV).

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k T}\right)$$

Faible : **phase semi-métallique**

T recuit	GST	Sn : GST
180°C	0,081	0,011
250°C	0,048	0,015
320°C	0,021	0,018
400°C	-0,008	

Activation thermique : AMORPHE

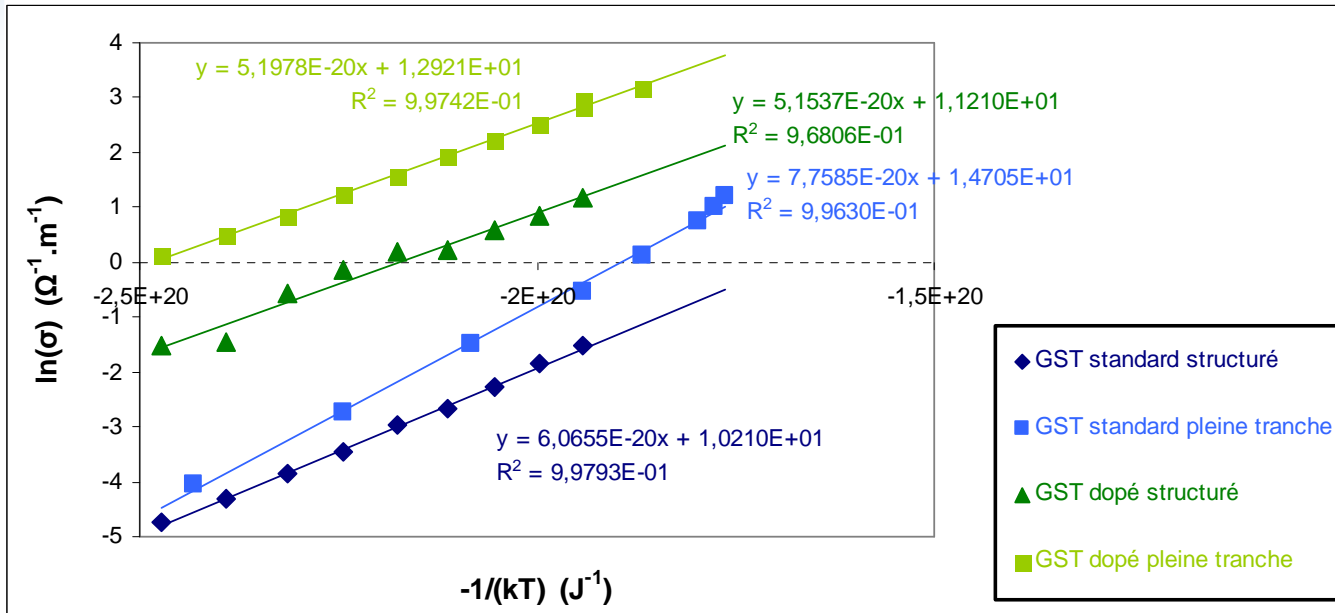


Diagramme d'Arrhenius

Energie d'activation de conduction E_a (eV).

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k T}\right)$$

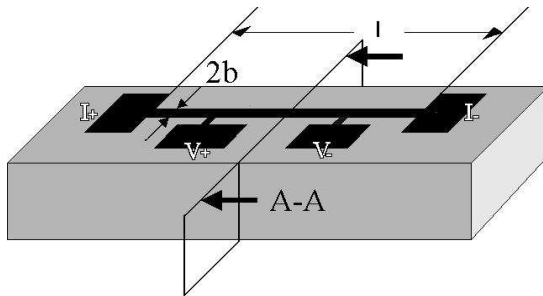
Forte : phase semi-conductrice. $E_g / 2$: intrinsèque

structuré		Pleine tranche	
GST	Sn : GST	GST	Sn : GST
0,38	0,32	0,49	0,32

2. Propriétés des phases cristalline et amorphe

Détermination de la conductivité thermique en couche mince

Méthode 3 ω : mesure de la conductivité thermique λ perpendiculaire



Ligne supérieure en Ti-Au qui sert de ligne chauffante et de thermomètre

Courant imposé : $I = I_0 \cos(\omega t)$

Variation de température : $\Delta T = \Delta T_0 \cos(2 \omega t + \varphi)$

Tension aux plots intérieurs :

$$V(t) = R_0 I_0 \cos(\omega t) + \underbrace{\frac{R_0 I_0}{2} \alpha_R \Delta T_0 \cos(\omega t + \varphi) + \frac{R_0 I_0}{2} \alpha_R \Delta T_0 \cos(3\omega t + \varphi)}_{\text{Composante en } 3\omega \text{ à extraire}}$$

Composante en 3 ω à extraire

$$\lambda = \frac{Re}{2b \Delta T_0}$$

Ge₂Sb₂Te₅ amorphe : 0,24 W.m⁻¹.K⁻¹

Ge₂Sb₂Te₅ cristallin : 0,28 W.m⁻¹.K⁻¹

Introduction

1. Principe de fonctionnement et fabrication des mémoires PC-RAM
2. Propriétés des phases cristalline et amorphe
- 3. Etude de la transition amorphe → cristal en régime quasi-statique**
4. Etude en régime dynamique

Conclusion et perspectives

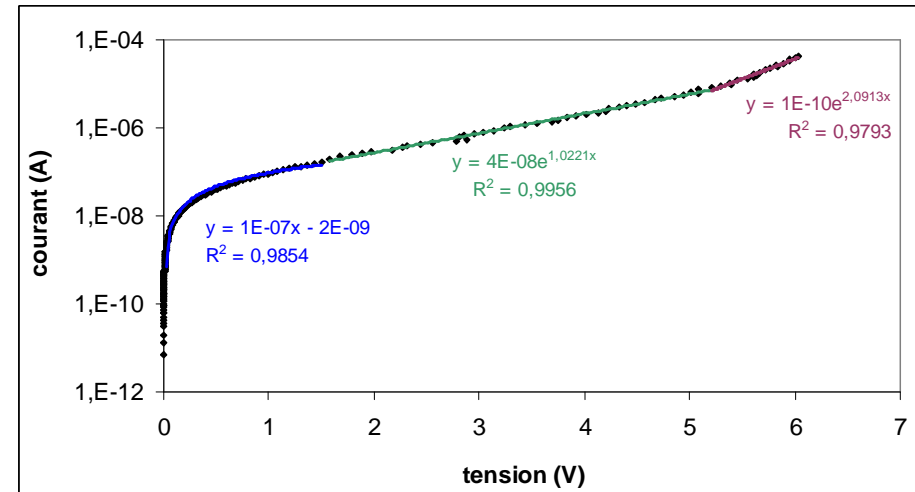
Etude de la phase amorphe (OFF) en régime QS

Mécanismes de conduction dans la phase amorphe : **linéaire**, **exponentiel**, **hyperexponentiel**

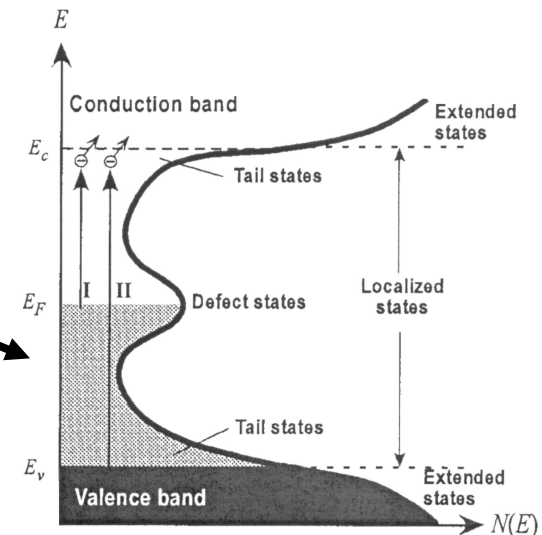
Régime linéaire : de 0 à 1,5 V : ohmique

Régime exponentiel : de 1,5 à 5 V.
 $j = \sigma_0 \cdot E \cdot \exp(E/E_0)$.

Régime hyperexponentiel : au-delà de 5 V. Emballement du courant lorsque le champ électrique augmente : instabilité électrique à l'origine du basculement.



- Ionisation par impact
- cf modèle d'Adler



Etude de la phase amorphe (OFF) en régime QS

Modèle d'Adler

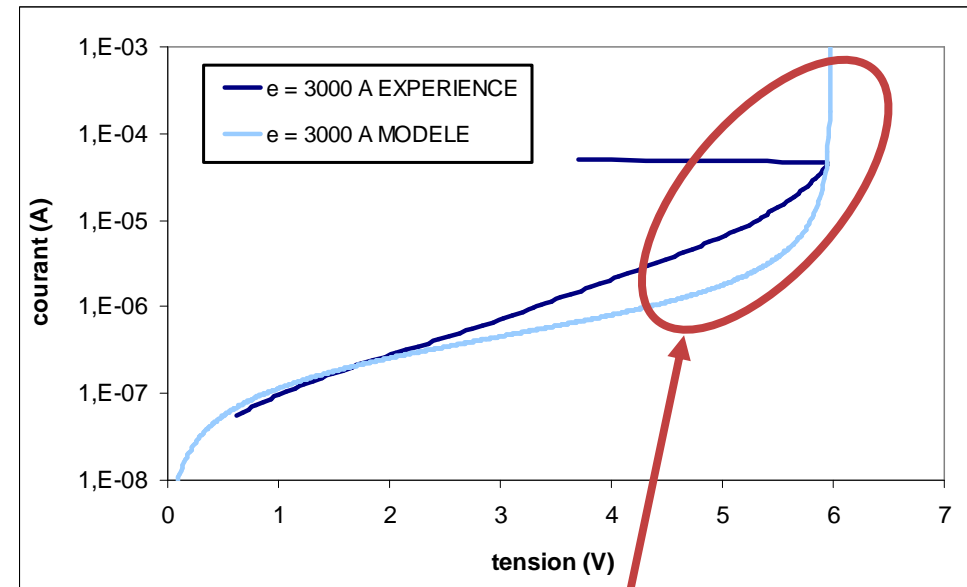
Le modèle d'Adler (1980) est un modèle de conduction électrique pour les semi-conducteurs amorphes présentant un basculement.

