

Synthèse

Transport électronique dans les matériaux amorphes à changement de phase

Le travail présenté dans cette thèse apporte un éclairage sur le transport électronique dans les matériaux amorphes à changement de phase. En particulier, le rôle des défauts localisés a été étudié systématiquement avec des méthodes bien connues dans la communauté photovoltaïque. Cette thèse présente la première étude expérimentale sur les défauts des matériaux à changement de phase désordonnés mettant en lumière le lien direct entre la densité des défauts et les phénomènes de transport électronique.

Introduction :

Les matériaux à changement de phase ont été largement utilisés pour le stockage d'information. Cette famille de matériaux offre la combinaison exceptionnelle d'une cinétique de cristallisation très rapide et d'un grand contraste de résistivité ou réflectivité entre leur état ordonné (cristallin) ou désordonné (amorphe) (voir figure 1). Ce phénomène de changement de phase est réversible et ouvre donc des perspectives d'applications comme des mémoires non volatiles [1,2].

Les transformations de phases sont réalisées en employant une source thermique comme un laser ou un champ électrique : pour provoquer la cristallisation une impulsion de puissance est appliquée qui chauffe le matériau au-dessus de sa température de cristallisation pendant une durée suffisante. De même façon, la transition vitreuse (cristallin -> amorphe) est réalisée en chauffant le matériau au-dessus de sa température de fusion suivi d'un refroidissement très rapide. Dans les matériaux à changement de phase la transition vitreuse a besoin d'une grande vitesse de refroidissement pour éviter la cristallisation. Par conséquent, les variations de phases sont effectuées très localement, dans des régions ayant une dimension de quelques nanomètres.

Ces deux variations très locales de conductivité et de réflectivité permettent d'inscrire une suite de 1 (e.g. forte conductivité) ou de 0 (e.g. faible conductivité) sur une couche mince et donc de stocker des informations. La lecture de ces suites de 1 et de 0 peut se faire par des moyens électriques en utilisant le changement de résistivité [1, 2]. Elle peut se faire également par des moyens optiques en utilisant le changement de réflectivité.

La technologie des matériaux à changement de phases permet des temps de transition aussi faibles que quelques nanosecondes [3, 4]. Par conséquent, cette technologie est très concurrentielle. Dans un proche avenir la technologie de matériaux à changement de phase peut détrôner les Mémoires flash. En outre, cette technologie non-volatile a le potentiel de remplacer les mémoires dynamiques à accès direct, qui appartiennent aux technologies volatiles. Une description détaillée sur les matériaux à changement de phase est présentée dans chapitre 2 de cette thèse

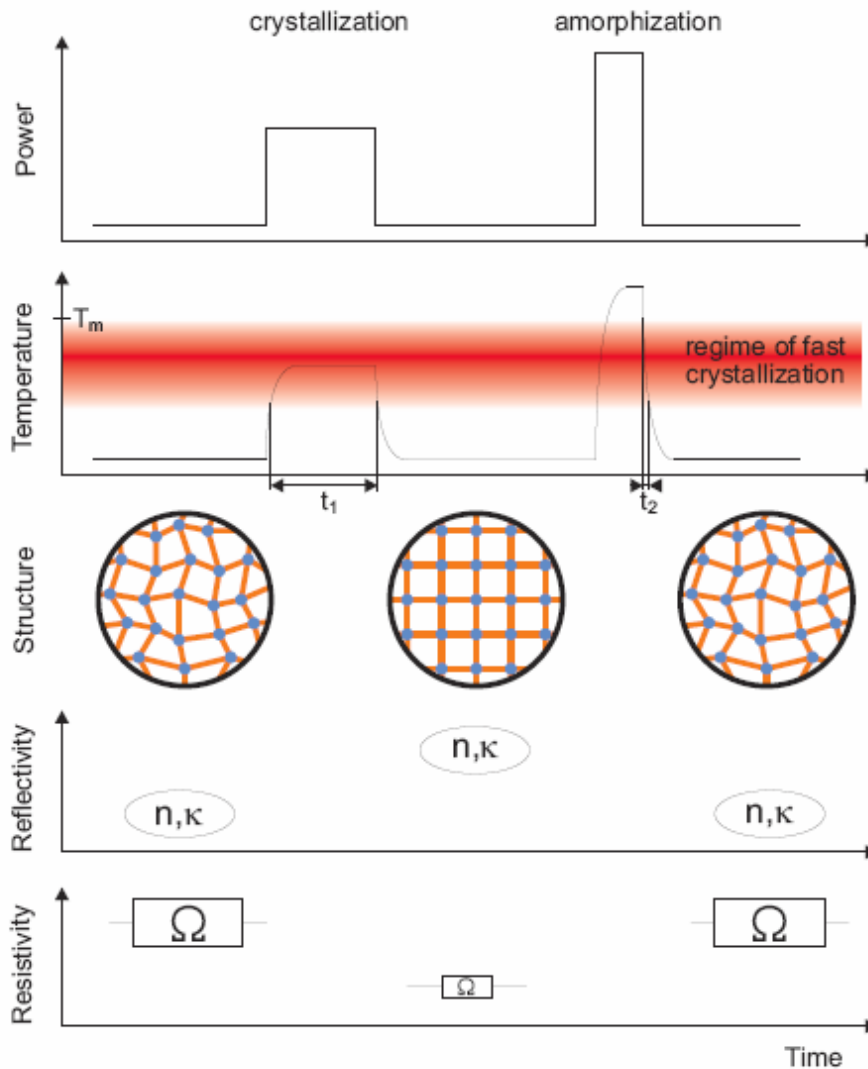


Figure 1: Les matériaux à changement de phase présentent une phase cristalline et une phase amorphe. Le changement de phase s'effectue sur une échelle de temps de quelques nanosecondes. En plus d'une cinétique de cristallisation très rapide, les phases amorphe et cristalline montrent un contraste exceptionnel de leurs propriétés physiques. L'état cristallin présente une grande réflectivité et faible résistivité. En revanche, la phase amorphe est caractérisée par une faible réflectivité et une forte résistivité. En pratique les transitions de phase sont induites par un laser ou un champ électrique chauffant le matériau pendant une durée appropriée soit au-dessus sa température de cristallisation ou de sa température de fusion. Le régime de la cristallisation rapide est matérialisé par l'ombrage rouge sur la figure. Figure d'après la référence [5].

