



HAL
open science

Étude des matériaux à changement de phase pour application dans le domaine des PCRAM: verres infrarouges pour l'optique spatiale

Jean-Claude Bastien

► **To cite this version:**

Jean-Claude Bastien. Étude des matériaux à changement de phase pour application dans le domaine des PCRAM: verres infrarouges pour l'optique spatiale. Matériaux. Université Rennes 1, 2011. Français. NNT: 2011REN1S157 . tel-00688593

HAL Id: tel-00688593

<https://theses.hal.science/tel-00688593>

Submitted on 18 Apr 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Science de la matière

présentée par

Jean-Claude BASTIEN

préparée en collaboration entre l'unité de recherche UMR-CNRS
6226 SCR

Sciences Chimiques de Rennes

Laboratoire Verres et Céramiques

et le CEA/LETI/DOPT/SIONA/LTN

**Etude des matériaux
à changement de phase
pour application dans le
domaine des PCRAM
-
Verres infrarouges pour
l'optique spatiale**

**Thèse soutenue à Grenoble
le 16 décembre 2011**

devant le jury composé de :

Annie PRADEL

Directrice de Recherches, Université Montpellier 2 /
présidente, rapporteur

David WRIGHT (absent)

Professeur, University of Exeter / rapporteur

Xavier BIQUARD

Docteur, CEA,ESRF / examinateur

Xianghua ZHANG

Directeur de Recherches, Université Rennes 1 / direc-
teur de thèse

Bérangère HYOT

Ingénieur de Recherche, CEA / responsable scienti-
fique



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Science de la matière

présentée par

Jean-Claude BASTIEN

préparée en collaboration entre l'unité de recherche UMR-CNRS
6226 SCR

Sciences Chimiques de Rennes
Laboratoire Verres et Céramiques
et le CEA/LETI/DOPT/SIONA/LTN

**Etude des matériaux
à changement de phase
pour application dans le
domaine des PCRAM
-
Verres infrarouges pour
l'optique spatiale**

**Thèse soutenue à Grenoble
le 16 décembre 2011**

devant le jury composé de :

Annie PRADEL

Directrice de Recherches, Université Montpellier 2 /
présidente, rapporteur

David WRIGHT (absent)

Professeur, University of Exeter / rapporteur

Xavier BIQUARD

Docteur, CEA,ESRF / examinateur

Xianghua ZHANG

Directeur de Recherches, Université Rennes 1 / direc-
teur de thèse

Bérangère HYOT

Ingénieur de Recherche, CEA / responsable scienti-
fique

Remerciements

Ces travaux de thèse se sont déroulés dans le cadre d'une cotutelle entre le Laboratoire Verres et Céramiques de l'Université de Rennes 1, dirigé successivement par messieurs Jean-Luc Adam puis Xianghua Zhang, et le Laboratoire des Technologies pour la Nanophotonique du Service Ingénierie Optique pour les Nouvelles Applications (Département Optronique) du CEA-Grenoble, dirigés respectivement par messieurs Bernard André et Patrick Chaton. Je leur adresse tous mes remerciements pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs et m'avoir permis de réaliser mon travail de thèse.

Je voudrais remercier Mme Annie Pradel, Directrice de Recherches à l'Université de Montpellier 2, ainsi que M. David Wright, Professeur à l'Université d'Exeter, d'avoir accepté de rapporter mes travaux. Je remercie M. Xavier Biquard, Docteur à L'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), de se prêter au rôle d'examineur.

Je voudrais également remercier mon directeur de thèse, monsieur Xianghua Zhang, ainsi que ma responsable scientifique au CEA, madame Bérangère Hyot, pour leur soutien, leur disponibilité et leurs conseils avisés tout au long de ces trois années. Qu'ils soient également remerciés pour les précieuses corrections apportées à ce manuscrit.

Je tenais à remercier chaleureusement Hélène Feldis ainsi que Luc André pour leur aide inestimable afin de sortir les lots T785P et W254P de la « salle blanche ». De la rédaction des carnets de lots, aux caractérisations en passant par de nombreux brainstorming, je les remercie de leurs soutiens pendant de nombreux mois. J'espère que les noms de ces deux lots ne les traumatiseront pas pendant de longues années. A ce titre, je remercie également toutes les personnes de la plateforme technique qui se sont démenées pour ne pas que le second lot soit « scrapé », plus particulièrement Elisa Vermande, Alain Persico, Sébastien Pauliac, Stéphane Minoret et Jean-François Lugand.

Un grand merci à toute l'équipe PCRAM, Véronique Sousa, Luca Perniola, Jean-François Nodin, Carine Jahan, Hélène Feldis, Alain Persico, Olga Cueto, Sylvain Maitrejean pour les réunions et discussions instructives. Merci également à Andréa, Giovanni, Gabriele, Nikolai et Sandhya pour les caractérisations électriques des matériaux, à Anne Roule, Sébastien, Mathieu et Ewen pour les dépôts des matériaux, sans oublier Audrey, Emmanuel, Giada, Quentin, Edrisse et Manan pour leur bonne humeur et divers coups de main.

Je tenais à remercier toutes les personnes qui d'une manière ou d'une autre ont également contribué à ces travaux de thèse, Frédéric Fillot pour les analyses DRX CEA, Olivier Lemonnier pour les programmes Labview indispensables, Olivier Lartigue pour les réglages des optiques et lasers, Roselyne Templier pour ses analyses AFM, François Pierre pour les analyses RBS et NRA, Jean Rocherullé et Ronan Lebullenger pour les manips ATD.

Merci également à Thierry Pain, notre souffleur de verre, pour tous les montages réalisés, à Thierry Jouan, MacGyver du LVC, ainsi que Catherine Boussard, Alain Fargeix et Marilyn Armand pour leurs savoirs et leurs précieux conseils. Merci à Yann Lee et Marie-Françoise Armand pour les formations apportées sur la machine de dépôt de la salle blanche DOPT et à Fabien Laulagnet pour ses nombreux coups de main.

Merci également aux personnes gestionnaires des laboratoires, notamment Brigitte et Corinne pour leur patience dans mes démarches administratives effectuées au cours de ces trois années. Merci à tous les membres permanents des deux laboratoires pour leur sympathie et bonne humeur.

Merci à mes (nombreux) collègues de bureau de m'avoir supporté au cours de ces trois années : Quentin, Eric, Shao, Audrey, Amélie (merci pour la formation AFM !), Jérôme, Mathieu, Daivid, Adel, Cyrille, Edrisse sans oublier Clem, Mathieu et Thierry lors des missions rennaises. Merci à tous les autres thésards (ou pas), Muut's, Grand Fred, P'tit Fred, Patou la patoch, Mélinda, Yaya, Sébastien, Erwan, Virginie, Fred V, Christophe, Laurent, Perrine, Clément, Etienne, Hubert, Antoine et ceux que j'oublie avec qui j'ai pu partagé la paillasse ou des pauses thé, café, croissants.

Je tenais également à remercier tous mes amis qui de l'autre côté de la France continuent à me soutenir. Merci donc à toi Nico pour tes encouragements et ton amitié inébranlable, même si je n'ai pas pu être là dans des moments difficiles. Merci à toi Clem, pour cette amitié qui n'a fait que se renforcer tout au long des années où nous suivions le même chemin, courage c'est toi le prochain ! Merci à tous mes autres amis avec qui c'est toujours un énorme bonheur de se retrouver, Pyc, Titi, Anto, Glen, Lio, Boboy, Jérèm, Fan, et tous les autres. Je n'oublie pas toute la clique rennaise avec qui ça a été un réel plaisir de taper le carton dans des parties endiablées !

Merci également à mes parents, mes beaux-parents, ma sœur et ma famille en général de m'avoir encouragé lors de ces années d'études et d'avoir cru en moi.

Merci à tous ceux qui ont eu le courage de lire les remerciements de cette thèse mais qui ne liront probablement pas la suite, par manque de temps.

Je ne peux terminer que par te remercier, Aude, de m'avoir suivi de l'autre côté de la France. Merci pour ton soutien de tous les jours, dans les bons moments comme les mauvais. Merci pour ta confiance, tes encouragements et surtout ta patience.