Basé sur le couplage entre :

- Génération par impact
- Piégeage / dépiégeage des porteurs à partir des VAP

Loi de conduction du modèle :

$$j(E) = \frac{p_0 q \mu_p}{1 - A \exp\left(\frac{E}{E_0}\right) \tau_p} E$$

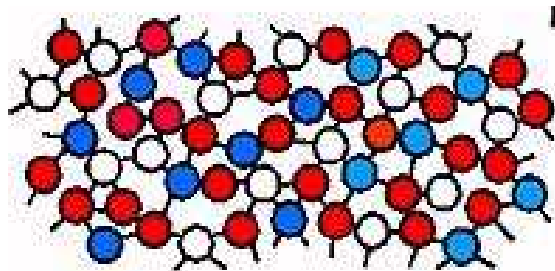


Régimes exp et hyperexp :
Saturation des pièges (VAP)
Génération > Recombinaison

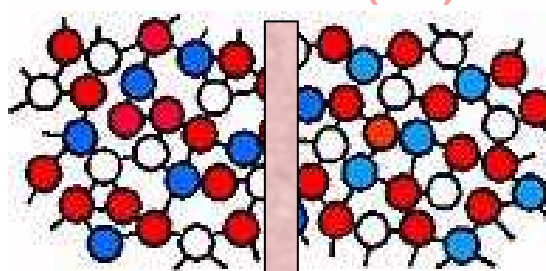
Basculement amorphe (OFF) → cristal (ON)

En 2 étapes :

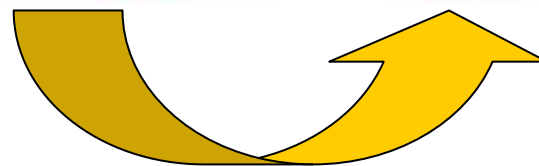
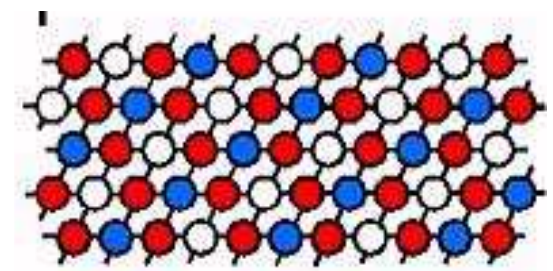
Amorphe résistif (OFF)



Filament amorphe
conducteur (ON)

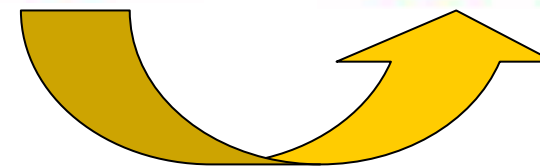


Cristal (ON)



**1^{ère} étape : transition
électronique réversible**

- remplissage des VAP
- formation d'un chemin conducteur percolant = filament.
- V_{TH} CARACTERISE CETTE TRANSITION

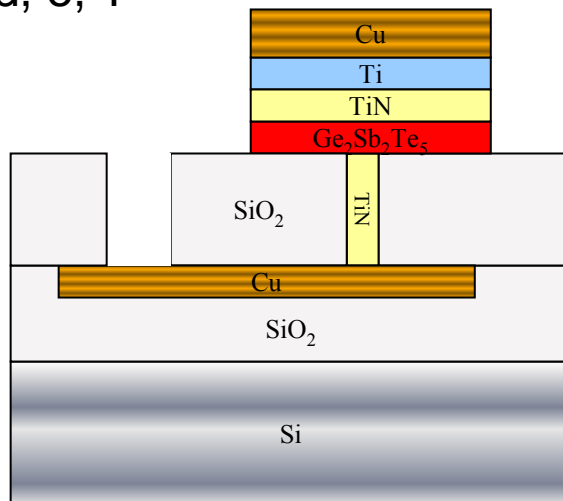


**2^{ème} étape : transition
thermique irréversible**

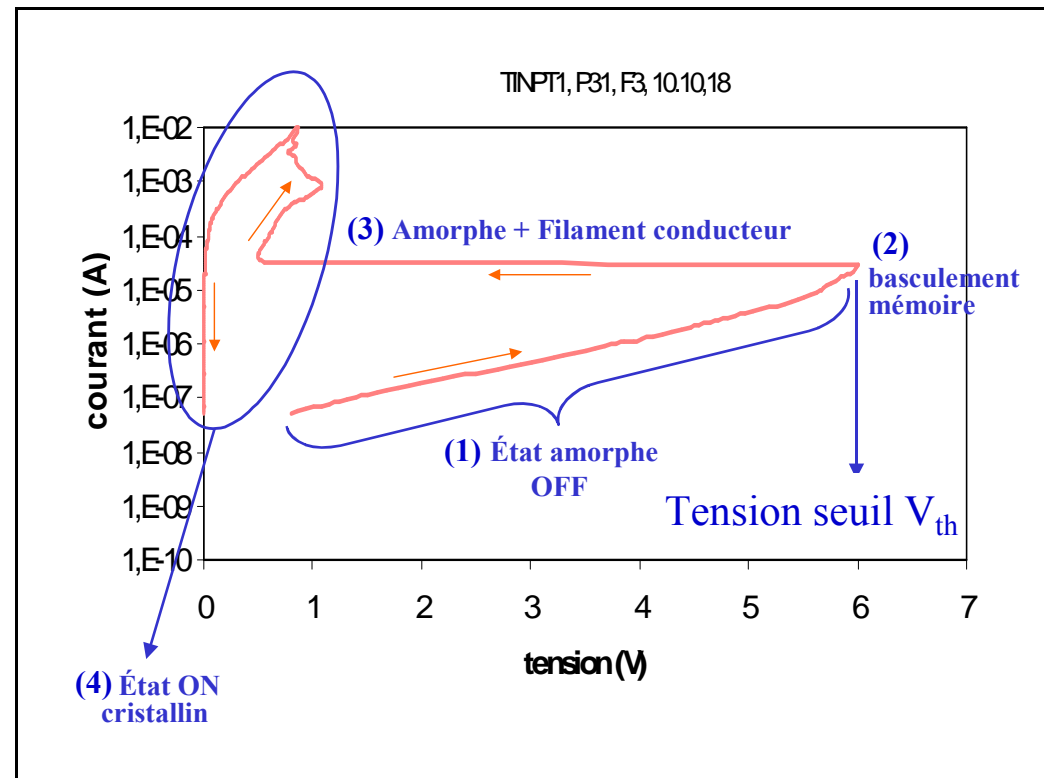
- densité de courant localement grande dans le filament
- échauffement
- cristallisation si $T > T_c$

Caractérisation expérimentale du basculement:

- Lots de type TINPT (amorphe)
- 2 matériaux utilisés : GST standard et dopé Sn
- 3 paramètres étudiés : d, e, T



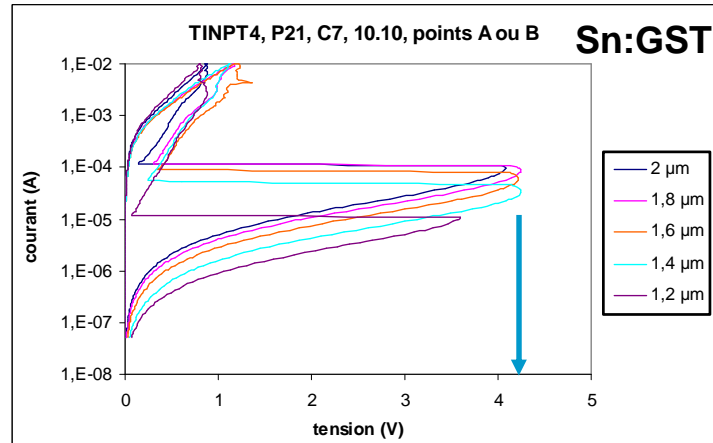
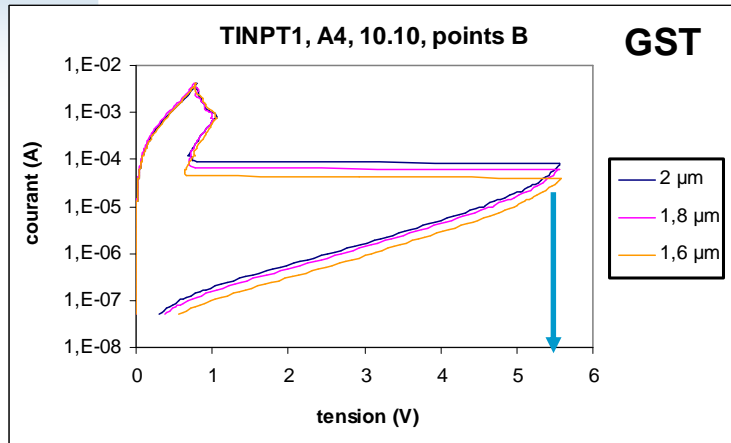
D'une façon générale :



Balayage aller-retour du courant entre 50 nA et 10 mA

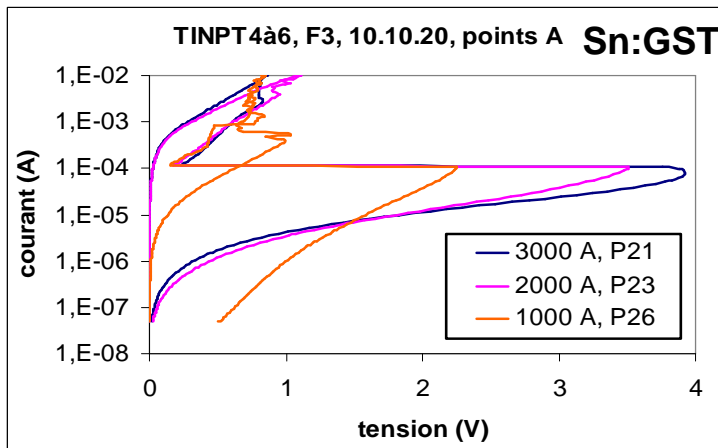
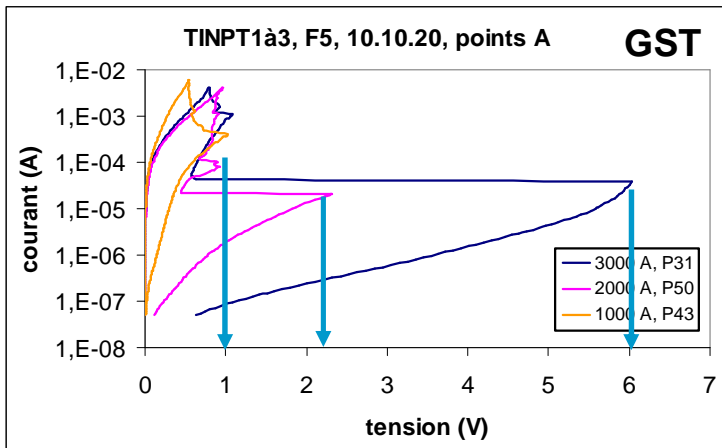
3. Etude de la transition amorphe → cristal en régime QS