Les matériaux à changement de phase se divisent en trois catégories (voir figure 2). Les matériaux de la première catégorie suivent la ligne pseudo-binaire entre GeTe et Sb_2Te_3 , y compris $Ge_8Sb_2Te_{11}$, $Ge_2Sb_2Te_5$ et $Ge_1Sb_2Te_4$. La deuxième catégorie des matériaux de changement de phase est constituée des alliages proches de la composition $Sb_{70}Te_{30}$. Le dopage par l'indium et l'argent améliore la stabilité thermique. Ainsi la température de cristallisation augmente de $\sim 100^\circ C$ ($Sb_{70}Te_{30}$) à $\sim 170^\circ C$ ($AgInSbTe$). Les alliages avec de l'antimoine comme $Ge_{15}Sb_{85}$ ou $GeSbMnSn$ constituent la troisième catégorie des matériaux à changement de phase. Cette troisième catégorie se distingue des autres car cette famille ne comprend pas de chalcogénures. Les matériaux de la première et deuxième catégorie ont été largement utilisés dans le stockage optique des données dès l'année 1990 comme indiqué sur la figure 2.

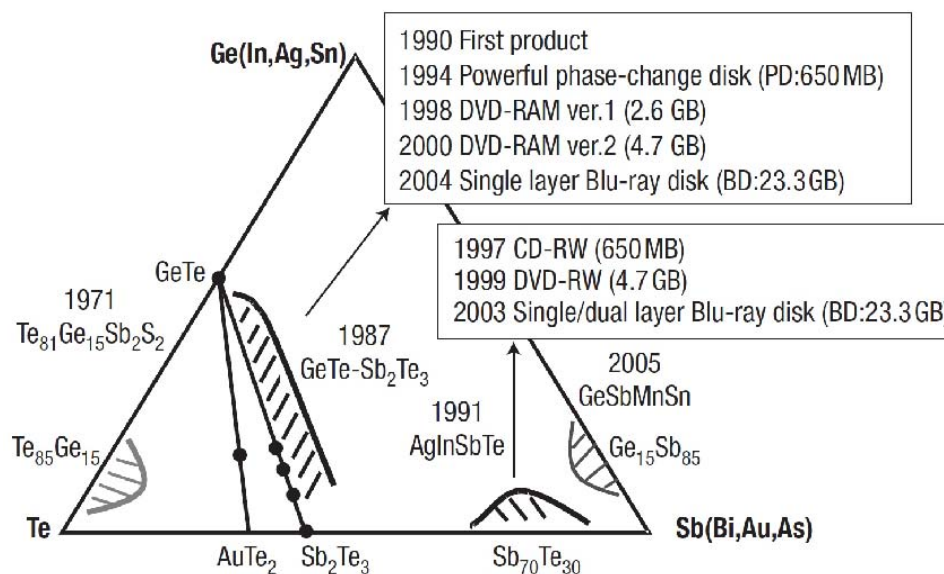
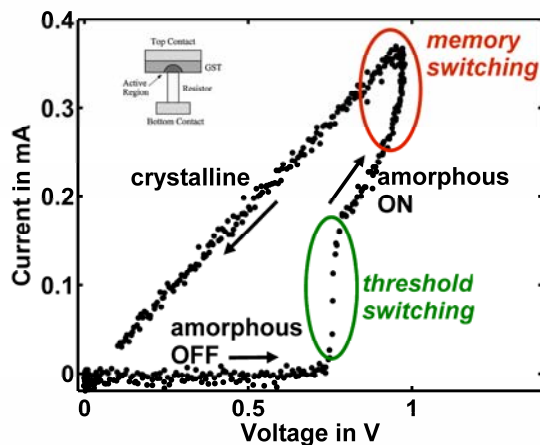


Figure 2: La plupart de matériaux à changement de phase connus sont contenus dans le diagramme ternaire des compositions Ge:Sb:Te. Les matériaux à changement de phase sont classés en trois catégories : La famille GeSbTe incluant les alliages suivant la ligne pseudo-binaire entre GeTe et Sb_2Te_3 , la famille $Sb_{70}Te_{30}$ dopée et la famille composée d'alliages avec de l'antimoine. Les matériaux à changement de phase sont largement utilisés dans le stockage optique. Figure d'après la référence [1].