Table des matières

Introduction	i
1 Des mémoires, des acquis, des défis	1
1.1 Etat de l'art	3
1.1.1 Les mémoires volatiles	4
1.1.1.1 La mémoire SRAM	4
1.1.1.2 La mémoire DRAM	5
1.1.2 Les mémoires non-volatiles	6
1.1.2.1 Développement des ROM	7
1.1.2.2 Les mémoires Flash	7
1.1.2.3 Le futur des mémoires Flash	9
1.1.3 Les mémoires non-volatiles prometteuses	11
1.1.3.1 Les mémoires FeRAM (<i>Ferroelectric</i> RAM)	12
1.1.3.2 Les mémoires MRAM (<i>Magnetic</i> RAM)	14
1.1.3.3 Les mémoires RRAM (<i>Resistive</i> RAM)	16
1.1.4 Bilan sur les différentes mémoires	20
1.2 La mémoire à changement de phase	22
1.2.1 Historique sur les mémoires à changement de phase	22
1.2.1.1 Mémoires optiques à changement de phase	23
1.2.1.2 Mémoires électriques à changement de phase (PCRAM)	24
1.2.2 Fonctionnement d'une cellule PCRAM	25
1.2.2.1 Etape d'écriture	25
1.2.2.2 Etape d'effacement	29
1.2.2.3 Etape de lecture	30
1.2.2.4 Distinction entre les différents mécanismes de transition de phase	30
1.2.2.5 Choix du matériaux	32
1.2.3 Limitations technologiques des mémoires PCRAM	35

1.3	Quelles sont les clefs pour répondre aux problématiques des mémoires PCRAM?	37
1.3.1	Réduction de la dépense énergétique	37
1.3.2	Amélioration de la rétention des données à haute température . . .	41
1.4	Conclusion	43
	Bibliographie	44
2	Méthodes de dépôt et de caractérisation	53
2.1	Le dépôt des matériaux à changement de phase	55
2.1.1	Principe de la pulvérisation cathodique	55
2.1.1.1	Le plasma	56
2.1.1.2	Réactions particulières dans le plasma froid	57
2.1.1.3	Formation des gaines	59
2.1.1.4	La pulvérisation cathodique	59
2.1.2	Le dispositif magnétron	60
2.1.3	La pulvérisation réactive	62
2.1.4	Equipement de dépôt : Alliance Concept CT200	62
2.1.4.1	La chambre « <i>etching</i> » (préparation de surface)	63
2.1.4.2	Chambres « <i>planar</i> » 5 et 6 (pulvérisation DC et RF)	63
2.1.4.3	Chambre de co-pulvérisation	64
2.1.5	Conditions de dépôt sur l'équipement AC CT 200	64
2.2	Techniques de caractérisation	67
2.2.1	Spectroscopie d'émission optique	67
2.2.2	Caractérisations par faisceaux ionique et électronique	67
2.2.2.1	Analyse de l'émission de rayons X par interaction avec une particule (PIXE)	67
2.2.2.2	Analyse par rétrodiffusion d'ions (RBS)	68
2.2.2.3	Analyse par réaction nucléaire (NRA)	69
2.2.3	La diffraction des rayons X (XRD)	69
2.2.4	La réflexion des rayons X (XRR)	70
2.2.5	La spectroscopie EXAFS	70
2.2.6	La spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	72
2.2.7	La spectroscopie RAMAN	74
2.2.8	L'ellipsométrie	75
2.2.9	La microscopie à force atomique (AFM)	76
2.2.10	La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	78
2.2.11	Réflectivité optique / Résistivité électrique	80
2.2.11.1	La réflectivité optique	82
2.2.11.2	Mesure de la résistivité (méthode quatre pointes)	83
2.2.12	Le testeur statique	83
2.2.13	Tests électriques sur les matériaux intégrés dans des dispositifs . . .	84
2.2.13.1	Fabrication des dispositifs tests	84
2.2.13.2	Equipement de tests électriques des dispositifs	87

2.3	Conclusion	89
	Bibliographie	90
3	Etudes statiques et dynamiques des matériaux à changement de phase	91
3.1	Le matériau de référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	94
3.1.1	Analyses des structures amorphes et cristallines	96
3.1.1.1	Etude de la phase amorphe	96
3.1.1.2	Etude de l'état cristallin	97
3.1.2	Etude de la cristallisation en conditions dynamiques	99
3.1.2.1	Mesure de la température de cristallisation	99
3.1.2.2	Mesure de l'énergie d'activation de cristallisation	101
3.1.2.3	Stabilité de la phase amorphe avant cristallisation	102
3.1.3	Etude de l'amorphisation de l'état cristallin	103
3.1.3.1	L'empilement actif	103
3.1.3.2	Le spot laser	105
3.1.3.3	Cartographie d'amorphisation du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	107
3.1.4	Cristallisation de l'amorphe « <i>melt-quenched</i> »	108
3.1.4.1	Cinétique de cristallisation	108
3.1.4.2	Mode de cristallisation	110
3.1.5	Conclusion sur le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	112
3.2	Le matériau GeTe	114
3.2.1	Analyses des structures amorphes et cristallines	115
3.2.1.1	Etude de la phase amorphe	115
3.2.1.2	Etude de l'état cristallin	116
3.2.2	Etude de la cristallisation en conditions dynamiques	117
3.2.2.1	Mesure de la température de cristallisation	117
3.2.2.2	Mesure de l'énergie d'activation de cristallisation	119
3.2.2.3	Stabilité de la phase amorphe avant cristallisation	119
3.2.3	Etude de l'amorphisation de l'état cristallin	121
3.2.4	Cristallisation de l'amorphe « <i>melt-quenched</i> »	122
3.2.4.1	Cinétique de cristallisation	122
3.2.4.2	Mode de cristallisation	123
3.2.5	Conclusion sur le matériau GeTe	124
3.3	Le matériau GeTe dopé par les éléments azote, carbone et bore	125
3.3.1	Dopage par l'élément azote	125
3.3.1.1	Etude de la cristallisation en conditions dynamiques	126
3.3.1.2	Amorphisation de la phase cristalline et cristallisation de la phase amorphe « <i>melt-quenched</i> »	130
3.3.2	Dopage par l'élément carbone	134
3.3.2.1	Etude de la cristallisation en conditions dynamiques	134
3.3.2.2	Amorphisation de la phase cristalline et cristallisation de la phase amorphe « <i>melt-quenched</i> »	139
3.3.3	Dopage par l'élément Bore	142
3.3.3.1	Etude de la cristallisation en conditions dynamiques	143

3.3.3.2	Amorphisation de la phase cristalline et cristallisation de la phase amorphe « <i>melt-quenched</i> »	146
3.3.4	Analyses complémentaires sur le dopage du matériau GeTe	150
3.3.5	Bilan	157
3.4	Matériaux intégrés dans les cellules PME1 - Caractérisations électriques	159
3.4.1	Courbes caractéristiques courant - tension	159
3.4.2	Etude dynamique de la cellule PCRAM	160
3.4.3	Etude de l'endurance	164
3.4.4	Bilan	166
3.5	Conclusion	167
	Bibliographie	169
4	Réalisation d'une filière confinée	175
4.1	Développement d'une filière confinée	178
4.1.1	Conception	178
4.1.2	Simulations électrothermiques	181
4.1.2.1	Variation de l'épaisseur de la couche supérieure de tungstène	182
4.1.2.2	Variation de l'épaisseur de la couche inférieure de tungstène	183
4.1.2.3	Variation des épaisseurs des couches de nitrure de titane	184
4.1.2.4	Variation du diamètre du plot	185
4.1.2.5	Diaphonie thermique	186
4.2	Réalisation de la filière confinée	187
4.2.1	Lithographie électronique	188
4.2.2	Etapas de gravure	189
4.2.3	Encapsulation et polissage mécano-chimique	196
4.3	Etude par microscopie à force atomique en mode électrique	200
4.3.1	Cartographies topographiques et électriques	200
4.3.2	Caractéristiques courant - tension	204
4.3.3	Amorphisation de la phase cristallisée	208
4.3.4	Simulations COMSOL	215
4.4	Conclusion	218
	Bibliographie	220
5	Les verres à base de tellure.	223
5.1	Synthèse et propriétés des verres de chalcogénures	227
5.1.1	Élaboration et mise en forme de verres de chalcogénures	227
5.1.1.1	Elaboration d'un verre de chalcogénure	227
5.1.1.2	Purification d'un verre de chalcogénure	229
5.1.1.3	Fibrage d'un verre de chalcogénure	231
5.1.2	Propriétés thermiques	232
5.1.3	Propriétés optiques	233
5.2	Applications des verres de chalcogénures	235
5.2.1	Verres de chalcogénures pour l'amplification optique	235
5.2.2	Verres de chalcogénures pour la détection de gaz	236

5.2.3	Verres de chalcogénures pour l'optique spatiale	237
5.3	Etude des systèmes vitreux Ga-Ge-Te et Ge-Te	239
5.3.1	Système vitreux GaGeTe	239
5.3.2	Système vitreux GeTe	243
5.4	Conclusion	247
	Bibliographie	248

Conclusion **251**

Annexes **255**

Annexe 1	257
Annexe 2	262
Annexe 3	269
Annexe 4	271
Bibliographie	275

Introduction

En 2011, la microélectronique est présente partout dans notre quotidien. En effet, depuis l'invention du transistor en 1947 dans les laboratoires de *Bell* (par J. Bardeen, W. Brattain et W. Shockley, prix Nobel en 1956) et du premier circuit intégré en 1958 (Kilby, prix nobel de physique en 2000, et Noyce)^{1,2}, le domaine de la microélectronique s'est développé de façon remarquablement rapide, notablement soutenu par le secteur des mémoires, représentant à lui seul 22% du chiffre d'affaire de ce domaine en 2010, soit 57 milliards de dollars³.