Influence du diamètre sur la tension seuil



Pas d'influence du diamètre de pt mémoire

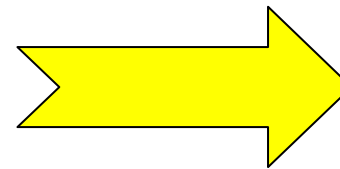
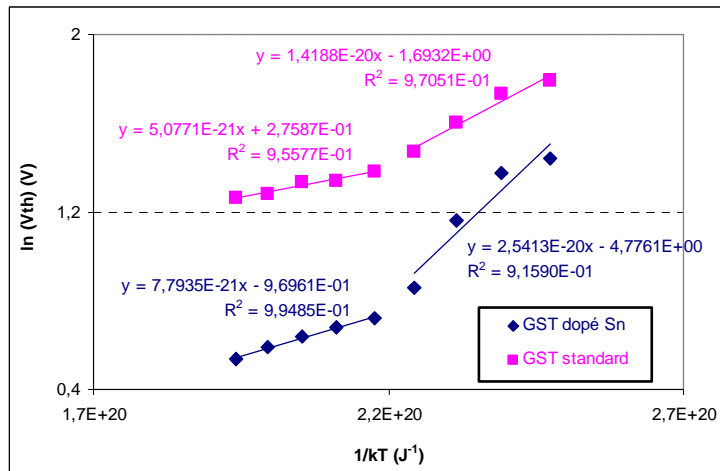
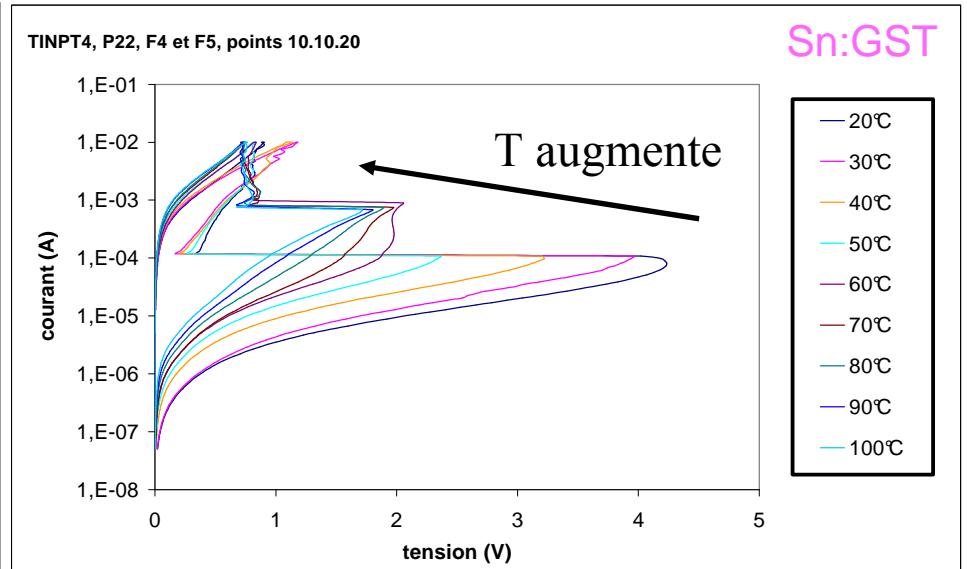
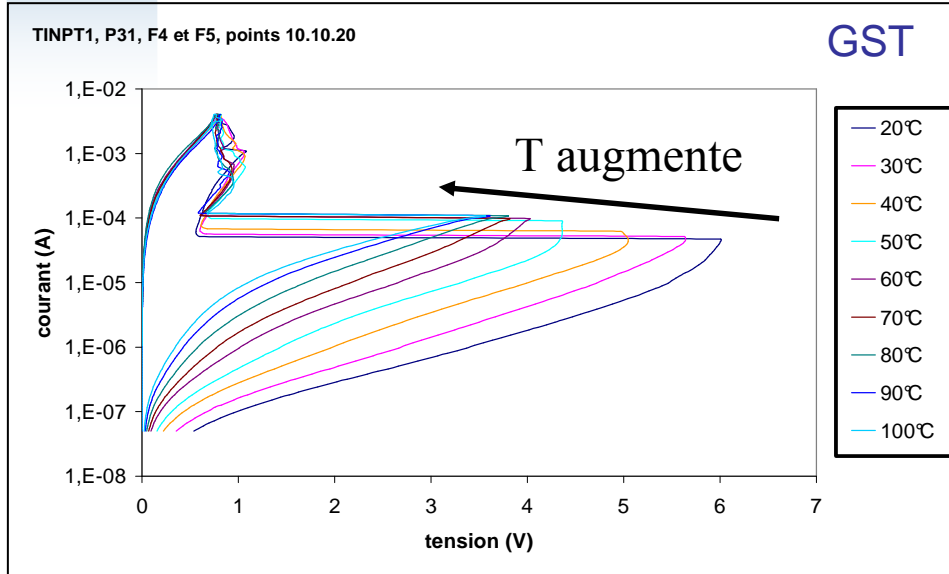
Influence de l'épaisseur sur la tension seuil



V_{th} augmente avec e . Mais pas de loi simple pour
 $V_{th}=f(e)$
 $E_{th}=f(e)$

3. Etude de la transition amorphe → cristal en régime QS

Influence de la température



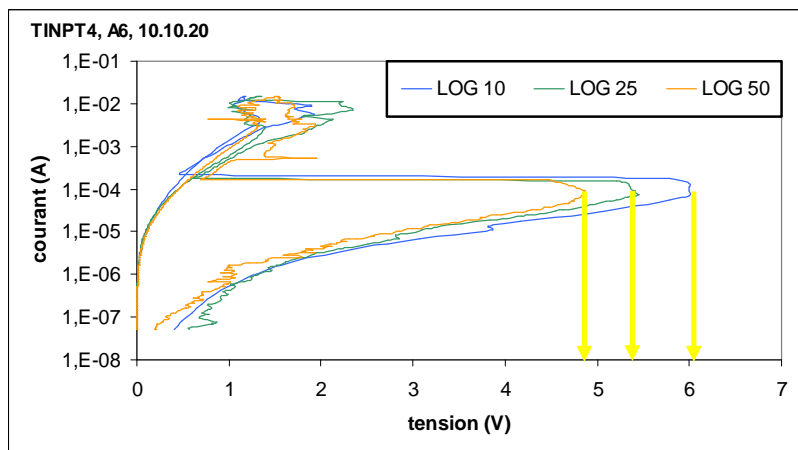
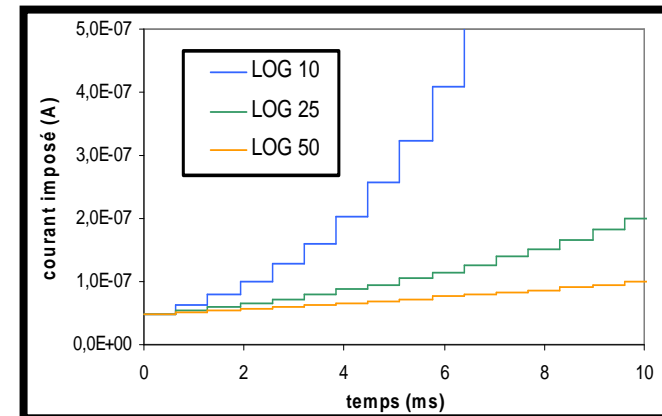
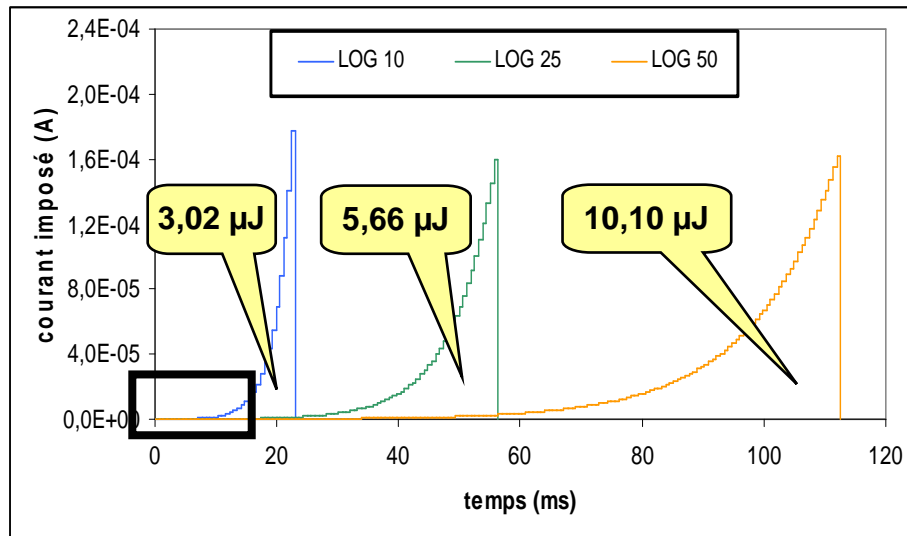
$$V_{th} \approx V_0 \exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)$$

avec 2 régimes : 20 à 50°C ; 60 à 100°C

3. Etude de la transition amorphe → cristal en régime QS

V_{th} diminue lorsque T augmente : les conditions expérimentales de mesure vont influencer sur la détermination de V_{th}

10 pts/décade
25 pts/décade
50 pts/décade



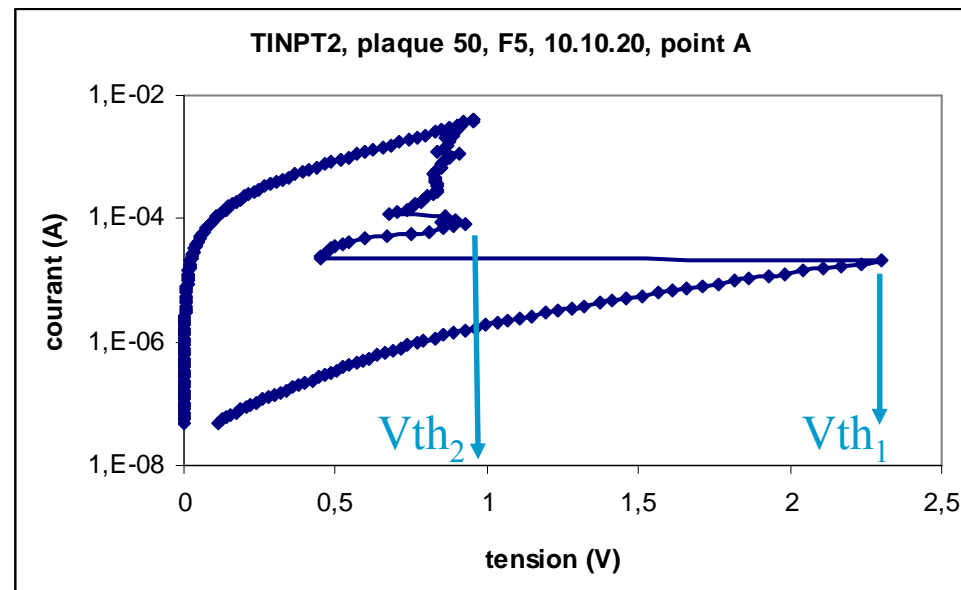
- vitesse de balayage ↘
- E cumulée injectée avant basculement ↗
- T du matériau CP ↗
- V_{th} ↘

3. Etude de la transition amorphe → cristal en régime QS

Discussion sur la nature de l'amorphe conducteur : *la transition amorphe résistif → amorphe conducteur est-elle de nature volumique ou bien filamentaire (localisée) ?*