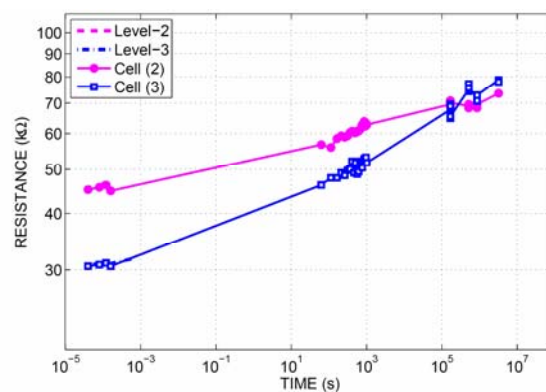
Les phénomènes de transport électroniques dans les matériaux à changement de phase amorphe

Les matériaux à changement de phase amorphes présentent des propriétés de transport électroniques extraordinaires. Le phénomène connu sous le nom de seuil de commutation dénote la chute en résistivité par application d'un champ électrique qui dépasse une valeur critique (threshold switching) [1, 3, 6]. Au dessus de ce champ électrique le matériau montre une conductivité très élevée en restant amorphe (amorphous ON state). Dans cet état excité la chaleur engendrée par effet Joule est suffisante pour provoquer la cristallisation (memory switching). Contrairement à la phase amorphe la phase cristalline présente une caractéristique tension courant linéaire (voir figure 3a).

Un autre phénomène important au regard d'applications industrielles est l'évolution de la résistance de l'état amorphe [7-10]. Au lieu du simple code binaire (0,1) les matériaux à changement de phase offrent la possibilité de réaliser un code à plusieurs niveaux comme (0, 1, 2, 3). La résistance d'une cellule mémoire est variable en ajustant le volume amorphe à l'intérieur de la cellule (voit figure 3b). Cependant la résistivité des matériaux à changement de phase amorphe n'est pas stable et il a été observé une croissance en fonction du temps ou en fonction de la température de recuit. L'évolution de la résistance de l'état amorphe limite la possibilité d'établir un stockage sur plusieurs niveaux, car ce phénomène peut entraîner la perte de données. Cette perte de donnée est illustrée par l'exemple de deux cellules mémoires en figure 3b. Originellement la cellule 1 et la cellule 2 ont été programmées dans deux états amorphes bien distincts. Toutefois, après 10^5 s il n'est plus possible de dissocier ces deux états ce qui a pour résultat d'avoir des données corrompues [11].



(a)



(b)

Figure 3: Le seuil de Commutation (a) et l'évolution de la résistance de l'état amorphe (b) sont des phénomènes très importants. Cependant leur origine est encore mal connue. Cette thèse apporte un éclairage sur le rôle des défauts localisés dans ces deux phénomènes de transport électronique. Figure (a) d'après la référence [1] et figure (b) d'après la référence [11].

Plusieurs théories s'affrontent pour expliquer ces deux processus, toutes invoquant la présence de défauts limitant le transport de porteurs de charge [7-10]. Cependant, tandis que certains auteurs affirment que l'évolution de la résistivité est due à une diminution du nombre de défauts, d'autres prétendent au contraire qu'une augmentation des défauts en est responsable. Aucune expérience n'a pu donner d'évidences pour l'une ou l'autre hypothèse. Une description détaillée sur les différents modèles est présentée dans chapitre 3 de la thèse.

Méthodes appliquées dans cette thèse

Dans le cadre de cette thèse plusieurs méthodes expérimentales ont été combinées. La présente étude porte sur des couches minces amorphes déposées par pulvérisation cathodique. La structure amorphe a été vérifiée par la diffraction de rayons X. En revanche, la stœchiométrie des couches minces déposées a été mesurée par une microsonde de Castaing. Les propriétés optiques ont été étudiées en employant la techniques d'ellipsométrie et l'analyse infrarouge à transformée de Fourier. De plus, la photoconductivité et la conductivité d'obscurité ont été étudiées à différentes températures dans la plage 100 K - 500 K. Deux méthodes différentes ont été appliquées pour mettre en évidence les défauts localisés : soit la spectroscopie par déviation photothermique, soit la technique du photo courant modulé. Le stress mécanique a été mesuré par un système de mesure de courbure des films avec l'objectif d'étudier l'influence du stress sur la résistivité amorphe. Finalement, nous avons utilisé la spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS) qui utilise principalement le rayonnement synchrotron pour l'étude de l'environnement atomique des films minces étudiés.

Une description plus détaillée des méthodes appliquées est donnée dans le chapitre 4 de cette thèse.

La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt de couche mince. Cette technique consiste en la condensation d'une vapeur issue d'une source solide, nommée cible, sur un substrat. Par conséquent, la pulvérisation cathodique permet facilement la synthèse de plusieurs matériaux en utilisant des cibles de différentes compositions.

La diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière. Selon la relation Bragg-Brentano, les diffractogrammes des matériaux cristallins présente des maximums en intensité très pointus. En revanche, les structures amorphes sont caractérisées par des diffractogrammes montrant les maxima larges.

La microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing est une méthode d'analyse stœchiométrique basée sur le bombardement de la surface d'une couche mince avec des électrons. Le spectre des rayons X émis sous cette sollicitation permet de déterminer la concentration des éléments compris dans la couche mince.

La technique d'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique. Cette technique exploite le changement d'état de polarisation de la lumière après la réflexion de la lumière à la surface de l'échantillon étudié.

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier est une technique de caractérisation optique fondée sur l'interféromètre de Michelson. Cette technique permet de mesurer la variation de la réflectivité en fonction de l'énergie des photons.

Photoconductivité et la conductivité d'obscurité

La photoconductivité et la conductivité d'obscurité à basse température (de 60 K à 300 K) ont été mesurées dans un cryostat en employant deux contacts. En revanche, la résistivité à haute température a été mesurée sous atmosphère neutre (argon) dans une géométrie à quatre points.

La spectroscopie par déviation photothermique

La spectroscopie par déviation photothermique est basée sur l'effet mirage. La surface de l'échantillon est illuminée par une source monochromatique et les recombinaisons chauffent le liquide qui l'entoure. La déviation d'un laser passant près à la surface donne des informations sur les défauts présents dans le matériau étudié.