Ordinateur, calculatrice, logiciel ou encore console de jeux ne pourraient exister sans la microélectronique. Pratiquement tous ces dispositifs nécessitent de la mémoire et dès 1968, avec la fondation d'*Intel* par A. Grove, G. Moore et R. Noyce, une partie de l'industrie naissante de la microélectronique se concentre sur cette technologie. L'apparition en 1970 de la première mémoire DRAM (pour *Dynamic Random Access Memory*) d'une capacité de 1 kbit est le précurseur d'une évolution exponentielle du domaine des mémoires, et de la microélectronique en général, suivant la loi de Moore, toujours d'actualité aujourd'hui. Cette évolution fulgurante a été rendue possible par la quête de la miniaturisation des composants, gouvernée par la diminution de densité de poussière sur une puce afin d'en augmenter le rendement mais aussi par des enjeux économiques. La création de "salles blanches" spécifiques a permis d'atteindre aujourd'hui des densités de transistors par puce phénoménales. En février 2011, *Intel* a dévoilé un processeur disposant de 3,1 milliards de transistors sur une puce de 588 mm²⁴.

Plus particulièrement, les mémoires non-volatiles, qui permettent de conserver les informations stockées même lorsque l'alimentation électrique est coupée, au contraire des mémoires DRAM, ont connu un essor considérable au cours de ces dernières années et se sont imposées dans le quotidien des pays industrialisés. Appareils photos numériques,

1. The Transistor, Bell Labs Technical Journal, Vol 2, n. 4, automne 1997.

2. Une histoire de la microélectronique, Philippe Matherat.

3. Memory Market Report. Electronics Industry Market Research and Knowledge Network.

4. www.eetimes.com. Intel packs eight cores into Titanium CPU

baladeurs MP3, téléphones portables ou tout simplement clés USB font usage de ce type de mémoire, dominé aujourd'hui par la technologie appelée mémoire « Flash ». La demande envers cette dernière ne cesse d'augmenter, conduisant à une amélioration des capacités de stockage et à des vitesses de fonctionnement plus rapides.

Cependant, cette technologie se retrouve aujourd'hui confrontée à différents problèmes technologiques, et la limite physique en terme de réduction de la taille, permettant d'augmenter la densité, sera atteinte aux environs de 2020. C'est pourquoi, les leaders du marché des semi-conducteurs, tels qu'*Intel*, *IBM*, *Samsung* ou encore *STMicroelectronics* recherchent activement la mémoire du futur, si possible « universelle ». Dans ce dernier terme se cache l'ambition de regrouper au sein d'un seul type de mémoire tous les avantages des autres, à savoir la non-volatilité des mémoires « Flash », les vitesses de fonctionnement élevées des mémoires DRAM, mais aussi une grande capacité de stockage, une faible consommation énergétique, une grande endurance et un faible coût de production. La réalisation d'une telle mémoire est un défi technologique et plusieurs voies de recherche sont envisagées, notamment celle de réaliser des mémoires totalement innovantes basées sur l'utilisation de matériaux différents des standards du domaine de la microélectronique (Silicium).

Les mémoires PCRAM (*Phase-Change Random Access Memory*) se révèlent d'ores-et-déjà comme extrêmement prometteuses. Fonctionnant sur le principe d'une transition réversible, par effet joule, entre une phase amorphe hautement résistive et une phase cristalline conductrice, elles sont matures technologiquement puisqu'elles sont issues des études réalisées par l'industrie du disque optique. Ce type de mémoire dispose d'avantages très intéressants, notamment des vitesses de fonctionnement rapides, de l'ordre de la centaine de nanosecondes, un contraste électrique élevé, supérieur à 10^2 et une miniaturisation possible au-delà de celle des mémoires « Flash ».

Le CEA/LETI (Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information), en collaboration avec le groupe industriel *STMicroelectronics*, s'est lancé dans un projet appelé e-PCM (pour *embedded-Phase Change Memory*) visant à développer des mémoires PCRAM embarquées fonctionnant à des températures élevées pour répondre notamment aux besoins du secteur automobile. C'est dans ce contexte que s'est déroulé le travail de thèse, plus particulièrement l'étude de matériaux susceptibles de répondre aux spécifications demandées, à savoir une durée de vie de 10 ans à une température de 150°C .

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres. Le premier consiste en un état de l'art détaillé, présentant les mémoires actuelles majeures ainsi que les mémoires émergentes prometteuses. Puis, la mémoire PCRAM est étudiée plus en détail, en décrivant notamment son historique, son fonctionnement mais aussi ses limitations. Enfin, quelques solutions sont envisagées pour répondre aux problèmes technologiques rencontrés par les mémoires PCRAM.

Le second chapitre se concentre sur les procédés de fabrication et d'analyse des matériaux à changement de phase. Le principe de la pulvérisation cathodique ainsi que l'équipement

de dépôt sont décrits. Les techniques de caractérisations permettant de déterminer les propriétés des matériaux sont également présentées.

Le troisième chapitre regroupe les études réalisées sur les différents matériaux à changement de phase. Ainsi, le matériau référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est étudié en détail et permet de définir les paramètres clés de ce type de matériau. Le matériau binaire GeTe est ensuite étudié ainsi que l'impact du dopage en azote, en carbone et en bore sur ce même matériau. Enfin, les caractéristiques principales des matériaux intégrés dans les cellules de tests type PCRAM sont présentées.

Le quatrième chapitre consiste en une étude du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ intégré dans un empilement simplifié permettant de le confiner. Des simulations électrothermiques présentent les résultats attendus et le procédé de fabrication est décrit en détails. L'analyse par microscope à force atomique en mode électrique est également présentée.

Enfin, le cinquième chapitre présente un élargissement du travail de thèse en s'intéressant aux verres infrarouges à base de chalcogénures, éléments utilisés dans les mémoires PCRAM. Ce travail s'est déroulé au sein du Laboratoire Verres et Céramiques de l'université de Rennes 1 (UMR-CNRS 6226, Sciences Chimiques de Rennes). La synthèse et les propriétés principales des verres de chalcogénures sont présentées avant d'exposer quelques-unes de leurs applications potentielles. Une étude des systèmes vitreux GeTe et GaGeTe stabilisés par addition d'iodure d'argent pour l'optique spatiale est réalisée.

Chapitre **1**

Des mémoires, des acquis, des défis

Sommaire

1.1	Etat de l'art	3
1.1.1	Les mémoires volatiles	4
1.1.2	Les mémoires non-volatiles	6
1.1.3	Les mémoires non-volatiles prometteuses	11
1.1.4	Bilan sur les différentes mémoires	20
1.2	La mémoire à changement de phase	22
1.2.1	Historique sur les mémoires à changement de phase	22
1.2.2	Fonctionnement d'une cellule PCRAM	25
1.2.3	Limitations technologiques des mémoires PCRAM	35
1.3	Quelles sont les clés pour répondre aux problématiques des mémoires PCRAM ?	37
1.3.1	Réduction de la dépense énergétique	37
1.3.2	Amélioration de la rétention des données à haute température .	41
1.4	Conclusion	43
	Bibliographie	44

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en une recherche bibliographique détaillée permettant d'introduire le contexte général de la thèse. Les principales technologies actuelles de mémoires sont décrites et leurs limites d'utilisation sont explicitées. En second lieu, les différentes mémoires prometteuses pour remplacer la technologie « Flash » sont présentées en se focalisant plus particulièrement sur la technologie PCRAM (*Phase-Change Random Access Memory*). Les problématiques apportées par ce type de mémoires sont exposées dans une troisième partie et les solutions envisagées pour y répondre sont développées.

1.1 Etat de l'art

Les mémoires commercialisées actuellement sont divisées en deux branches, toutes deux basées sur la technologie CMOS (*Complementary Metal-Oxide Semiconductor*), et sont présentées figure 1.1 [1]. Les mémoires dites « volatiles » portent ce nom car les informations stockées durant le fonctionnement sont perdues lors de l'arrêt de l'alimentation électrique contrairement aux mémoires « non-volatiles » qui permettent de conserver les données. L'avantage majeur des mémoires volatiles est leur temps de programmation très court (1 à 10 ns) alors que celui des mémoires non-volatiles est beaucoup plus long (de la microseconde à la milliseconde).