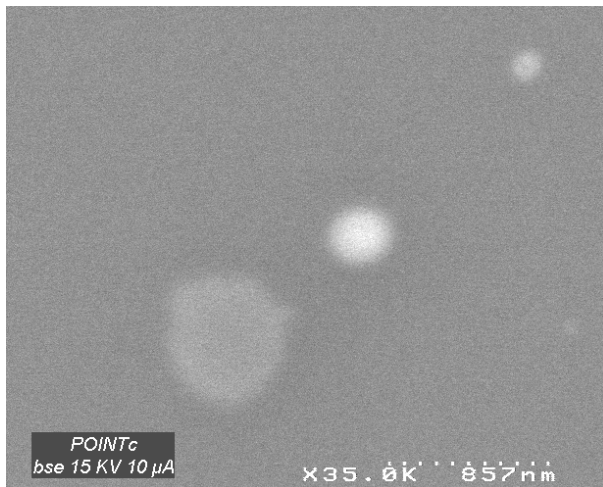
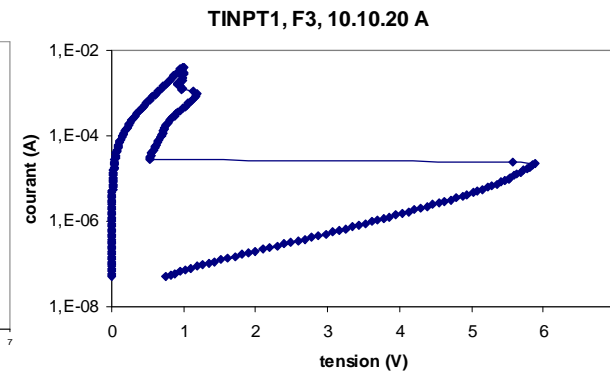
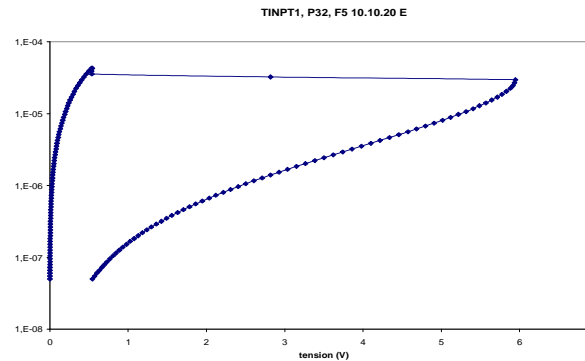
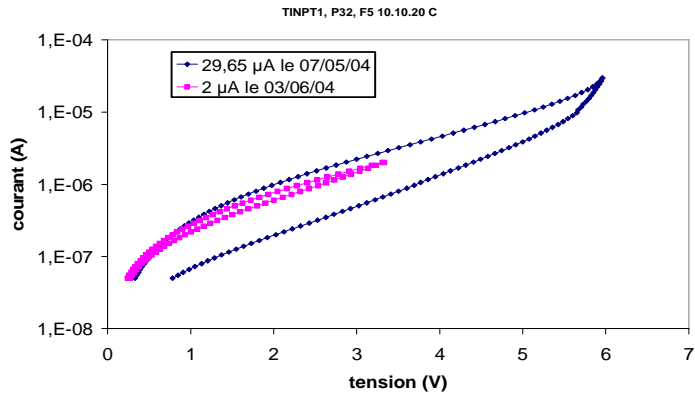
2 arguments en faveur d'une **transition localisée** :

- 1) basculements multiples observés** : différents basculements successifs avec des tensions seuils de plus en plus faibles → création de plusieurs filaments successifs en parallèles



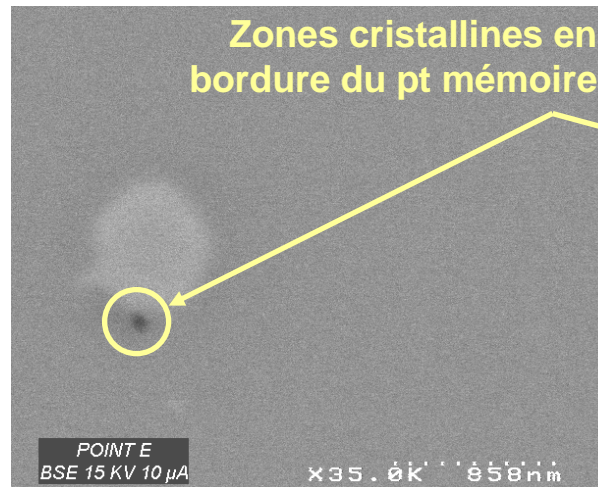
3. Etude de la transition amorphe → cristal en régime QS

2) **observations morphologiques** : sur des points mémoires ayant subi des balayages aller-retour en courant de plus en plus amples



Balayage jusqu'à $I < I_{th}$:

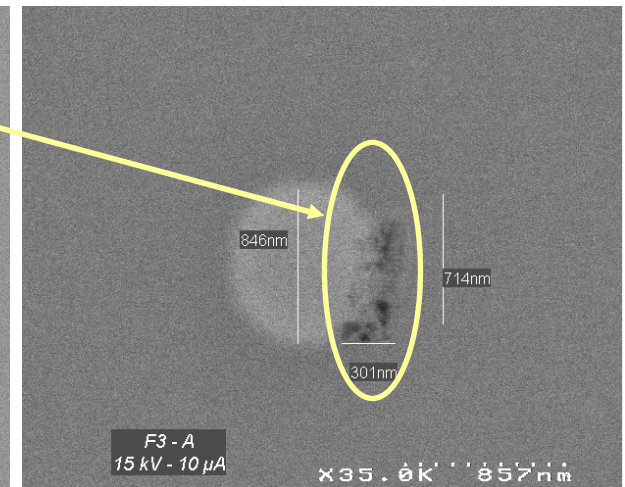
Point non cristallisé en QS



Zones cristallines en bordure du pt mémoire

Balayage jusqu'à $I = I_{th} + \epsilon$

Point cristallisé au mini en QS



Balayage jusqu'à $I > I_{th}$

Point cristallisé au maxi en QS

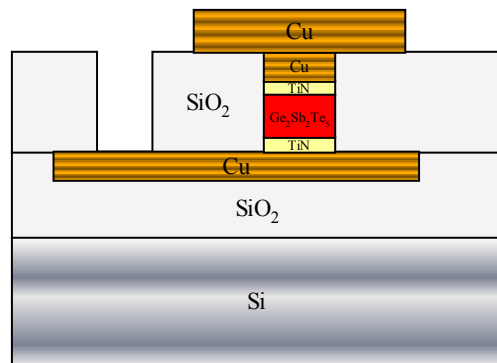
Introduction

1. Principe de fonctionnement et fabrication des mémoires PC-RAM
2. Propriétés des phases cristalline et amorphe
3. Etude de la transition amorphe → cristal en régime quasi-statique
- 4. Etude en régime dynamique**

Conclusion et perspectives

4. Etude en régime dynamique

But des tests dynamiques (ou impulsionnels) : montrer l'effet mémoire sur des cellules PC-RAM de type PCPT, en appliquant des impulsions de tension et de durée adaptées.



Structure PCPT symétrique

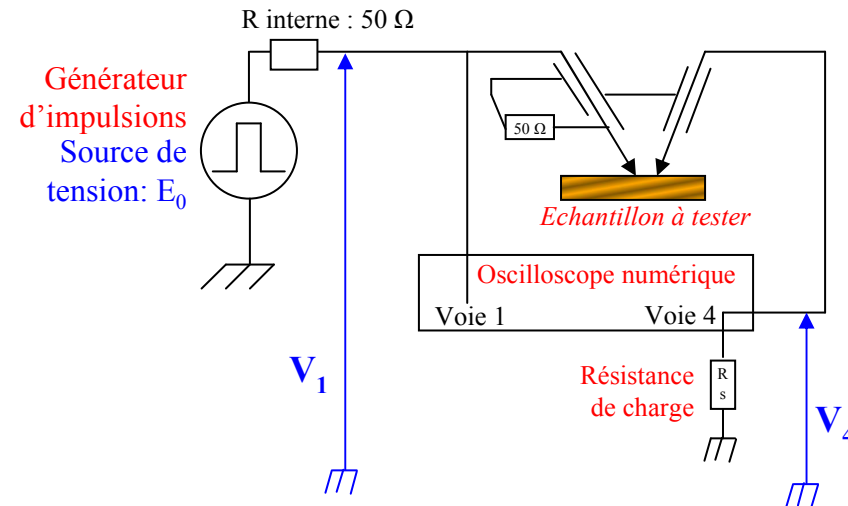


Schéma du banc de test dynamique

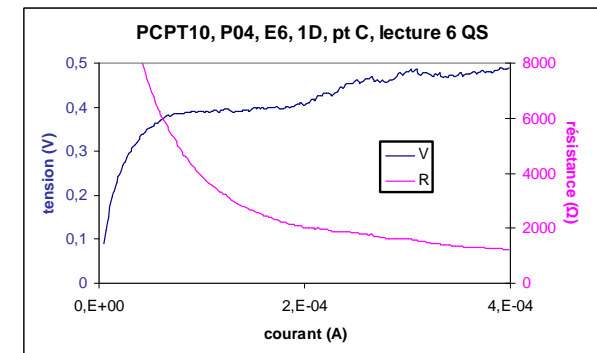
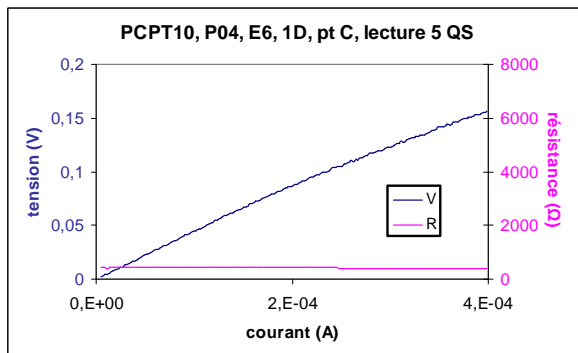
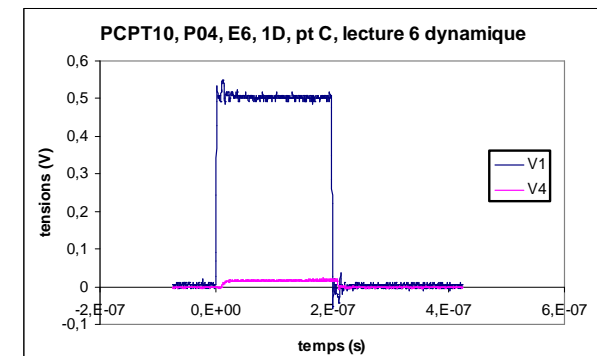
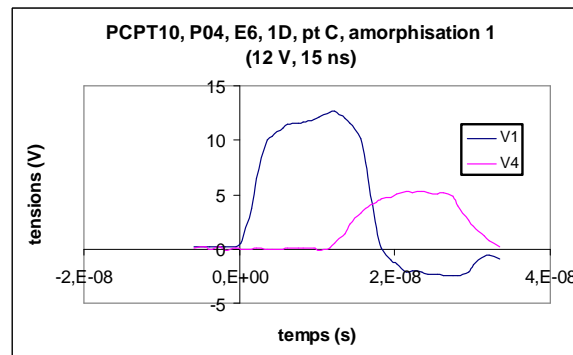
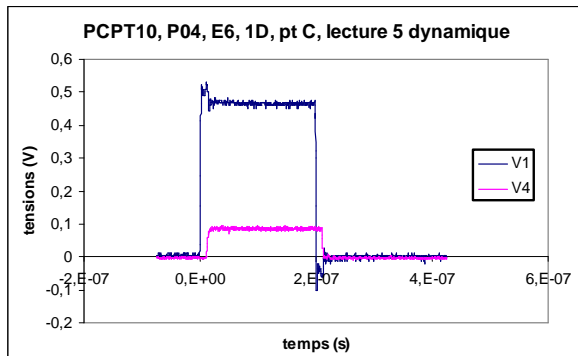
- amorphisation : forte tension, temps court
- cristallisation : tension plus faible, temps plus long