La technique du photo courant modulé

Dans la technique du photo courant modulé l'échantillon est illuminée par une lumière monochromatique modulée en intensité. L'excitation bande à bande des porteurs engendre un photo courant modulé dont le déphasage avec l'excitation donne des informations concernant la densité de défauts.

Mesure du stress mécanique

La mesure de la courbure de la couche mince déposée sur un substrat offre la possibilité d'étudier l'évolution du stress mécanique lors d'un recuit de la couche mince.

La spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) est une technique apportant des informations sur l'environnement atomique d'un élément donné. L'analyse de spectrométrie d'absorption des rayons X en utilisant principalement le rayonnement synchrotron offre la possibilité d'étudier l'ordre dans le matériau à l'échelle atomique.

Résultats de la thèse

Cette thèse comprend une combinaison de diverses méthodes expérimentales. La méthode du photo courant modulé s'est révélée être un outil de grande utilité pour étudier les défauts localisés dans les matériaux à changement de phase désordonnés alors que d'autres méthodes comme la spectroscopie par résonance électronique de spin ont échoué. Originellement la méthode du photo courant modulé

a été développée pour l'étude des matériaux montrant une haute photoconductivité. Néanmoins, cette thèse a montré que cette méthode peut même être appliquée aux matériaux comme GeTe qui présentent une photoconductivité très faible à température ambiante.

L'amélioration des méthodes

L'étude sur des matériaux amorphes à changement de phase a permis l'amélioration de la méthode du photo courant modulé. Dans cette méthode l'échantillon est illuminé par une lumière monochromatique modulée périodiquement. Le flux modulé ($F=F_{dc}+F_{ac}\sin(\omega t)$) crée des porteurs libres par excitation à travers la bande d'énergies interdites. Grâce à l'interaction des porteurs libres avec des défauts localisés agissant comme pièges le photo courant et le flux d'excitation ne sont pas en phase, mais présentent un déphasage ϕ ($I_{ph}=I_{dc}+I_{ac}\sin(\omega t+\phi)$). En mesurant ce déphasage ϕ et l'amplitude du photo courant modulé I_{ac} , on obtient la densité des défauts N à l'énergie E_ω par la relation:

$$\frac{N(E_\omega) \cdot c}{\mu} = \frac{2}{\pi} AqEG_{ac} \cdot \frac{\sin(\phi)}{|I_{ac}|} \quad (1)$$

Le coefficient de capture c souligne l'interaction entre les défauts localisés et les porteurs libres : plus grande est la valeur de c , plus les porteurs libres sont piégés. Le paramètre μ dénote la mobilité des porteurs libres, E le champ électrique, q la charge électronique, A la section de conduction dans laquelle circule le courant et G_{ac} le taux de génération des porteurs libres. Ainsi, tous les paramètres du membre de droite de l'équation (1) sont connus expérimentalement. En revanche, les paramètres du membre de gauche, Nc/μ , correspondent à une densité d'états réduite. En effet, le transport électronique n'est pas dominé seulement par la densité des défauts N . Evidemment la mobilité des porteurs libres et leur interaction avec des pièges ont une influence sur le transport électronique. Ainsi, le transport électronique est vraiment contrôlé par la densité réduite Nc/μ au lieu de la densité N seule.

En pratique, le photo courant modulé est dominé par les pièges à l'énergie E_ω dont le taux d'émission e égale la fréquence d'excitation ω . De cette relation $e(E_\omega)=\omega$ on obtient pour les matériaux de type p comme GeTe ou $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [12, 13, 14]:

$$\begin{aligned} e_p(E_\omega) &= v_p \exp(E - E_v / k_b T) \\ \Leftrightarrow E_\omega &= E - E_v = k_b T \ln(v_p / \omega) \end{aligned} \quad (2)$$

où le paramètre v_p représente la fréquence de saut. La combinaison des équations (1) et (2) permet la spectroscopie de la densité réduite en variant la température T et la fréquence d'excitation ω . Selon l'équation (2), les états les plus proches du bord de la bande de valence E_v sont détectés par des mesures à hautes fréquences et les états les plus profonds par des mesures à basses fréquences à une température fixe. De la même façon, à fréquence d'excitation fixe, les défauts les plus proches de E_v sont détectés à basse température et les états les plus profonds sont détectables à plus hautes températures. Les mesures sont donc réalisées à différentes température et, pour chaque température, pour différentes fréquences d'excitation. Les pas de température et la gamme de fréquence d'excitation sont choisis pour qu'il

Il y a une plage commune d'énergies sondées entre deux températures consécutives. La fréquence de saut ν est alors estimée par l'analyse des données en optimisant le chevauchement des courbes $Nc/\mu(E)$ obtenues à deux températures consécutives en variant la pulsation d'excitation ω .

On peut voir que l'équation (2) ne prend pas en compte une évolution du bord de la bande de valence avec la température. En effet, et en particulier dans les matériaux amorphes à changement de phase, la largeur de la bande d'énergies interdites change considérablement avec température, ce qui implique que le bord de la bande de valence évolue avec la température $E_v = E_v(T)$. Dans le cadre de cette thèse, il a été démontré que l'effet $E_v = E_v(T)$ peut être pris en compte simplement par des termes de correction. Généralement la bande d'énergies interdites diminue avec température [15]. Dans les matériaux à changement de phase on a observé par des méthodes optiques [16] que la largeur de la bande d'énergies interdites, E_g^{04} , varie de façon quadratique avec T

$$E_g^{04} = E_g(0) - \xi T^2 \quad (3)$$

Cette diminution de la largeur de la bande d'énergies interdites peut être expliquée par un rapprochement des bandes d'états étendus. Il a été montré que le rapprochement des deux bandes d'états étendus est essentiellement dû au mouvement de la bande de valence, le bord de bande de conduction restant quasi fixe. Nous avons envisagé deux scénarios différents pour prendre en compte cette évolution.