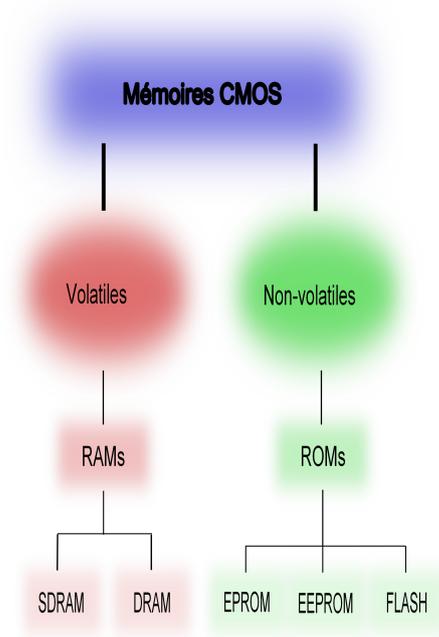


FIGURE 1.1: Schéma des principales familles de mémoires actuelles [1].

1.1.1 Les mémoires volatiles

Les mémoires volatiles sont, pour la plupart, des mémoires à accès aléatoires RAM (*Random Access Memories*), aussi appelées mémoires vives. Elles sont désignées par l'acronyme RAM car elles permettent un accès à n'importe quel endroit et dans n'importe quel ordre contrairement à une mémoire à accès séquentiel où les données sont lues dans un ordre prédéfini (dans une bande magnétique par exemple). Il existe deux grandes familles de mémoires volatiles RAM. La mémoire SRAM (*Static RAM*) et le mémoire DRAM (*Dynamic RAM*).

1.1.1.1 La mémoire SRAM

La mémoire SRAM est une mémoire vive dont le fonctionnement est basé sur le phénomène de « bascule » afin de stocker l'information. Elle se compose de six transistors comme le montre la figure 1.2. Les transistors T5 et T6 servent d'interrupteurs et sont dits passants lorsque la cellule mémoire est sélectionnée, c'est-à-dire lorsque la tension de grille appliquée est supérieure à la tension seuil sur la « *wordline* ». En fonction des tensions appliquées sur les « *bitlines* » BL et BLB, les données codées sont à l'état 0 ou 1 et la lecture est effectuée en mesurant la polarité de la tension entre ces deux « *bitlines* ».

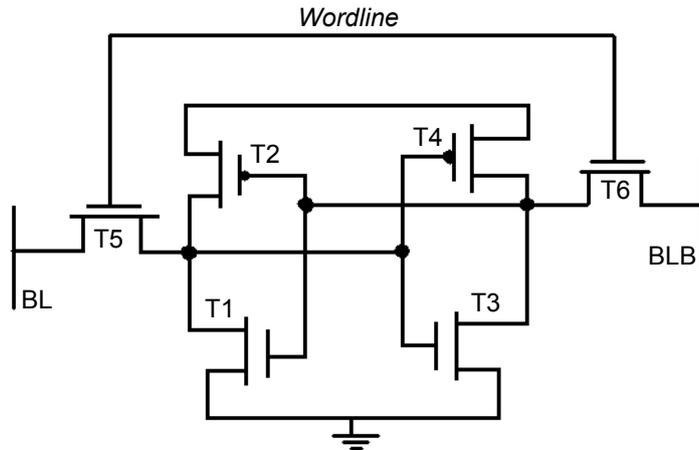


FIGURE 1.2: Schéma électronique d'une cellule mémoire SRAM.

Ce type de cellule mémoire dispose de temps d'accès très courts, inférieurs à la dizaine de ns, présente une endurance élevée (10^{18} cycles en écriture) et consomme peu d'énergie [2]. Cependant, la mémoire SRAM présente un coût élevé en raison de sa faible densité d'intégration. Les six transistors remplissent en effet un secteur de plus de $120 F^2$ par bit, F étant la dimension du plus petit objet lithographié. Cette mesure de la taille d'un dispositif est indépendante de la technologie utilisée pour le fabriquer. De par ces spécificités, avantages comme inconvénients, le principal domaine d'application des mémoires SRAM est celui des mémoires tampons et des mémoires caches des ordinateurs. Il faut noter que cette mémoire, bien que volatile, conserve les données lorsqu'elle est alimentée en courant électrique et ne nécessite pas de rafraîchissement contrairement aux mémoires DRAM.

1.1.1.2 La mémoire DRAM

Ce type de dispositif présente l'avantage d'une plus grande densité d'intégration que les mémoires SRAM ($6F^2$) permettant une plus grande capacité de stockage. Une mémoire DRAM est constituée d'un transistor et d'un condensateur couplés en série (figure 1.3). L'information est stockée en fonction de la charge du condensateur, l'état 1 correspondant à la présence de charge et l'état 0 à l'absence de charge. La commutation du transistor T1 se fait grâce à la « *wordline* » et l'écriture est réalisée en fonction de la tension appliquée sur la « *bitline* ». La lecture s'effectue en mesurant la tension aux bornes du condensateur à l'aide du transistor T2. Les condensateurs ne conservent pas les charges plus de quelques millisecondes contraignant donc la cellule mémoire à effectuer un rafraîchissement permanent correspondant à un cycle lecture / écriture, d'où l'utilisation du terme

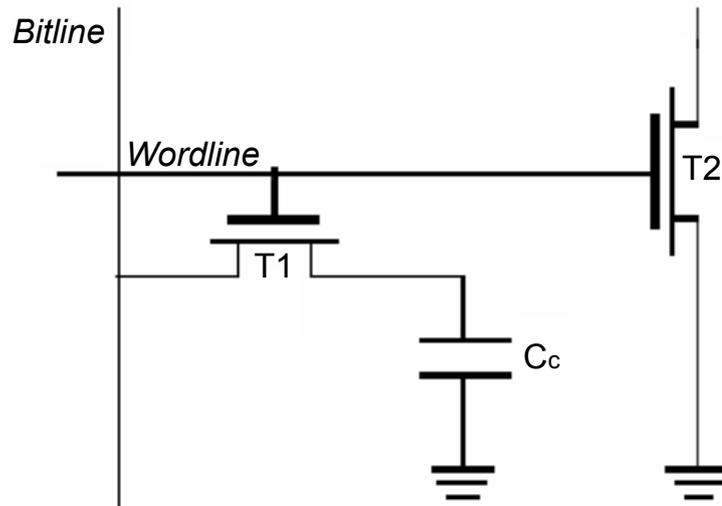


FIGURE 1.3: Schéma électronique d'une cellule mémoire DRAM.

dynamique. Ce type de cellule mémoire présente donc un fonctionnement requérant une énergie plus élevée que celle requise pour les cellules mémoires SRAM. Cependant, grâce à ses grandes fiabilité, densité d'intégration et vitesse d'accès ainsi que son plus faible coût, cette cellule mémoire possède de nombreux domaines d'application, par exemple en tant que mémoire vive principale des ordinateurs ou des consoles de salon.

1.1.2 Les mémoires non-volatiles

Les mémoires non-volatiles sont aussi appelées mémoires mortes ou ROM (*Read Only Memories*) en opposition aux mémoires RAM. Le terme ROM peut prêter à confusion car il désigne à la fois l'ensemble des mémoires non-volatiles ainsi qu'une mémoire spécifique qui ne peut être ni programmée ni effacée par l'utilisateur. Les mémoires Flash, qui constituent l'essentiel du marché des mémoires non-volatiles, sont des mémoires effaçables et reprogrammables qui permettent d'accéder aux données n'importe où. C'est pourquoi le terme NVRAM (*Non-Volatile RAM*) peut aussi être rencontré pour les mémoires non-volatiles.

La volatilité des mémoires a toujours été un problème important et les recherches technologiques menées pour le résoudre ont conduit, au fur et à mesure, de mémoires mortes figées à des mémoires programmables, puis reprogrammables.

1.1.2.1 Développement des ROM

Les premières mémoires non-volatile développées dans le domaine de l'électronique ont été les mémoire ROM (pour *Read Only Memory*) dans les années 60. Celles-ci sont destinées uniquement à être lues car les données sont inscrites de manière irrémédiable au cours de la fabrication. Leurs principales utilisations concernent le stockage de données vitales lors de l'allumage d'un ordinateur (BIOS, instructions de démarrage). Le temps d'accès d'une telle mémoire est d'environ 150 ns ce qui est considérable par rapport aux mémoires vives (10 ns). C'est pourquoi les instructions contenues dans la ROM sont parfois copiées en RAM au démarrage pour accélérer le traitement des informations. Elles étaient auparavant utilisées dans les jeux vidéo d'anciennes générations (cartouches).

Les mémoires PROM (*Programmable Read Only Memory*) ont été réalisées à la fin des années 70 par l'entreprise *Texas Instruments*. Ces mémoires sont constituées d'une structure composée de fusibles. En appliquant une forte tension (12 V) localement, les fusibles peuvent être grillés et un état binaire est obtenu, l'état 0 correspondant aux fusibles grillés et l'état 1 aux autres. Ce type de mémoire est donc programmable une seule fois, basculant dans un fonctionnement ROM une fois la programmation effectuée.