Lots microniques (litho UV)
Lots submicroniques (litho e-beam)

4. Etude en régime dynamique

Avant et après chaque impulsion (amorphisation ou cristallisation) :

- lecture dynamique : faible tension pour ne pas modifier l'état du point mémoire (typiquement 0,5 V ; 200 ns).
 - Si créneau en V_4 : courant important donc cristal
 - Si signal V_4 plat : courant très faible donc amorphe ou circuit ouvert
- lecture en mode QS pour identifier la phase et déterminer la R du point



Dyn : créneau ; QS : linéaire ; R faible

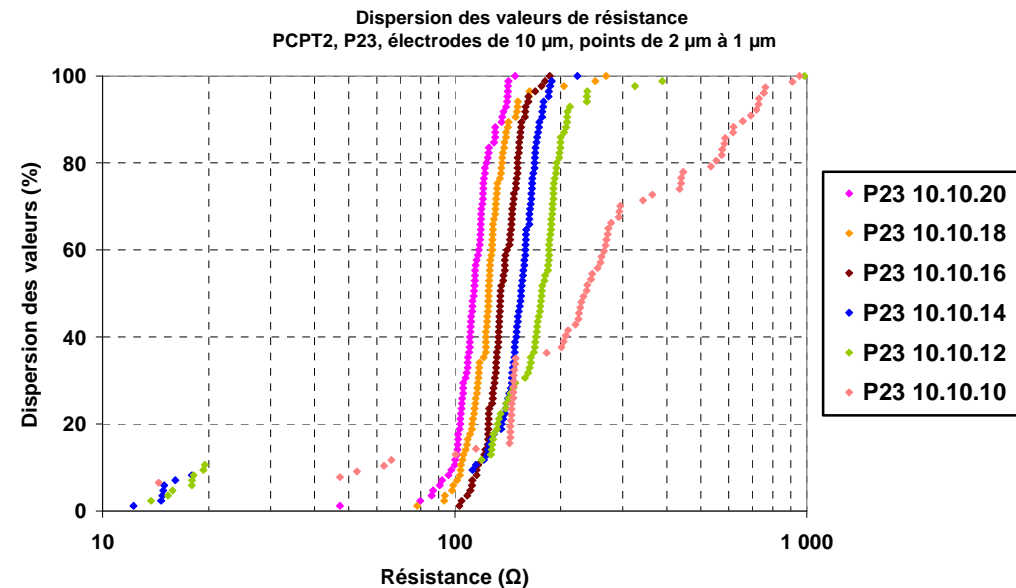
Dyn : plat ; QS : non linéaire ; R grande

4. Etude en régime dynamique

Lots microniques :

Vérification électrique du lot en test paramétrique :

- faible dispersion des valeurs de résistances
- phase cristalline obtenue en fin de fab
- influence de la taille du point mémoire OK



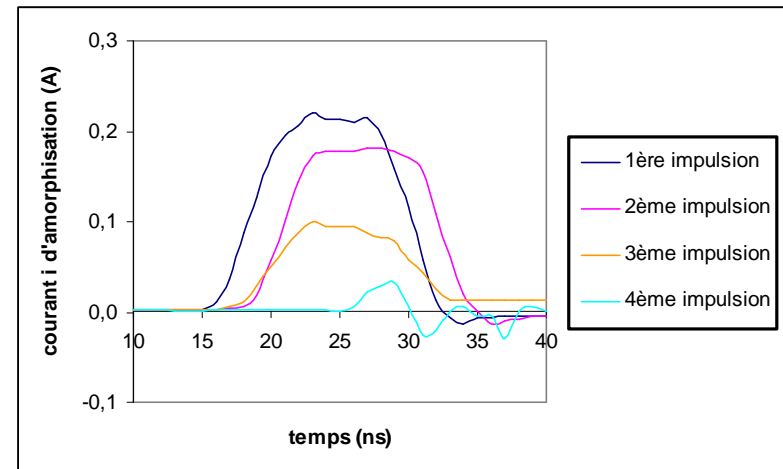
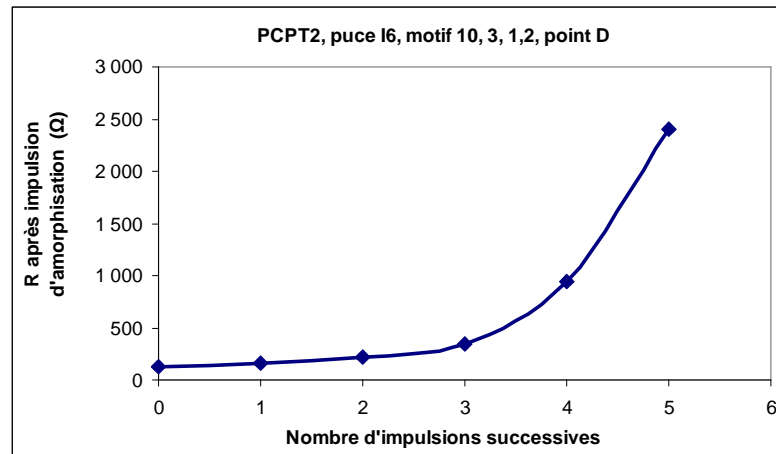
En test dynamique, seuls les plus petits points ouverts (1 et 1,2 μm) montrent des changements de phase

4. Etude en régime dynamique

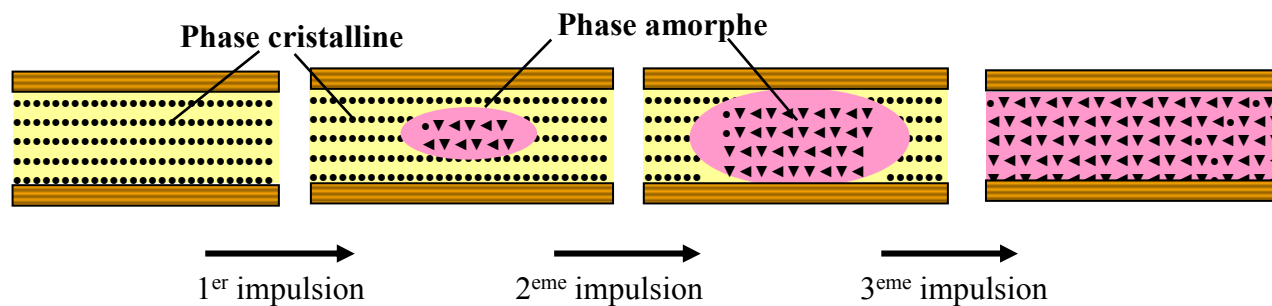
Durée d'amorphisation : 10 à 15 ns

Courant mesuré : 20 à 40 mA

Mise en évidence d'amorphisations partielles : la résistance du point mémoire augmente avec des impulsions successives



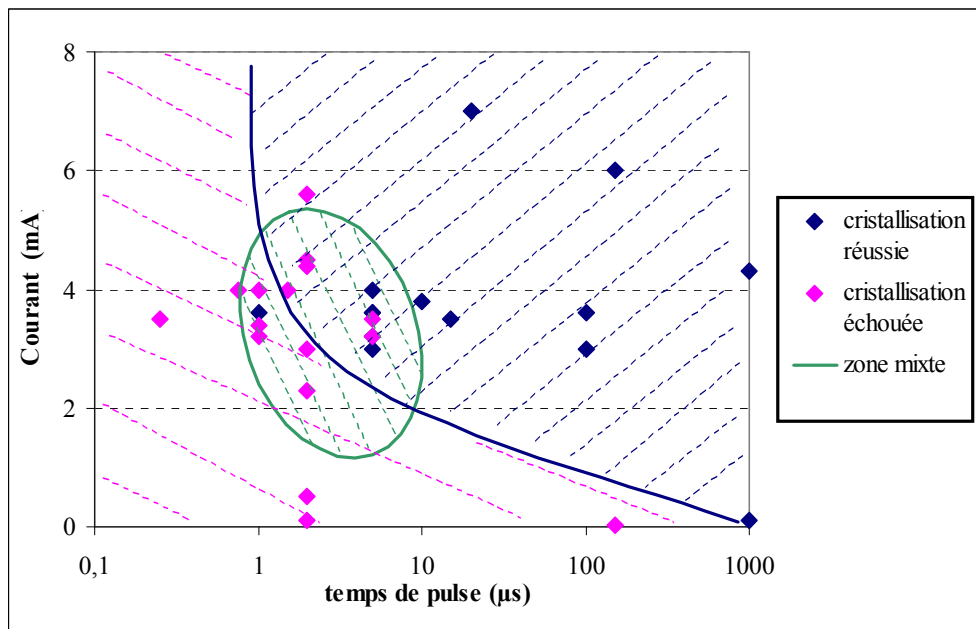
Taille : 1,2 μm



4. Etude en régime dynamique

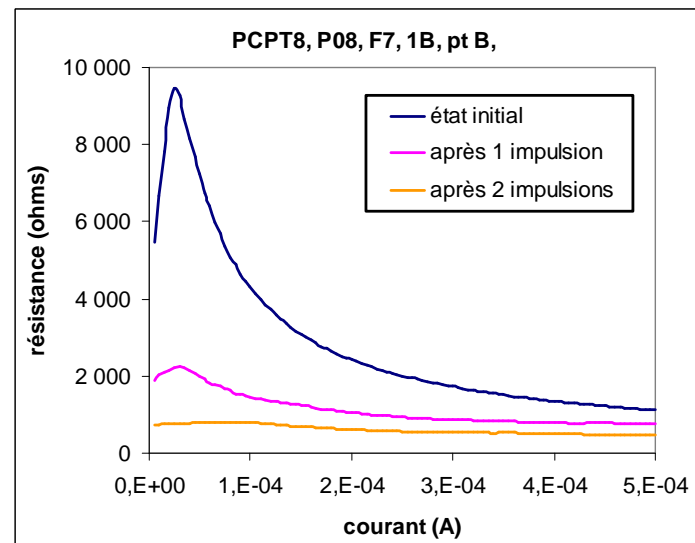
Durée de cristallisation : $t > 1 \mu\text{s}$