Correction Varshni :

Dans le premier scénario l'influence de la diminution de la bande d'énergies interdites est prise en compte en ajoutant systématiquement le terme $-\xi T^2$ à l'équation (2) :

$$E_\omega = E_v(T=0\text{ K}) + k_b T \ln(\nu_p/\omega) - \xi \cdot T^2 \quad (4)$$

Correction au prorata :

Dans le deuxième scénario, la correction de l'équation (2) prend en compte la position en énergie des états sondés. Par exemple, les états du milieu de la bande voient leur position corrigée par $-0.5 \cdot \xi T^2$ et les états proches de la bande de valence E_v voient leur position corrigée par $-\xi T^2$. Cette correction au pro rata de la position en énergie des pièges sondés donne:

$$\begin{aligned} \Delta E &= k_b T \ln\left(\frac{\nu_p}{\omega}\right) - \xi T^2 \left(1 - \frac{\Delta E}{E_g(T)}\right) \\ \Leftrightarrow E_\omega &= E_v(T=0\text{ K}) + \frac{k_b T \ln\left(\frac{\nu_p}{\omega}\right) - \xi T^2}{1 - \frac{\xi T^2}{E_{04}(T)}} \end{aligned} \quad (5)$$

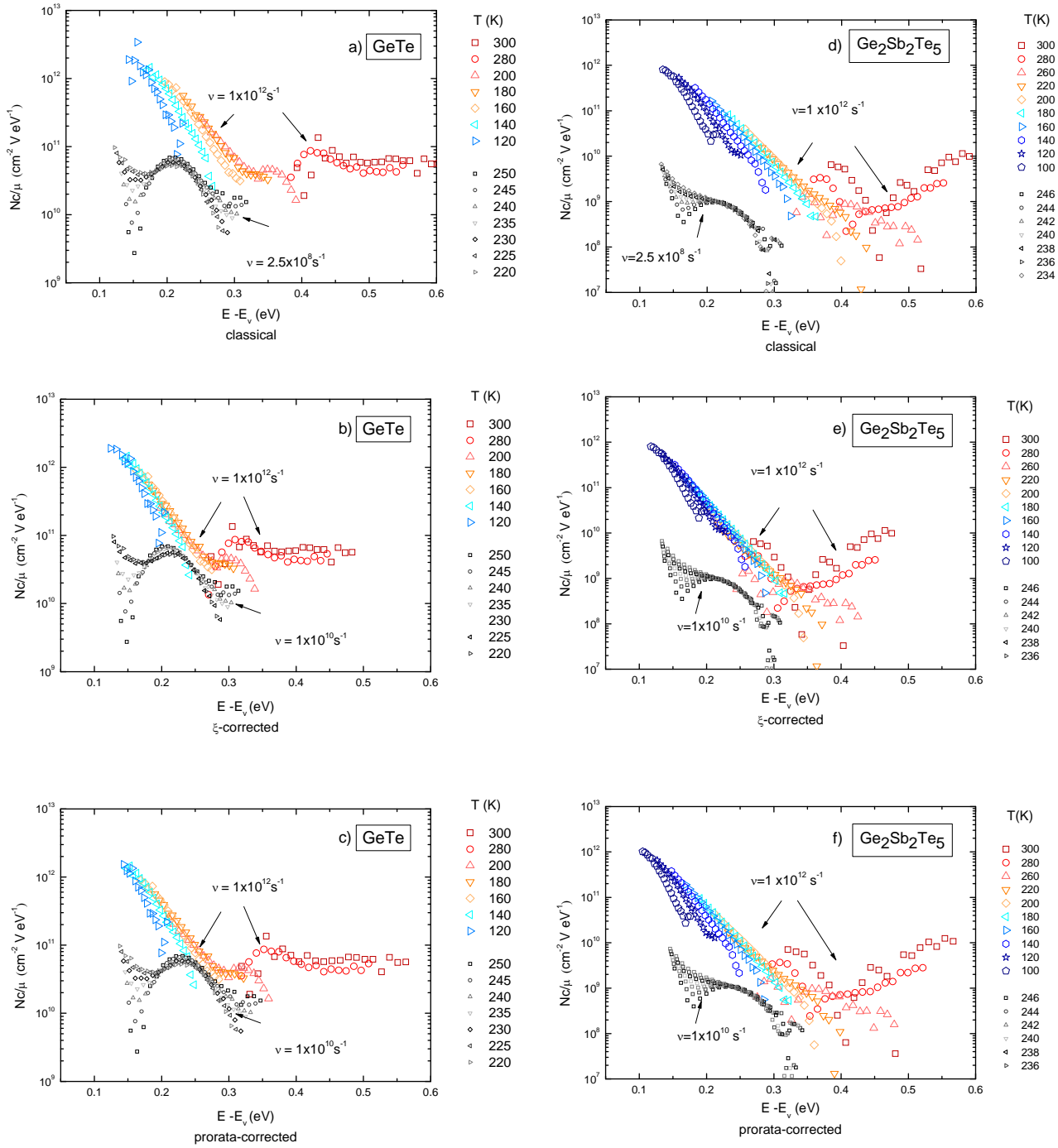


Figure 4 : Spectroscopie de la densité d'états obtenue par la méthode du photo courant modulé sur deux matériaux amorphes à changement de phase : a-GeTe et a-Ge₂Sb₂Te₅. Les données ont été traitées en appliquant soit l'équation (2) - le traitement classique (a,d)- soit l'équation (4) – la correction complète en ξ (b,e)-, soit l'équation (5) – la correction au pro rata (c,f)-. Les fréquences de saut ν obtenues en optimisant le chevauchement des courbes décrivant différents types de défauts (Queue de bande de valence mesurée de 120 K à 200 K, défaut à ~ 0.2 eV détecté de 220 K à 250 K et défauts profonds mesurés de 260 K à 300 K), sont également indiquées sur la figure. Figure d'après la référence [17].