Les EPROM (*Erasable Programmable Read Only Memory*) sont des PROM pouvant être effacées. Les plus connues sont les UVPROM (*Ultra-Violet PROM*). En effet, ces cellules mémoires disposent d'une vitre permettant de laisser passer des rayons ultra-violets. Lorsque la cellule mémoire est exposée aux rayons ultra-violets d'une certaine longueur d'onde, les fusibles sont reconstitués, c'est-à-dire que tous les bits de la mémoire sont à nouveau à l'état 1.

Les EEPROM (*Electrically-Erasable Programmable Read Only Memory*) sont aussi des PROM effaçables. Contrairement aux EPROM, celles-ci peuvent être effacées par un simple courant électrique, c'est-à-dire qu'elles peuvent être effacées sans manipulations physiques fastidieuses et peuvent donc être laissées dans l'ordinateur pour les reprogrammer par exemple. Les premières EEPROM apparaissent en 1980 [3, 4] et sont à l'origine des mémoires Flash qui dominent à présent le marché des mémoires non-volatiles.

1.1.2.2 Les mémoires Flash

L'apparition des mémoires Flash remonte à 1984 avec le prototype présenté par la société *Toshiba* [5]. Ces mémoires sont donc des mémoires EEPROM qui ont la particularité de stocker l'information par le biais d'un seul transistor à grille flottante au lieu de deux transistors classiques pour les mémoires EEPROM conventionnelles, ceci dans le but d'augmenter la densité d'intégration. Ces mémoires, appelées *Flash-erasable EEPROM* en raison de la rapidité d'effacement des données par rapport aux EEPROM antérieures, ont gardé le diminutif Flash dans le langage courant.

Leur principe de fonctionnement repose sur le stockage de charge à l'intérieur d'une grille flottante en polysilicium représentée sur la figure 1.4. Celle-ci est placée sur un transistor MOS. Le rôle de cette grille, isolée d'une part de la grille de contrôle par une fine couche appelée oxyde de contrôle, et d'autre part du substrat par une fine couche d'oxyde tunnel, est de capturer les charges. La capture des charges dans la grille flottante à travers l'oxyde tunnel peut se produire selon 2 mécanismes distincts [1] :

- l'injection d'électrons chauds (Figure 1.4a) : le canal de conduction est pincé en appliquant des tensions de 12 V et de 5 V respectivement aux grilles de contrôle et drain. Les électrons acquièrent ainsi une énergie suffisante pour passer du canal de conduction à la grille flottante.
- le transport par effet tunnel de Fowler-Nordheim (F-N) (Figure 1.4b) : Avec l'application d'une forte tension entre la grille de contrôle et le substrat de silicium (20 V), les électrons traversent la barrière de potentiel constituée par l'oxyde tunnel.

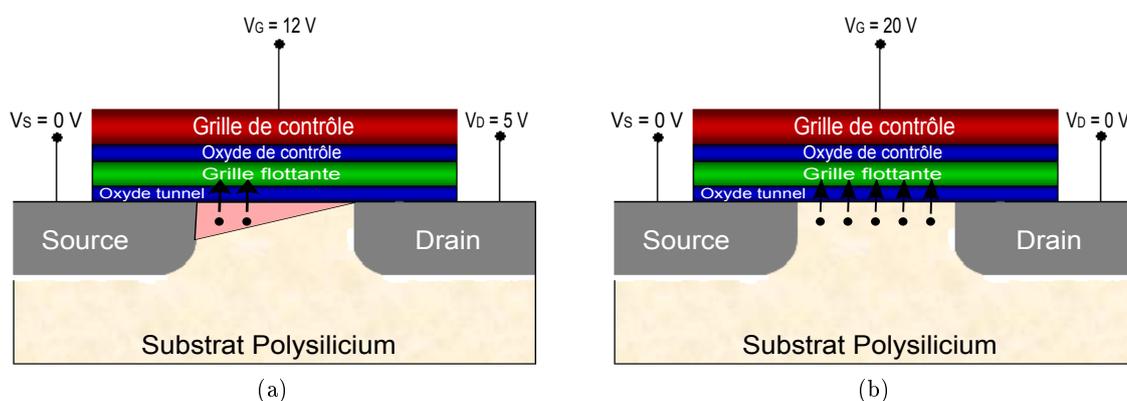


FIGURE 1.4: Principe de fonctionnement d'un transistor à grille flottante. (a) Ecriture par injection d'électrons chauds. (b) Ecriture par transport par effet tunnel de Fowler-Nordheim.

Pour réaliser l'étape d'effacement, la grille de contrôle est polarisée négativement. Lorsque les charges sont présentes dans la grille flottante, la valeur de tension seuil du transistor augmente. Cette tension seuil correspond à la tension minimale à appliquer sur la grille de contrôle et permettant au courant de circuler entre la source et le drain. S'il n'y a pas de charges dans la grille flottante, la tension seuil V_{th} est basse, le transistor est dit passant et c'est l'état 1. Au contraire, si les charges sont piégées dans la grille flottante, la tension seuil V_{th} est élevée, le transistor est bloqué, correspondant à l'état 0. La lecture s'effectuera donc en appliquant une tension située entre ces deux valeurs de V_{th} afin d'en déduire l'état du transistor. Cette étape est largement plus rapide que celles d'écriture et d'effacement car aucun transport d'électrons n'est requis.

Deux types de mémoires Flash sont exploités de nos jours, les Flash NOR (fonction logique NON-OU) et les Flash NAND (fonction logique NON-ET) présentant des architectures différentes :

- Concernant la structure NOR, les transistors à grilles flottantes sont associés en parallèle et le drain de chaque cellule peut être polarisé. L'écriture des données peut donc se faire par injection d'électrons chauds tandis que l'effacement est effectué par effet tunnel Fowler-Nordheim. Le temps d'accès est très court (10 ns) mais les temps d'écriture et d'effacement sont relativement longs (1 μ s et 10 ms respectivement).
- Concernant la structure NAND, les transistors à grilles flottantes sont associés en série et le drain de chaque cellule n'est plus accessible. Seul le procédé Fowler-Nordheim peut être utilisé pour l'écriture et l'effacement des données. Les temps d'accès sont plus longs que pour les Flash NOR (50 ns) mais l'association en série permet de programmer plusieurs cellules en même temps, réduisant donc le temps d'écriture. De plus, cette architecture entraîne une diminution de la taille, donc une plus grande densité d'intégration et par conséquent un plus faible coût par bit.

Grâce à leurs spécificités différentes, les Flash NOR et NAND trouvent chacune leurs applications. Les mémoires Flash NOR sont essentiellement utilisées pour les applications rapides comme le stockage de codes d'instruction des systèmes d'exploitation (Operating System) des téléphones portables ou cartes mères. Du fait de leurs plus grandes capacités de stockage et de leurs plus faibles coûts, les mémoires Flash NAND sont utilisées pour le stockage de masse comme les clés USB ou les cartes SD.

1.1.2.3 Le futur des mémoires Flash

Depuis toujours, la quête d'une plus grande miniaturisation est au cœur du domaine de la microélectronique afin de pouvoir traiter toujours plus de données à moindre coût. Le secteur des mémoires ne déroge pas à cette règle.

Les mémoires Flash fonctionnent sur le principe d'un transistor MOS comme il a été vu section 1.1.2.2. Les limitations technologiques d'un tel transistor sont les mêmes que celle d'un transistor CMOS (*Complementary Metal-Oxide Semiconductor*) et celles-ci sont expliquées dans les rapports annuels de l'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors* [6]).

Le problème principal de la technologie des mémoires Flash est la diminution en épaisseur des oxydes isolant la grille flottante. En effet, si l'épaisseur de l'oxyde tunnel est inférieure à une valeur seuil intrinsèque, les électrons stockés au préalable dans la grille flottante peuvent en sortir de manière spontanée par effet tunnel. Ce phénomène réduit donc la rétention des charges dans la grille flottante et donc des données dans la mémoire. Le critère de rétention des données étant fixé à dix ans, l'épaisseur de l'oxyde tunnel doit

être supérieure à 6 nm [7]. Le couplage entre la grille de contrôle et la grille flottante est également primordial. En effet, la miniaturisation de la cellule conduit à l'amincissement de l'oxyde de contrôle pour conserver des tensions de fonctionnement convenables. Si l'épaisseur de cet oxyde devient trop faible, des courants de fuites sont observés entraînant donc la perte des électrons stockés dans la grille flottante.

Lors des nombreux cycles d'écriture / effacement de la cellule mémoire, l'oxyde tunnel est soumis à des champs électriques élevés (de l'ordre de 10 mV.cm^{-1}). Ceux-ci créent des défauts et engendrent des courants de fuite par effet de conduction tunnel assistée par pièges, conduisant à un vieillissement précoce de l'oxyde tunnel. Plus celui-ci est mince, plus son vieillissement, appelé SILC (Stress Induced Leakage Current) est grand.