Courant mesuré : 3 à 7 mA

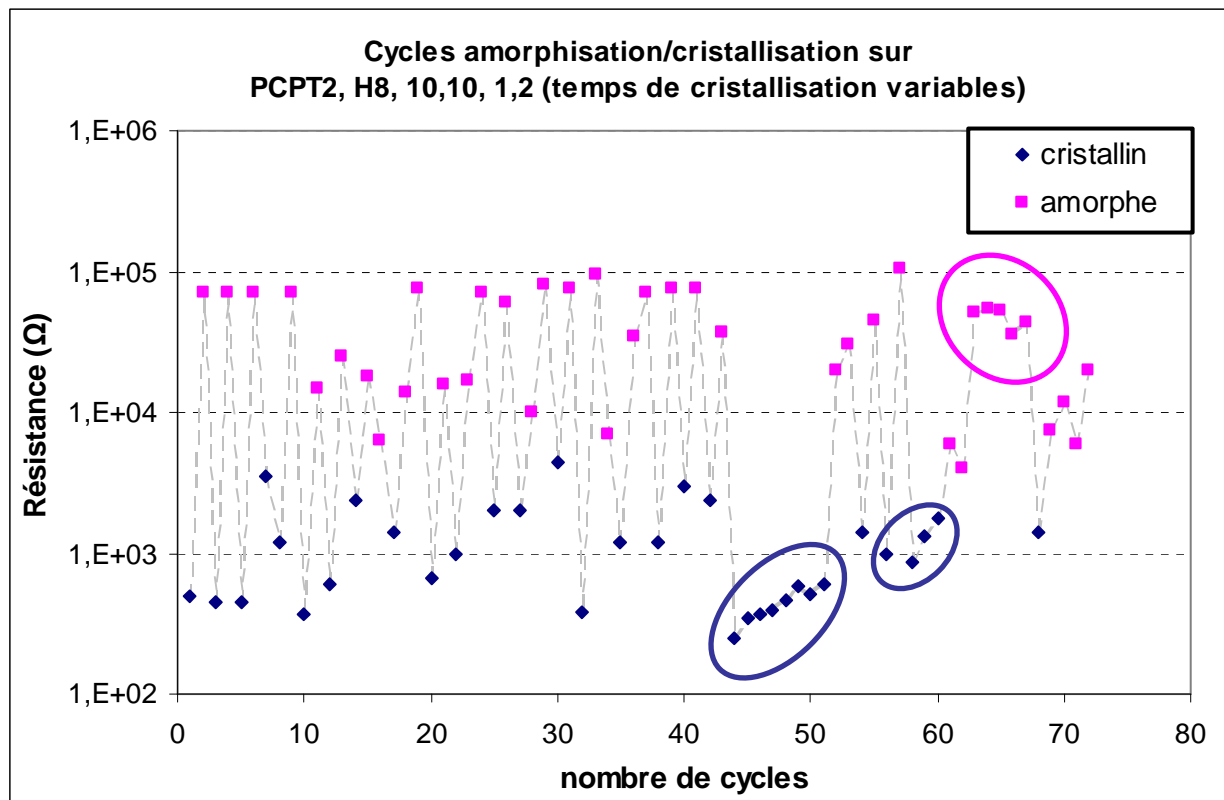


Taille : 1,2 μm

Comme pour l'amorphisation, on observe des phénomènes de cristallisations partielles :



Cyclabilité



Cristallisations partielles

Amorphisations partielles

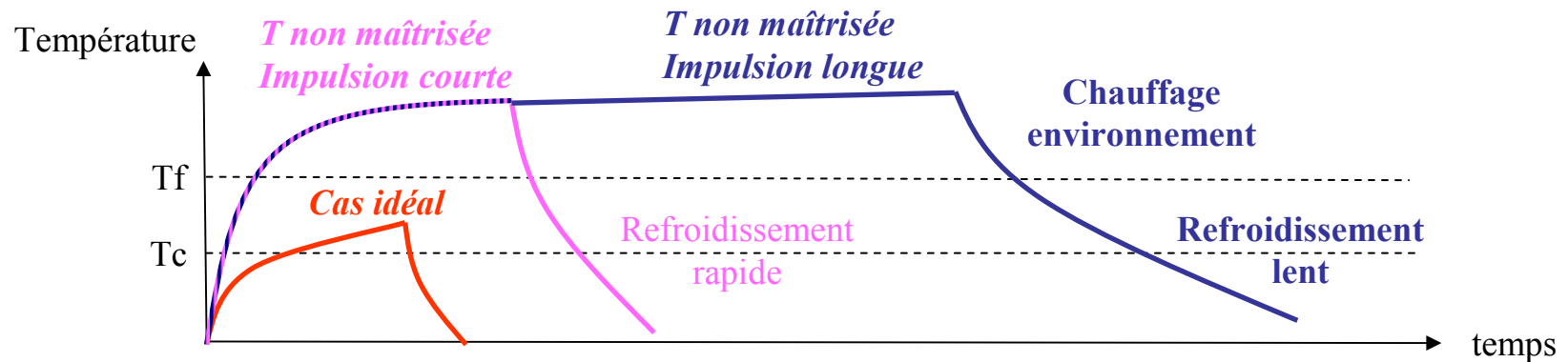
Mise en évidence de transformations OFF \leftrightarrow ON réversibles :
amorphisations et cristallisations successives

Bon contraste de lecture entre les deux phases (facteur 100)

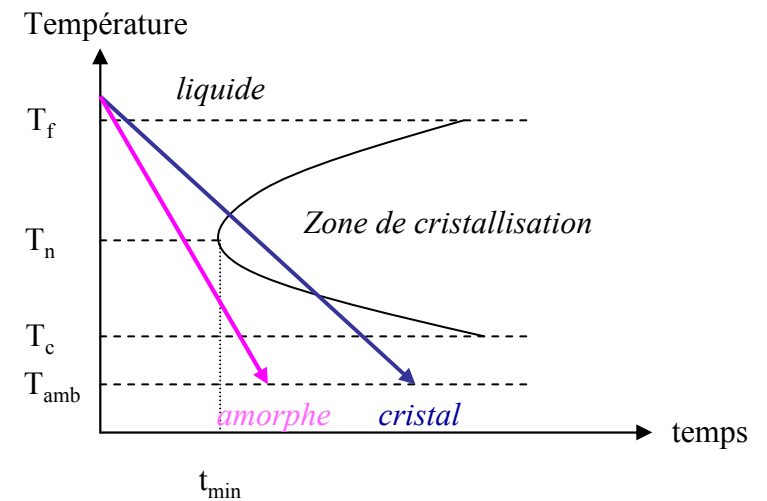
Encore loin des exigences industrielles

4. Etude en régime dynamique

Explication des temps de cristallisation longs : passage par la phase liquide.



Mauvais contrôle thermique →
 $T > T_f \rightarrow$ amorphe si impulsion
 courte, ou cristal si impulsion
 longue

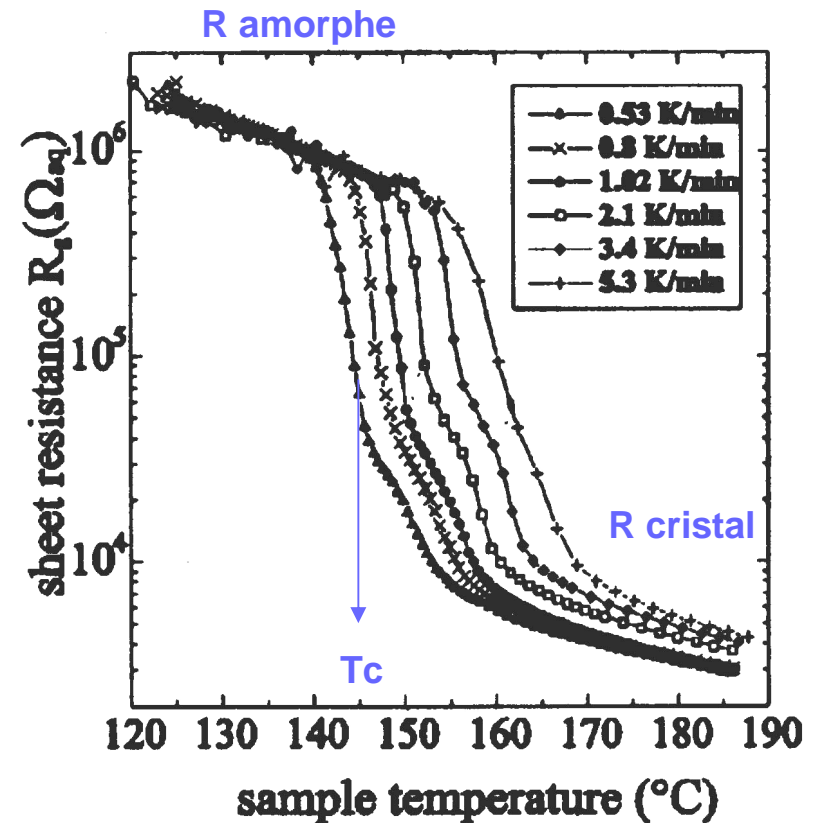


4. Etude en régime dynamique

Les éléments en faveur du passage par la phase liquide

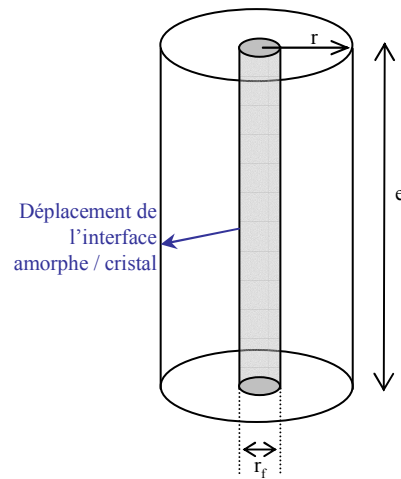
1) En tests rapides, T_c s'approche de T_f

Plus la vitesse de montée en T augmente, plus la T_c augmente, donc plus l'écart $T_f - T_c$ diminue. Ici, chauffage très rapide.