La figure 4 montre l'effet des ces deux corrections proposées en prenant pour exemple a-GeTe et a-Ge₂Sb₂Te₅. Les spectres montrent trois différents types de défauts : la queue de bande de valence mesurée de 120 K à 200 K, un défaut à ~0.2 eV détecté de 220 K à 250 K et des défauts profonds mesurés de 260 K à 300 K.

Il a été montré [14] que la densité d'états du matériau sondé était donnée par l'enveloppe supérieure de l'ensemble des spectres de photo courant modulé obtenus à différentes températures et différentes fréquences. Le traitement classique des données selon l'équation (2) montre que les spectres obtenus à basse température et décrivant la queue de bande de valence s'écartent de l'enveloppe supérieure de façon importante, en particulier pour les mesures réalisées à basse fréquence (voir figures 4a et 4d). Ces écarts peuvent être attribués à l'influence du flux continu utilisé pour réaliser l'expérience. Le choix de la fréquence de saut ν se fait alors pour optimiser l'enveloppe supérieure et minimiser ces écarts. On constate cependant que ces écarts diminuent considérablement lorsque l'évolution avec la température de la bande d'énergies interdites est prise en compte (voir figures 4b, 4c, 4e 4f). Ces écarts ne sont donc pas uniquement dus à l'influence du flux continu.

Prendre en compte l'évolution de la largeur de la bande interdite permet également de raffiner les estimations des fréquences de saut. Ceci est particulièrement flagrant pour les défauts situés vers 0.2 eV au dessus de E_v . Le traitement des données classique donne une fréquence de saut de $\nu = 2.5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, une valeur relativement faible. En pratique, on attend des fréquences de phonon typiques pour le matériau étudié de l'ordre de $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ en général. Le traitement des données selon l'équation (4) ou l'équation (5) donne des fréquences de saut plus raisonnables, $\nu = 1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

En conséquence, les estimations de fréquences de saut trop petites ont probablement leur origine dans la non prise en compte de l'évolution de la bande interdite avec la température. Une description détaillée de l'amélioration de la méthode de photo courant modulé en prenant en compte cette évolution est donnée dans chapitre 5 de la thèse. L'influence de l'évolution de la largeur de la bande interdite sur des mesures réalisées sur du silicium amorphe hydrogéné est également présentée.

Influence de la densité des défauts localisés sur la commutation électrique des chalcogénures amorphes

La résistivité des chalcogénures amorphes chute lorsqu'on applique un champ électrique qui dépasse une valeur critique [1]. Le Tableau 1 donne ces valeurs critiques pour différents chalcogénures ainsi que la largeur de leur bande interdite à la température ambiante [2, 4].

Tableau 1 : Champ électrique de seuil et largeur de bande interdite à la température ambiante pour différents chalcogénures amorphes.

matériau	bande interdite (eV)	Champ de seuil (V/ μm)
$\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$	0.41	8
AgInSbTe	0.65	19
$\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$	1.00	37
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	0.80	56
GeTe	0.81	143

Evidemment, un matériau avec une petite bande interdite présente un faible champ d'électrique de seuil. Toutefois, les alliages $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et GeTe qui ont des largeurs de bande interdite voisines présentent de grandes différences dans leurs champs électriques critiques. Dans le cadre de cette thèse nous avons mesuré la densité d'états localisés avec l'objectif d'étudier l'influence des défauts sur le champ électrique de seuil.

La figure 5 montre les densités d'états obtenues pour a- GeTe , a- $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et a- $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ en utilisant le traitement des données classique. Les matériaux à changement de phase, soit a- GeTe et a- $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ montrent trois différents types des défauts : les états de la queue de bande de valence, un défaut à ~ 0.2 eV et des défauts profonds. En revanche, l'alliage a- $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ – qui a une cinétique de cristallisation lente – présente seulement une queue de bande de valence.

La densité d'états réduite pour les états profonds situés vers le milieu de la bande d'énergie interdite est la plus grande pour a- GeTe ($N_c/\mu = 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ VeV}^{-1}$) suivi de a- $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ($N_c/\mu = 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ VeV}^{-1}$). La densité la plus petite est obtenue pour a- $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ stœchiométrique ($N_c/\mu = 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ VeV}^{-1}$). Cette étude sur ces trois matériaux, ayant une largeur de bande d'énergie interdite comparable, montre bien que les matériaux caractérisés par un grand champ d'électrique de seuil présentent aussi une grande densité de défauts. Ce résultat implique que le phénomène de Seuil de Commutation est contrôlé par un mécanisme de génération - excitation à travers la bande d'énergie interdite par un fort champ électrique – et recombinaison des porteurs excités dans les défauts localisés. Cette étude est présentée de façon plus détaillée dans le chapitre 5 de cette thèse.