La miniaturisation entraîne également un autre problème majeur. En effet, plus les cellules mémoires sont proches, plus les interférences par effet de couplage capacitif peuvent se produire. La charge stockée dans la grille flottante d'un transistor peut alors altérer la tension seuil du transistor voisin. C'est pourquoi une distance minimum doit être respectée afin de conserver l'intégrité de chaque cellule.

La réduction de la taille des cellules mémoires induit également un nombre d'électrons plus faible pour coder l'information. Ce nombre peut descendre jusqu'à dix et provoquer des problèmes de fiabilité [8]. En effet, aux dimensions ultimes, les mouvements des électrons suivent les lois de la mécanique quantique et notamment des mouvements aléatoires d'électrons isolés, pouvant induire des pertes d'information lorsque le nombre d'électrons est faible.

Pour pouvoir continuer à miniaturiser les cellules mémoires, deux grandes branches d'exploration sont envisagées [9], à savoir d'une part le développement optimisé des technologies actuelles en utilisant de nouveaux matériaux et nouvelles architectures et d'autre part la création de nouvelles technologies alternatives.

L'optimisation des mémoires Flash actuelles se base plus particulièrement sur l'intégration de nouveaux matériaux plus performants :

- Le silicium polycristallin de la grille flottante peut être substitué par un matériau possédant des sites de stockage discrets comme le nitrure de silicium (SiN) ou des nanocristaux de silicium permettant de limiter la fuite des électrons de la grille flottante lors de la présence d'un défaut dans l'oxyde tunnel. En effet, seuls les électrons piégés dans le site de stockage discret proche du défaut pourront s'échapper de la grille flottante. Ces sites de piégeage améliorent également le vieillissement de l'oxyde tunnel et permettent donc de diminuer son épaisseur [10].
- La couche d'oxyde de contrôle peut être remplacée. Elle est constituée d'un empilement ONO (oxyde-nitrure-oxyde) mais peut être substituée par des matériaux à plus forte permittivité (« *high-k* ») comme HfO_2 , ZrO_2 ou Al_2O_3 afin d'obtenir un couplage élevé entre les grilles de contrôle et flottante tout en limitant les courants de fuite.

- L'utilisation de matériaux à très basse permittivité (« *low-k* ») comme SiO₂ ou SiOCH est proposée pour remplacer le nitrure généralement utilisé au niveau des espaces entre les cellules mémoires afin de diminuer les interférences.

En plus de l'utilisation de nouveaux matériaux, les nouvelles architectures développées comme les dispositifs multi-grilles FinFlash [11] ou encore l'intégration en 3D [12] devraient permettre le développement des mémoires Flash jusqu'au nœud technologique 32 nm et peut-être jusqu'au nœud 22 nm (prévu aux alentours de 2012) [6]. Pour des nœuds technologiques de dimensions plus petites, le nombre d'électrons pour coder un bit deviendra insuffisant et la limite physique sera atteinte. Le nœud technologique correspond, dans le cas des mémoires Flash, à la demi-distance du canal entre la source et le drain d'un transistor.

En plus de présenter des problèmes de miniaturisation, les mémoires Flash possèdent des temps de programmation relativement long, de l'ordre de 1 μ s à 1 ms [13] ainsi qu'une endurance inférieure à 10⁶ cycles [14].

C'est pourquoi, une nouvelle technologie doit être développée afin de répondre aux attentes futures. Cette mémoire devra être dans l'absolu universelle, c'est-à-dire combiner les avantages des mémoires volatiles (vitesses de fonctionnement) avec ceux des mémoires non-volatiles (endurance, densité d'intégration). Plusieurs technologies sont prometteuses et sont décrites dans la section 1.1.3 [15].

1.1.3 Les mémoires non-volatiles prometteuses

Le domaine des mémoires est aujourd'hui en quête d'une mémoire dite « idéale ». Celle-ci combinerait différentes caractéristiques dont les plus importantes sont listées ci-dessous :

- Un caractère non-volatile.
- Un temps d'accès très rapide.
- Un temps de rétention élevé.
- Une cyclabilité importante.
- Une faible consommation électrique.
- Une tenue aux hautes températures (pour les mémoires embarquées).
- Une grande capacité (densité d'intégration importante).
- Une immunité aux bruits.
- Une compatibilité avec l'architecture CMOS.

Plusieurs types de cellules mémoires peuvent répondre à ces critères, notamment les FeRAM (*Ferroelectric* RAM) qui utilisent l'inversion de la polarisation électrique rémanente au sein des matériaux ferroélectriques, Les MRAM (*Magnetic* RAM) qui reposent sur le

changement de résistance d'une couche tunnel placée entre deux matériaux ferromagnétiques polarisés différemment ou encore les RRAM (*Resistive RAM*), famille composée de plusieurs sous-catégories, dont le fonctionnement est basé sur la transition résistive d'un matériau grâce à l'application d'impulsions électriques.

1.1.3.1 Les mémoires FeRAM (*Ferroelectric RAM*)

A l'instar des cellules mémoires DRAM, les FeRAM sont composées d'un transistor CMOS et d'un condensateur, à l'exception près que ce dernier est fabriqué à partir de matériau ferroélectrique. Cette technologie se trouve à un stade de maturité avancé depuis que des puces mémoires ont été fabriquées en masse par *Fujitsu* en 1999. Plus récemment un prototype de 128 Mb, dont la finesse de gravure est de 130 nm, a été présenté par *Toshiba* [16].

La ferroélectricité, correspondant à la capacité de certains matériaux à posséder une polarisation électrique spontanée, est utilisée dans ce type de mémoire. Cette propriété est associée à la structure cristalline de ces matériaux spécifiques. L'exemple le plus classique est celui des matériaux pérovskites : l'atome central possède deux sites d'occupation thermodynamiquement stables qui correspondent aux deux états de polarisation de signes contraires comme présenté sur la figure 1.5. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'atome migre d'un emplacement à l'autre et conserve sa position grâce à la stabilité énergétique équivalente entre les deux positions à l'état d'équilibre (en l'absence de champ électrique). Le matériau le plus utilisé est le Titano-Zirconate de Plomb (PZT) pour lequel l'atome central de Titane ou de Zirconium va se déplacer lors de l'application d'un champ électrique [17].

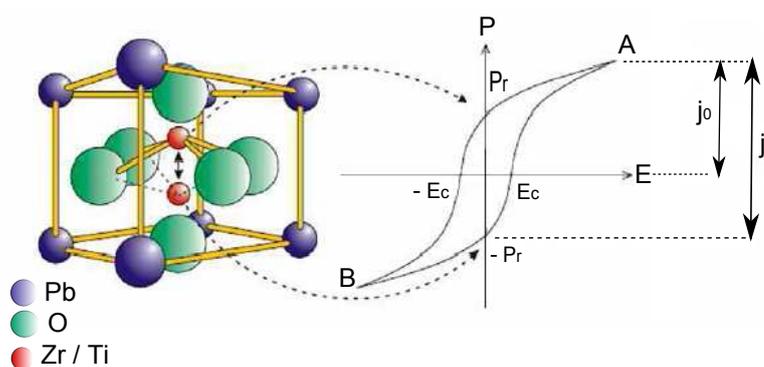


FIGURE 1.5: Principe de fonctionnement d'une mémoire FeRAM par effet ferroélectrique. Le déplacement de l'atome central d'un matériau type pérovskite (PZT) induit un cycle d'hystérésis qui correspond à la réponse électrique du matériau ferroélectrique lors de l'application d'un champ électrique externe.

Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué sur un matériau ferroélectrique, un cycle d'hystérésis typique $P = f(E)$ est observé, où P représente la polarisation et E le champ électrique. Celui-ci est représenté sur la figure 1.5. Les points P_r et $-P_r$ représentent les deux états de polarisation lorsqu'il n'y a pas de champ électrique et correspondent aux états de « polarisation rémanente » permettant le caractère non-volatile de la mémoire FeRAM. Deux états de polarisation nulle peuvent aussi être observés aux points E_c et $-E_c$ et sont appelés champs coercitifs. Les points A et B correspondent quant à eux aux deux états de polarisation à saturation P_{max} .

L'étape d'écriture de l'état logique 0 s'effectue en appliquant un champ électrique positif assez fort pour conduire à une saturation de la polarisation (point A). Lorsque le champ électrique appliqué est coupé, le matériau se retrouve dans l'état de polarisation P_r correspondant à l'état binaire 0. A l'inverse, l'application d'un champ électrique négatif fort permet de polariser le matériau à l'état $-P_r$ correspondant à l'état binaire 1.