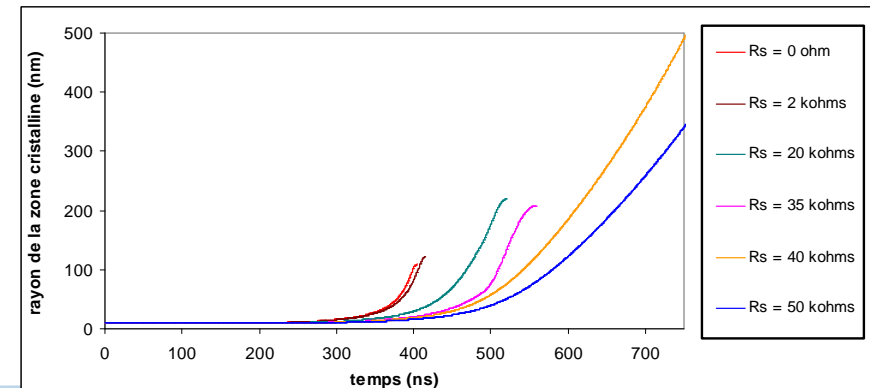
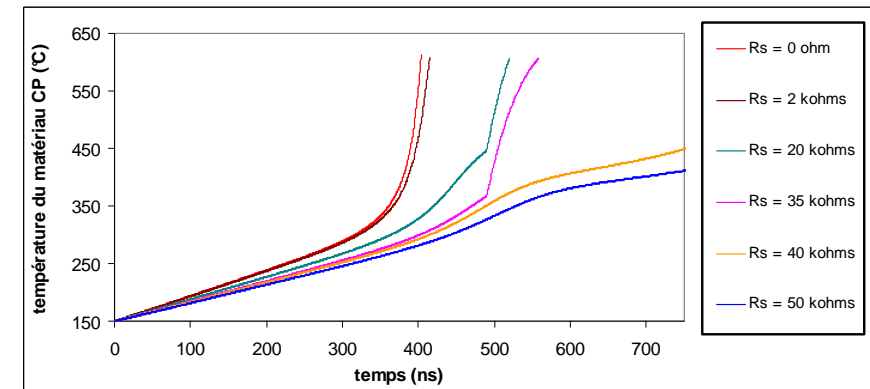
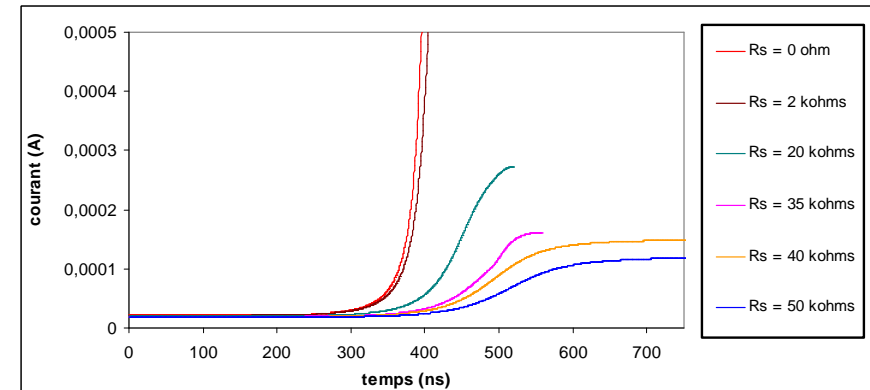
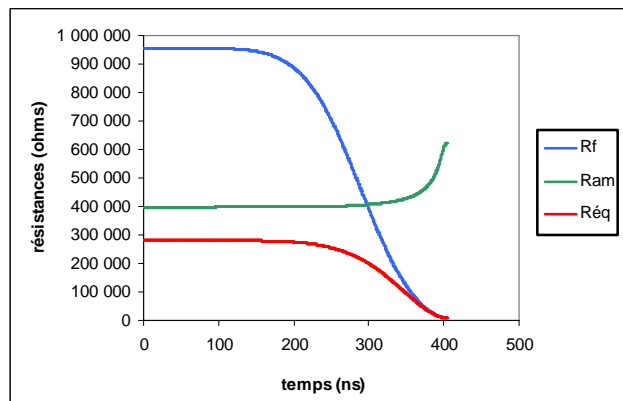


4. Etude en régime dynamique

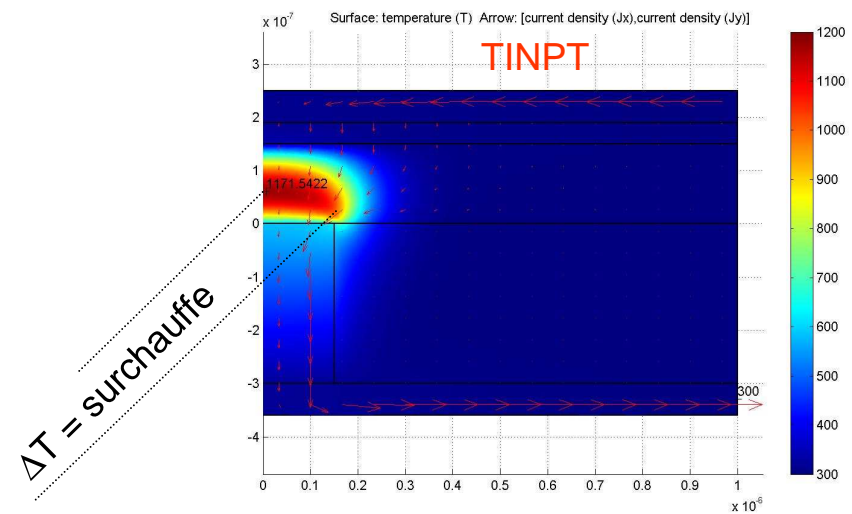
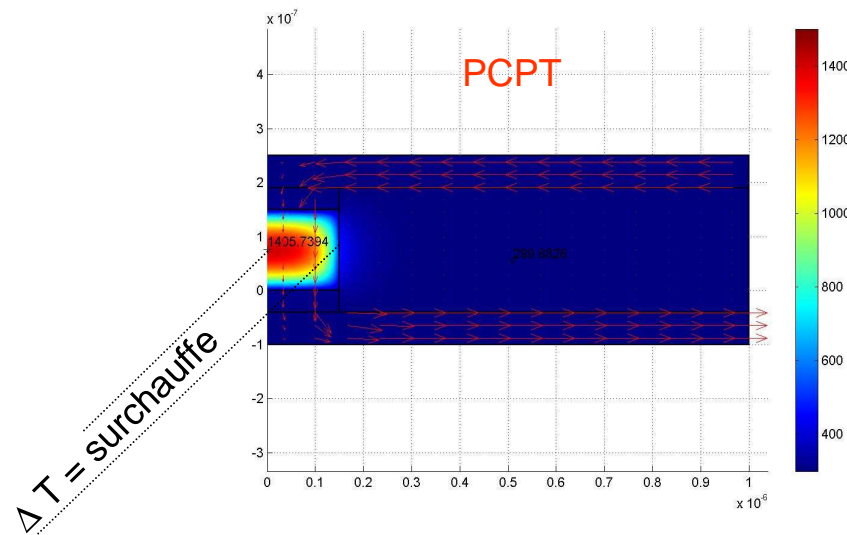
2) Emballement thermique



Modélisation de la cristallisation en partant d'un filament amorphe conducteur (germe).



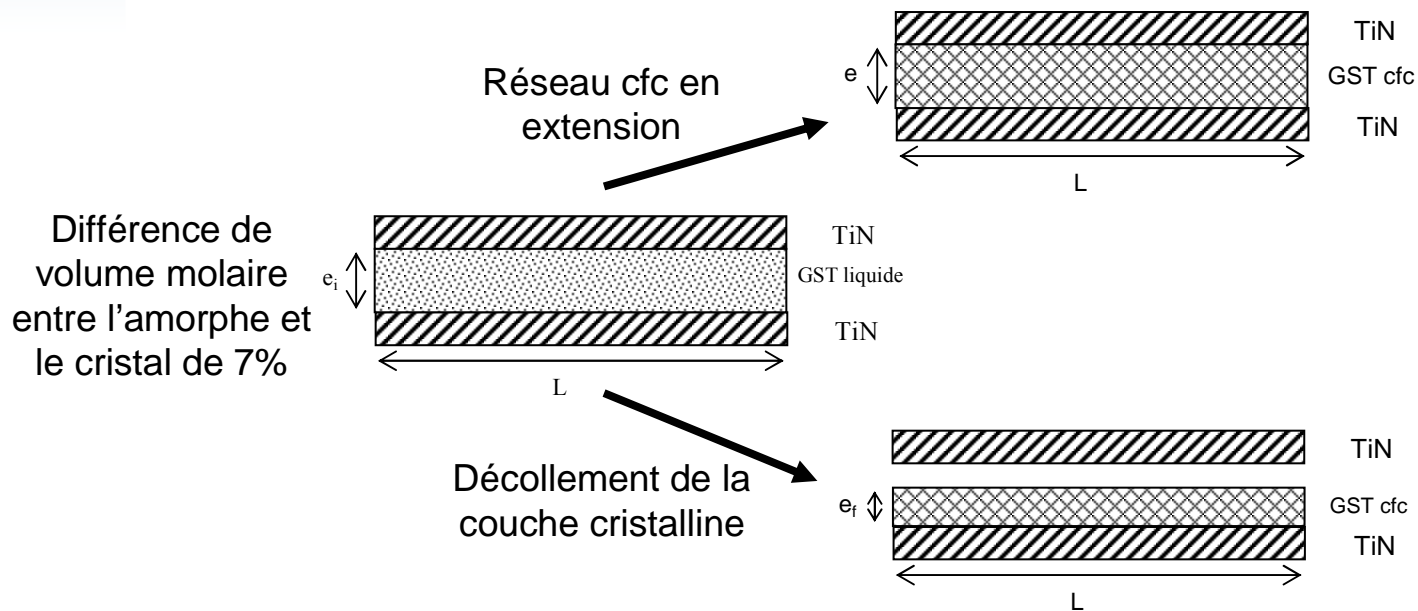
3) Surchauffe



Surchauffe en cristallisation : T_c au bord $\Rightarrow T > T_f$ au centre.

Surchauffe toujours plus importante avec PCPT qu'avec TINPT

4) Nouvelle Tf ?



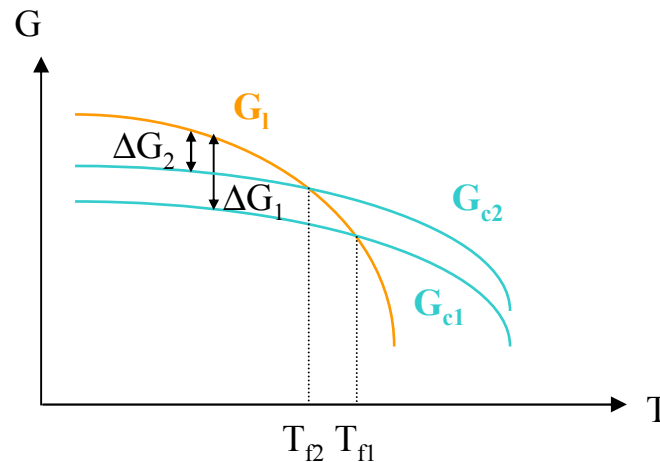
Différence de volume molaire entre l'amorphe et le cristal de 7%

Extension du réseau : 150 meV/at avec 20at% de lacunes

$\Delta T_f = 50 \text{ }^\circ\text{C}$
pour 3000 Å

Création d'1 surface libre à partir d'1 interface

$\Delta T_f = 12 \text{ }^\circ\text{C}$
pour 3000 Å



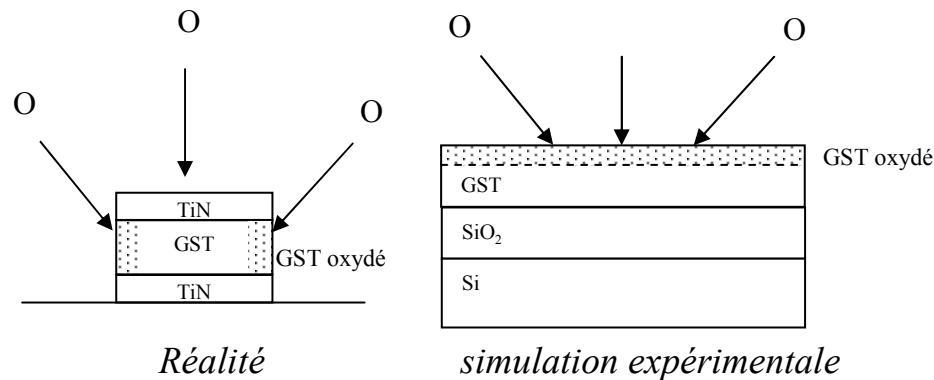
Fiabilité ?