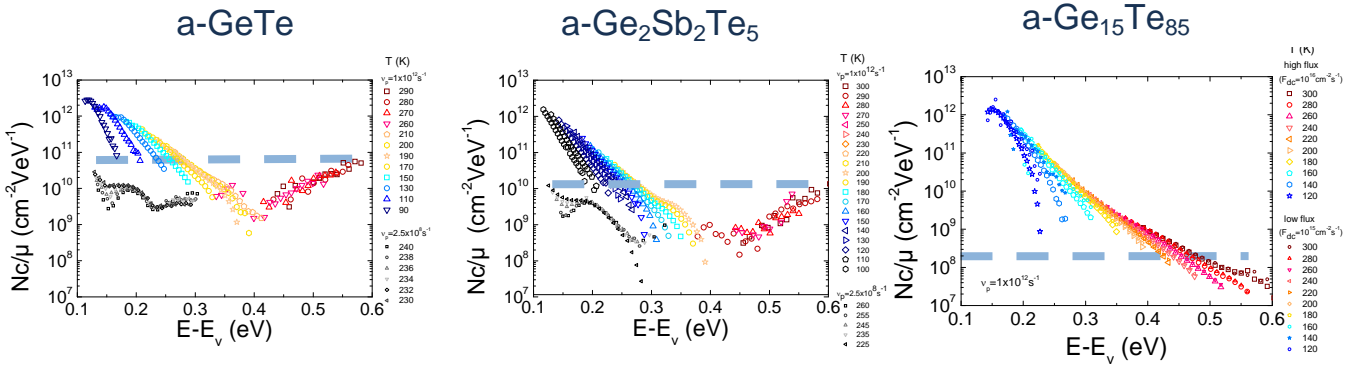


Figure 5 : Densité d'états N_c/μ mesuré sur $a\text{-GeTe}$, $a\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $a\text{-Ge}_{15}\text{Te}_{85}$. L'alliage GeTe montre un fort champ de seuil $E_t = 143 \text{ V}/\mu\text{m}$, tandis que l'alliage $a\text{-Ge}_{15}\text{Te}_{85}$, plus riche en tellure, présente un champ critique $E_t = 37 \text{ V}/\mu\text{m}$. Le champ électrique critique mesuré sur $a\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ se situe entre les deux $E_t = 56 \text{ V}/\mu\text{m}$. Ces trois chalcogénures ne montrent pas de grandes différences de largeur de bande interdite pouvant expliquer les grandes différences dans leurs champs de seuil. Néanmoins, les matériaux qui présentent une grande densité d'états profonds montrent également un grand champ critique. Ce résultat implique que l'origine du phénomène de seuil de commutation se trouve dans un mécanisme de génération à travers la bande interdite et de recombinaison dans les défauts profonds.

Influence de la densité de défauts sur l'évolution de la résistivité amorphe

Il a été observé que la résistivité amorphe augmente avec le temps dans les matériaux à changement de phase suivant une loi de puissance [8]:

$$\rho(t) = \rho_0(t+t_0)^\alpha \quad (6)$$

En général, le paramètre α dépend à la température de mesure. Dans une première étape dans cette partie de la thèse nous avons étudié l'évolution de la résistivité amorphe avec pour objectif de mettre en évidence le mécanisme à l'origine de cette évolution. L'alliage GeTe montre une grande évolution de sa résistivité amorphe, reflétée par une grande valeur $\alpha \sim 0.1$. Ainsi, nous avons étudié l'influence du recuit et du vieillissement sur $a\text{-GeTe}$.

Étude sur $a\text{-GeTe}$

Dans le cadre de cette thèse on a observé que

- La résistivité augmente avec le recuit ainsi que l'énergie d'activation du courant d'obscurité.
- La conductivité d'obscurité montre une meilleure activation après recuit ou vieillissement à température d'ambiance.
- Un vieillissement de 3 mois à température ambiante a le même effet sur la conductivité d'obscurité qu'un recuit à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure.
- La photoconductivité diminue après recuit.
- La bande d'énergie interdite s'ouvre par vieillissement ou recuit.
- Le stress mécanique diminue pendant le recuit.
- La phase amorphe semble plus 'ordonnée' après recuit.

- L'évolution des défauts ne montrent pas une caractéristique simple avec le vieillissement: bien que les états profonds disparaissent, le défaut à 0.2 eV augmente en densité. La queue de bande de valence demeure inchangée.

Ces résultats suggèrent que le phénomène d'évolution de la résistivité amorphe a son origine dans la relaxation de la structure désordonnée vers un état plus ordonné.

Étude sur les systèmes a-GeSnTe, a-GeSbTe et AgInSbTe

Dans une deuxième étape de la partie de cette thèse nous avons essayé d'identifier un matériau à changement de phase montrant une résistivité amorphe stable. Avec cet objectif nous avons étudié les systèmes GeSnTe qui sont encore mal connus.

En augmentant la concentration d'étain nous avons observé :

- Une réduction de la résistivité amorphe par deux ordres de grandeur.
- Une diminution de la température de cristallisation, de l'énergie d'activation du courant d'obscurité et la largeur de la bande interdite.
- Une réduction de la densité des défauts
- Un paramètre $\alpha(50^\circ\text{C})$, mesuré à 50 °C, décroissant de $\alpha = 0.129$ (a-GeTe) à $\alpha = 0.053$ (a-Ge₂Sn₂Te₄).

L'étude sur les systèmes GeSnTe a montré que les matériaux à changement de phase ayant une résistivité amorphe plus stable présentent une faible énergie d'activation du courant d'obscurité. Cette corrélation est vérifiée également pour les systèmes GeSbTe et AgInSbTe (voir Figure 6).

Le chapitre 6 donne une explication détaillée sur ces études sur le phénomène d'évolution de la résistivité amorphe. De plus, le lien entre l'évolution de la résistivité amorphe et le stress mécanique est discuté à l'exemple du GeTe et Ge₂Sn₂Te₄. Une description des méthodes utilisées est présentée dans chapitre 4 de cette thèse.