L'étape de lecture est réalisée en appliquant un champ électrique fort quel que soit l'état de polarisation dans lequel se trouve le matériau ferroélectrique :

- Si le matériau se trouve à l'état binaire 0, l'application d'un champ électrique positif suit la courbe $P_r \rightarrow A$. La polarisation ne change pas de signe au cours de cette lecture et est appelée polarisation de « *non-switching* » P_{nsw} . Le courant généré par le flux de charge associé à cette polarisation est appelé j_0 et est faible.
- Si au contraire le matériau se trouve à l'état binaire 1, l'application d'un champ positif sur la courbe $-P_r \rightarrow A$. La polarisation passe par l'état de polarisation nulle E_c et change donc de signe. Ce renversement de la polarisation, appelé P_{sw} , génère une impulsion de courant j_1 tel que $j_1 > j_0$.

Un comparateur de courant permet alors d'analyser et de distinguer les deux états de polarisation et donc de lire les données stockées.

Ce type de cellule mémoire possède plusieurs avantages, notamment par rapport aux mémoires Flash : des vitesses d'écritures près de 500 fois plus rapides, une consommation 3000 fois plus basse et une endurance 10 000 fois supérieure. De plus, des recherches sont menées sur le matériau actif PZT et sur de nouveaux matériaux afin d'augmenter davantage la vitesse de déplacement de l'atome central.

Cependant les mémoires FeRAM possèdent également des inconvénients majeurs :

- La lecture des données est destructive car le condensateur retourne à l'état de polarisation P_r (état 0) quelle que soit l'information stockée à l'origine.
- Leurs densités d'intégration sont faibles comparativement à celles des mémoires Flash.
- Le matériau perd ses propriétés ferroélectriques lorsqu'il est réduit à de faibles dimensions, compliquant donc la miniaturisation [18]. La finesse de gravure minimale atteinte à ce jour pour les mémoires FeRAM est de 130 nm ce qui est relativement élevé par rapport aux mémoires Flash.

1.1.3.2 Les mémoires MRAM (*Magnetic RAM*)

La MRAM est une mémoire non volatile développée depuis les années 1990 et dont l'étude s'est accrue ces dernières années [19, 20, 21, 22]. Dans ce type de mémoire, les données ne sont pas constituées de charges électriques mais magnétiques. Le principe du stockage est basé sur l'orientation du spin électronique dans un matériau ferromagnétique et les MRAM font donc partie des applications de l'électronique de spin ou « spintronic » au même titre que les têtes de lecture des disques durs actuellement utilisés dans les ordinateurs.

Une cellule mémoire MRAM se compose d'une jonction tunnel magnétique MTJ (*Magnetic Tunnel Junction*) dont le principe de fonctionnement a été proposé pour la première fois en 1975 [23]. Chaque cellule de MRAM contient deux éléments ferromagnétiques, chacun pouvant retenir un champ magnétique, séparés par une couche isolante servant de barrière tunnel (figure 1.6). L'orientation magnétique de la couche ferromagnétique inférieure en contact avec la « wordline » est fixe et sert de référence tandis que celle de la couche ferromagnétique supérieure en contact avec la « bitline » peut varier en fonction de l'application d'un champ magnétique ou non. La résistance de la couche barrière tunnel dépend de l'orientation du champ magnétique entre les deux couches ferromagnétiques et est due au phénomène de magnétorésistance tunnel TMR (*Tunnel MagnetoResistance*) dans une jonction MTJ. Lorsque les deux couches ferromagnétiques possèdent les mêmes orientations magnétiques (configuration parallèle), la résistance de la couche barrière est faible, correspondant à l'état logique 0. A l'inverse, si les orientations magnétiques des couches ferromagnétiques sont différentes, la résistance obtenue est forte, correspondant à l'état logique 1.

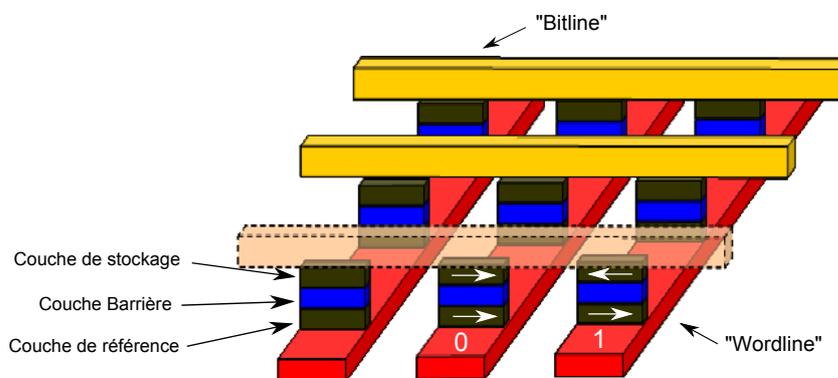


FIGURE 1.6: Schéma d'une cellule mémoire MRAM possédant une architecture de type « crosspoint ».

L'écriture des données dans l'architecture « crosspoint » s'effectue en utilisant un courant circulant à la fois dans la *wordline* et dans la *bitline* afin de générer un champ magnétique suffisamment élevé pour changer l'orientation magnétique de la cellule se trouvant au

croisement des *wordline* et *bitline* impliquées. Ce changement d'orientation magnétique est permanent en l'absence d'un nouvel apport de courant, permettant donc la non-volatilité des données stockées. La lecture s'effectue quant à elle en mesurant la résistance de la jonction tunnel correspondante. L'architecture « crosspoint » simple peut créer des chemins de circuits parasites entre les cellules voisines et l'ajout d'un transistor en série de chaque jonction MTJ est nécessaire pour régler ce problème.

Plusieurs procédés de modification de l'orientation magnétique sont étudiés. Ainsi l'écriture des données peut se faire [24] :

- Par assistance d'un champ magnétique (*Field Writing*-MRAM, FW-RAM). Il s'agit de la méthode la plus classique décrite précédemment. Cette technique nécessite l'utilisation de courants élevés afin de générer des champs magnétiques suffisamment forts pour modifier l'orientation magnétique de la couche de stockage.
- Par assistance thermique (*Thermally Assisted*-MRAM, TAS-MRAM). L'application d'un courant à travers la cellule MRAM permet d'augmenter localement la température par effet Joule. Un champ magnétique faible est ensuite utilisé pour écrire les données [25].
- Par transfert de spin (*Spin Transfert Torque*-MRAM, STT-MRAM). L'utilisation d'un courant d'électrons dont les spins sont polarisés globalement dans la même direction permet le transfert du moment angulaire de spin de celui-ci vers la couche de stockage. Les dimensions de cette couche doivent être assez petites pour pouvoir transmettre ce moment angulaire. La polarisation des électrons s'effectue par leur passage dans une couche magnétique épaisse, rôle assuré par la couche de référence. Cette méthode, nécessitant moins de courant à appliquer et donc une consommation moindre, focalise beaucoup d'attention ces dernières années [22, 26].

Les premières MRAM commercialisées par *Freescale Semiconductors* (2006) possédaient une capacité de 4 Mb. Actuellement les mémoires MRAM les plus denses commercialisées par *EverSpin Technologies* (filiale de *Freescale Semiconductors*) disposent d'une capacité de stockage de 16 Mb. Il s'agit dans les deux cas de mémoires FW-MRAM mais différentes entreprises s'intéressent dorénavant aux STT-MRAM. Les mémoires TAS-MRAM sont, quant à elles, essentiellement développées par la start-up *CROCUS* issue du laboratoire *Spintec* affilié au CNRS et au CEA-Grenoble.

Les MRAM possèdent de nombreux atouts combinés à leur non-volatilité comme des vitesses d'accès élevées, du même ordre de grandeur que les mémoires DRAM, une endurance en théorie infinie car aucun mouvement électrique n'est sollicité, ainsi qu'une consommation électrique théorique moindre car il n'y a pas de pertes thermiques dues à la résistance des matériaux aux mouvements des électrons. Cependant les FW-RAM actuellement commercialisées présentent plusieurs inconvénients majeurs :

- Leur coûts de fabrication sont élevés.

- Leur miniaturisation est rendue difficile du fait de la présence d'un transistor par cellule mémoire.
- Leur consommation est importante, contrairement à la théorie, et de l'ordre de 10 mA pour les courants d'écriture.

1.1.3.3 Les mémoires RRAM (*Resistive RAM*)

Les mémoires RRAM sont composées de trois sous-catégories principales [27, 28]. Toutes reposent sur la propriété de certains matériaux à posséder une transition résistive sous l'effet d'un courant électrique. La résistance de tels matériaux peut ainsi passer d'une valeur élevée typique d'un comportement isolant à une valeur largement inférieure typique d'un comportement plus conducteur. A l'instar des mémoires MRAM, ces deux états résistifs permettent de coder les données sous les deux états logiques 0 et 1.

L'architecture des mémoires résistives est simple comparativement à celles des mémoires Flash, DRAM, FeRAM ou MRAM puisqu'elle consiste essentiellement en une structure MIM (Métal/Isolant/Métal), où M représente les électrodes et I le matériau actif où a lieu la transition résistive. Cette architecture permet d'envisager une industrialisation facilitée par un nombre d'étapes de fabrication restreint.