4. Etude en régime dynamique

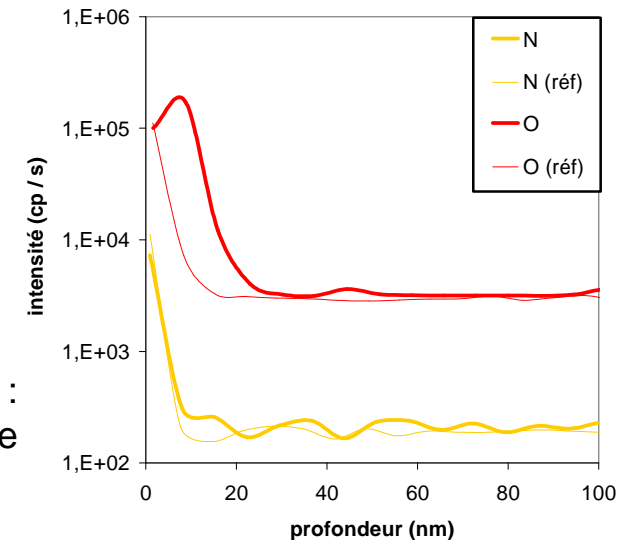
Lots submicroniques : masque en résine pour le point mémoire

Problème : dispersion très importante des valeurs de résistances mise en évidence aux tests paramétriques.

Analyse : oxydation du GST liée au stripping résine (plasma d'O) en fin de gravure du point mémoire.



SIMS sur réf et GST ayant subi un traitement de plasma d'O : pt mémoire submicronique oxydé à 36% contre 8 % si micronique



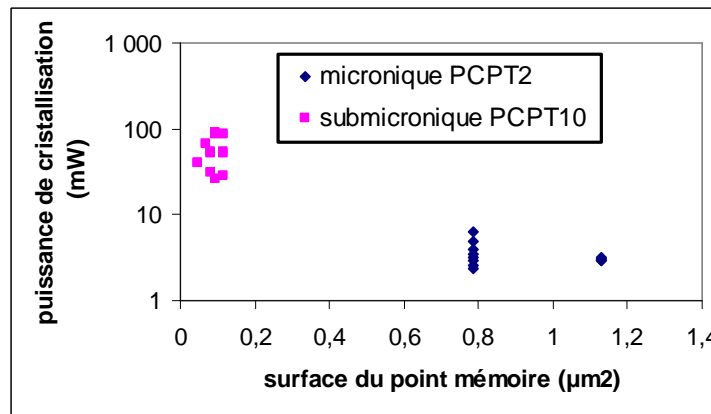
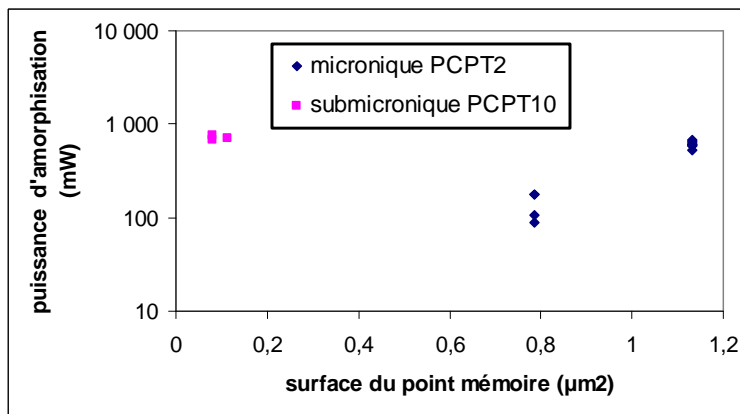
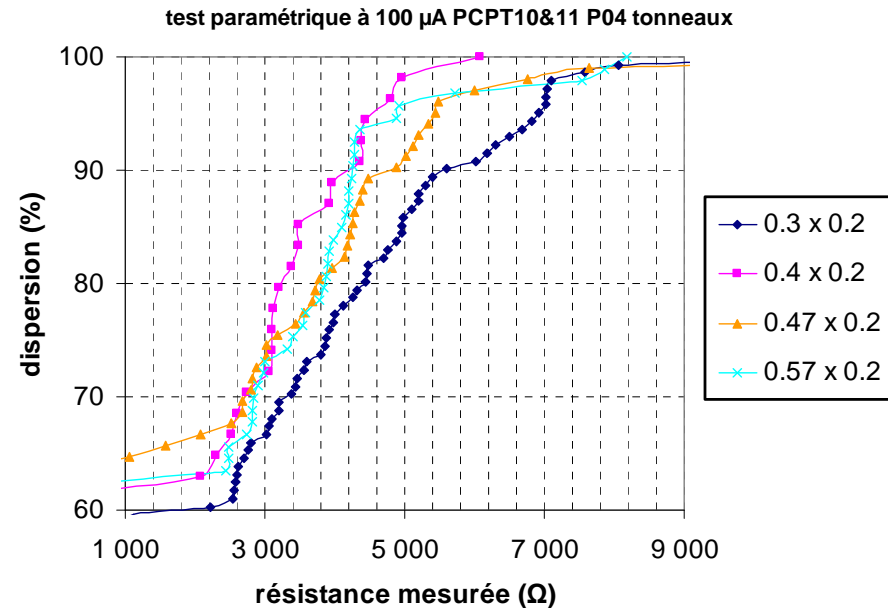
Solution : remplacer le masque résine par un masque dur (SiO_2 amorphe)

4. Etude en régime dynamique

Lots submicroniques : masque dur en SiO₂

Test paramétrique :

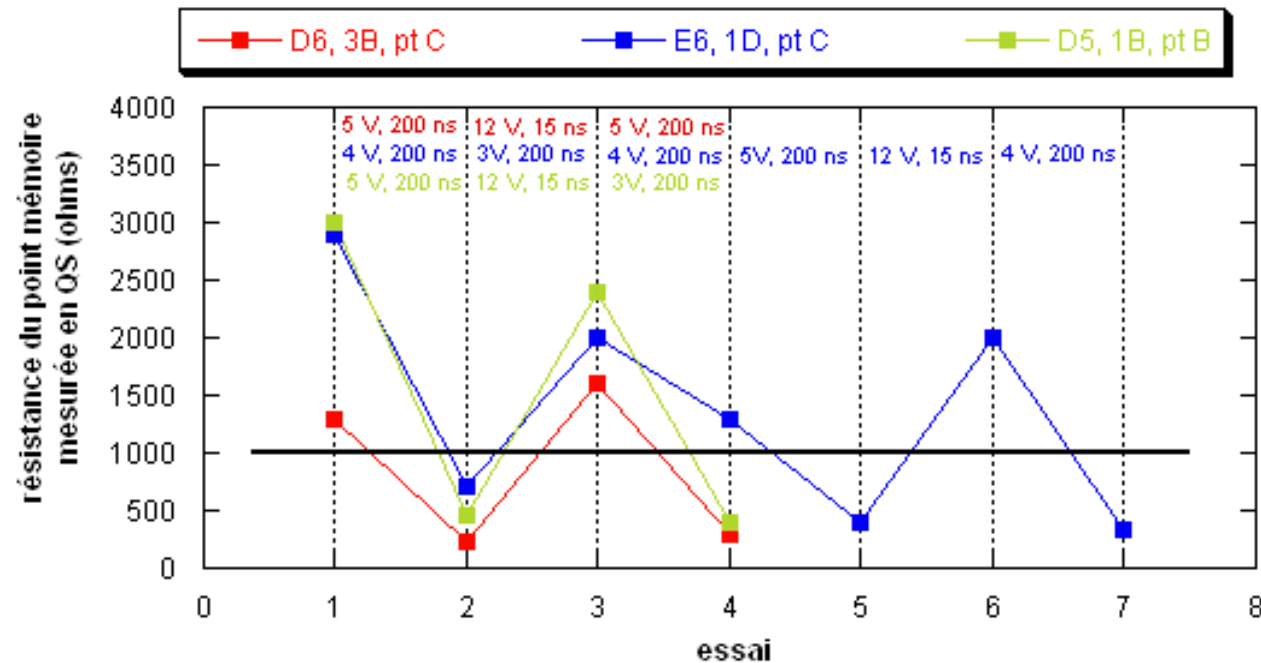
- nombreux points en court-circuit (maîtrise de la techno ? , rendement de fabrication ?)
- faible dispersion des valeurs de R pour les points fonctionnels
- influence de la taille sur R peu évidente



Temps
d'amorphisation :
10 à 20 ns

Temps de
cristallisation :
100 à 200 ns
(pas de passage
par le liquide)

Cyclabilité



Quelques étapes partielles (amorphisations ou cristallisations)
 Mauvaise cyclabilité : arrêt en phase cristalline, ou court-circuit
 Faible contraste de lecture entre les deux phases (facteur 6 max)

Problème de **maîtrise technologique** sur ce lot submicronique

CONCLUSIONS

	AMORPHE	CRISTAL
I(V)	3 domaines : <ul style="list-style-type: none"> ▪ linéaire ▪ exponentiel ▪ hyperexponentiel 	1 seul domaine : linéaire
Ea	$E_g/2 (\cong 0,4 \text{ eV})$	$\cong 0$
Comportement	Semi-Conducteur intrinsèque Rôle des pièges (VAP)	Semi-Métal



Cristallisation en 2 temps

1) Transition électronique localisée pour $V=V_{th}(T)$: remplissage des pièges et formation d'un filament amorphe conducteur)

2) Transition thermique croissance cristal cfc à partir du filament

CONCLUSIONS

	MICRONIQUE	SUBMICRONIQUE
Amorphisation	10 ns	10 ns
Cristallisation	> 1 μs (problème d'optimisation thermique)	100 ns
Cyclage	Démontré pour les points les plus petits (< 1,2 μm)	Problème de maîtrise technologique



diminuer la taille améliore le comportement dynamique des PC-RAM

1) Résolution des problèmes mis en évidence :

- optimisation thermique pour :

- éviter le passage par la phase liquide (limiter la surchauffe, éviter l'emballement thermique)

- diminuer les puissances mises en jeu

simulations
numériques
plus fines

- problèmes technologiques des lots sub-microniques (lithographie et gravure du point mémoire)

2) Intégration des transistors de commande