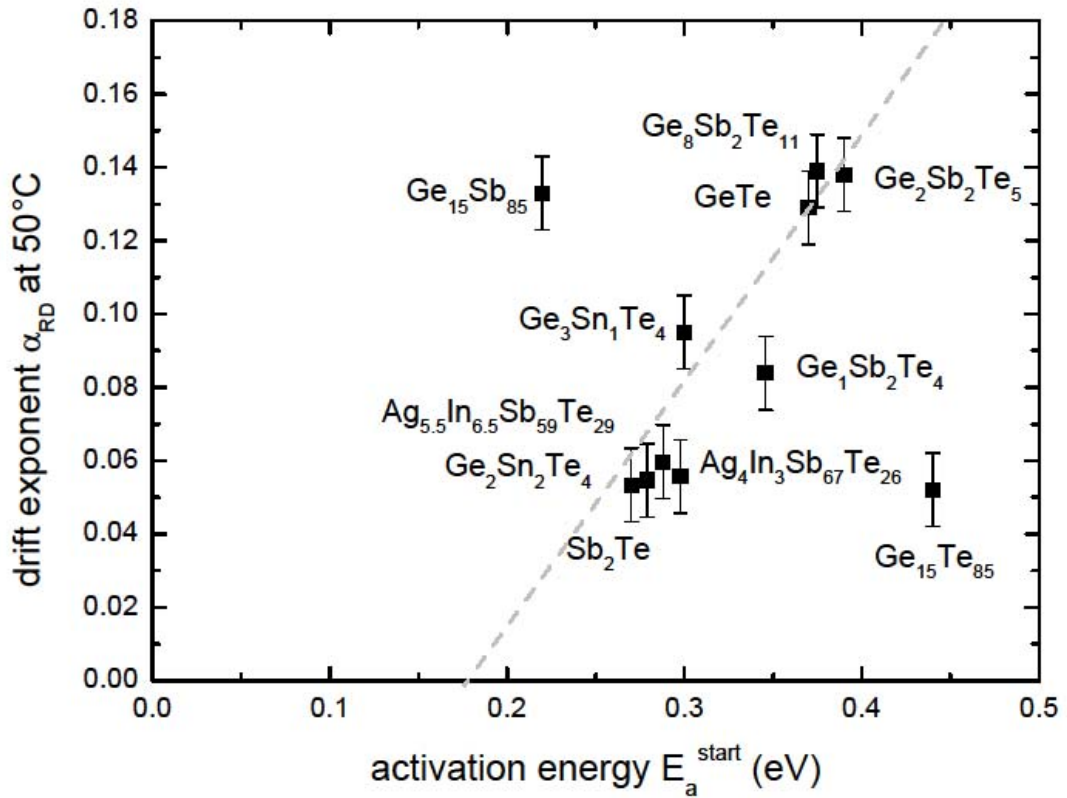


Figure 6 : Comparaison de l'évolution de la résistivité amorphe de différents matériaux à changement de phase pendant un recuit à 50 °C. La plupart des matériaux étudiés montrent une bonne corrélation entre le paramètre $\alpha(50^\circ C)$ et l'énergie d'activation du courant d'obscurité E_a^{start} mesurée lors du chauffage. Cette étude montre bien que les matériaux à changement de phase présentant une résistivité plus stable présentent également une faible énergie d'activation E_a^{start} .

Listes des références

Cette liste donne les références citées dans ce résumé. Une liste des références plus détaillée se trouve dans l'annexe du manuscrit de cette thèse.

- [¹] M. Wuttig and N. Yamada, *Nat. Mat.* **6**, 824 (2007).
- [²] S. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, M. Wuttig, *Nat. Mat.* **7**, 653 (2008)
- [³] G. Bruns, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Salinga, M. Wuttig, T.D. Happ, J.B. Philipp, M. Kund, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 043108 (2009).
- [⁴] D. Krebs, S. Raoux, C.T. Rettner, G.W. Burr, M. Salinga, M. Wuttig, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 082101 (2009).
- [⁵] M. Salinga, *Phase-change technology for non-volatile Electronic Memories*, RWTH Aachen, Diss., (2008).
- [⁶] S.R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1450 (1968).
- [⁷] I.V. Karpov *et al.*, *J. Appl. Phys.* **102**, 124503 (2007).
- [⁸] M. Boniardi, A. Redaelli, A. Pirovano, I. Tortorelli, F. Pellizzer, *J. Appl. Phys.* **105**, 084506 (2009)
- [⁹] A. Pirovano, A. Lacaïta, F. Pellizzer, S.A. Kostylev, A. Benvenuti, R. Bez, *International Electron Devices Meeting IEDM '07* **51**, 714-719 (2004).
- [¹⁰] D. Ielmini, S. Lavizzari, D. Sharma and A.L. Lacaïta, *Appl. Phys Lett.* **92**, 193511 (2008).
- [¹¹] N. Papandreou, H. Pozidis, T. Mittelholzer, G. Close, M. Breitwisch, C. Lam, E- Eleftheriou, *3rd IEEE International Memory Workshop (IMW) IEEE*, (2011).
- [¹²] H. Oheda, *J. Appl. Phys.* **52**, 6693 (1981).
- [¹³] R. Brüggemann, C. Main, J. Berkin, S. Reynolds, *Philos. Mag. B* **62**, 29 (1990).
- [¹⁴] C. Longeaud, J.P. Kleider, *Phys. Rev. B*, **45**, 11672 (1992).
- [¹⁵] Y.P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [¹⁶] J. Stuke, *J. of non-cryst. solids* **4**, 1 (1970).
- [¹⁷] J. Luckas , S. Kremers, D. Krebs, M. Salinga, M. Wuttig, C. Longeaud, *J. Appl. Phys.* **110**, 013719 (2011).