Trois mécanismes distincts sont utilisés en fonction du type de matériau utilisé : les mémoires OxRRAM (*Oxide Resistive RAM*) se basent sur la modification de la conductivité électronique, les mémoires CBRAM (*Conductive Bridge RAM*) reposent sur une réaction électrochimique de particules métalliques tandis que les mémoires PCRAM (*Phase-Change RAM*) utilisent l'effet thermique.

Les mémoires OxRRAM : La transition résistive au sein des mémoires OxRRAM se produit par effet électronique dans l'isolant. Le matériau utilisé est un oxyde qui est placé entre deux électrodes inertes. Deux principes de fonctionnement peuvent expliquer la formation d'un filament conducteur (figure 1.7) :

- *Claquage diélectrique local* (figure 1.7a) : des réactions d'oxydoréduction thermiques et/ou d'anodisation à l'interface électrode / oxyde sont suspectées d'être les vecteurs de la formation des filaments conducteurs par claquage local du matériau actif lors de l'étape d'écriture [9, 29]. Les réactions d'oxydoréduction peuvent entraîner la création de lacunes d'oxygène dans le matériau actif et ainsi libérer des électrons. Ces derniers se lient aux métaux de transition du matériau (comme Ti, Nb ou Ta) et génèrent un état métallique volumique [30]. Lors de l'étape d'effacement, qui se produit par inversion de la polarité des électrodes, l'oxygène migre en sens inverse et les filaments conducteurs sont rompus.

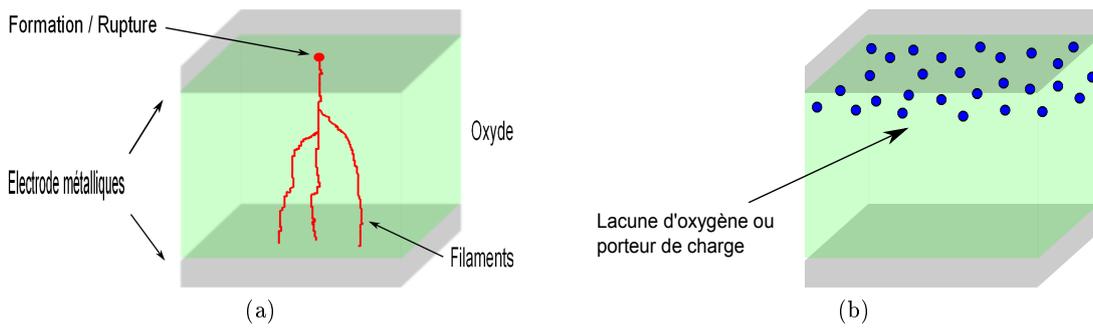


FIGURE 1.7: Schéma de fonctionnement d'une mémoire OxRRAM constituée d'un matériau oxyde actif inséré entre deux électrodes métalliques. (a) Mode de conduction par filament conducteur. (b) Mode de conduction par effet d'interface.

- *Effets aux interfaces électrode(métal) / oxyde* (figure 1.7b) : la résistance de contact entre un oxyde de type pérovskite et un métal est modifiée lors de l'application d'un champ électrique [31]. Plusieurs théories ont été suggérées pour expliquer ce phénomène comme le piégeage de porteurs de charge [32, 33] ou la transition de Mott créée par injection de porteurs au niveau de l'électrode [34, 35].

Selon que la résistance du matériau actif est dépendante ou non de la surface de contact avec l'électrode, la transition résistive a lieu par effets aux interfaces électrode / oxyde ou par création d'un chemin de conduction filamentaire respectivement [36].

Les mémoires OxRRAM sont les mémoires RRAM les plus récemment étudiées. Les mécanismes mis en jeu ne sont pas encore totalement compris et elles sont donc les moins avancées technologiquement. Plusieurs entreprises s'y intéressent cependant comme *Sony*, *Fujitsu*, *Macronyx* ou *Sharp*. *Samsung* a, pour sa part, déjà intégré des cellules mémoires OxRRAM dans une technologie 180 nm [37, 38].

Les mémoires CBRAM : Les mémoires CBRAM sont constituées d'une fine couche d'électrolyte solide possédant une grande résistance, généralement un verre de chalcogénures (GeTe, GeSe, GeS, AsS, etc.) ou un oxyde (SiO_2 , WO_3 , etc.). Cette couche d'électrolyte est dopée par un élément métallique mobile, par exemple de l'argent dans les verres de chalcogénures ou du cuivre dans les oxydes. Deux électrodes métalliques entourent la couche d'électrolyte. Une électrode est inerte, à base de tungstène ou de nickel, tandis que l'autre est électro-chimiquement activée, à base d'argent ou de cuivre (figure 1.8).

L'étape d'écriture est réalisée en appliquant une polarisation positive sur l'électrode active afin que les ions métalliques présents dans la couche d'électrolyte ainsi que ceux issus

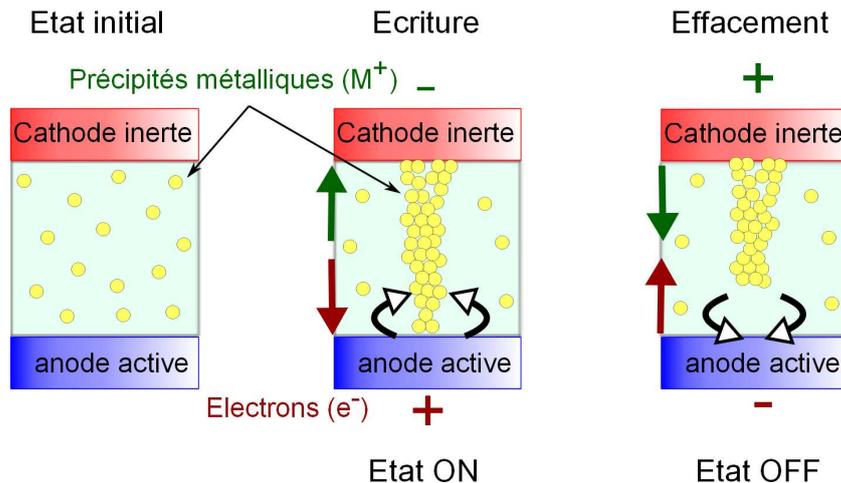


FIGURE 1.8: Principe de fonctionnement d'une cellule mémoire CBRAM. Initialement, les ions métalliques sont placés aléatoirement dans l'électrolyte solide. L'application d'une impulsion électrique polarisée vers la cathode permet la formation d'un pont conducteur. En inversant la polarisation, ce pont est rompu par retour des ions métalliques dans l'anode active par le biais de réactions d'oxydoréduction.

des réactions d'oxydoréduction à l'anode se déplacent sous l'effet du champ électrique et forment un pont conducteur entre les deux électrodes. Pour effacer, une polarisation de signe opposé est utilisée. Les ions métalliques les plus proches de l'électrode active se recombinaient avec celle-ci et les autres sont repoussés (figure 1.8).

L'étape de lecture est réalisée en appliquant une faible tension aux bornes de la cellule mémoire permettant d'en déduire la résistance. Si le pont conducteur est formé, la résistance est faible, conduisant à l'état logique 0 (état « ON »). A l'inverse, s'il n'y a pas de pont conducteur, la résistance est élevée, conduisant à l'état logique 1 (état « OFF »).

Après la découverte en 1976 de l'effet mémoire par formation électrochimique d'un filament conducteur [39], un brevet a été déposé en 1996 par *Axon / Infineon* [40]. Les principaux avantages de ce type de mémoire sont une endurance importante, supérieure à 10^{10} cycles [41], une grande évolutivité en terme de miniaturisation avec la démonstration d'un prototype de 20 nm de diamètre, un faible courant de programmation de 100 nA et un grande marge de lecture avec un contraste électrique de cinq décades [42].

Au niveau industriel, Seul *Infineon* a présenté un prototype en 2006, de 2 Mb en technologie 90 nm, présentant des propriétés prometteuses telles que des temps de fonctionnement faibles, de l'ordre de 50 ns, un contraste électrique de 5 décades entre les deux états ainsi qu'une endurance de 10^6 cycles. La rétention des données serait de 10 ans à 70°C.

Les mémoires PCRAM : Les mémoires PCRAM reposent sur le principe de la modification de la résistance du matériau actif suite à un échauffement par effet Joule. Cette modification est due au changement rapide et réversible entre une phase amorphe hautement résistive et une phase cristalline peu résistive.

La cristallisation du matériau consiste à chauffer le matériau au-dessus de sa température de cristallisation pendant un temps assez long pour obtenir la phase cristalline. L'amorphisation est réalisée en liquéfiant le matériau en le chauffant au-delà de sa température de fusion et en lui faisant subir une trempe thermique brutale permettant de le figer dans une structure amorphe désordonnée. La figure 1.9 présente ces phénomènes.

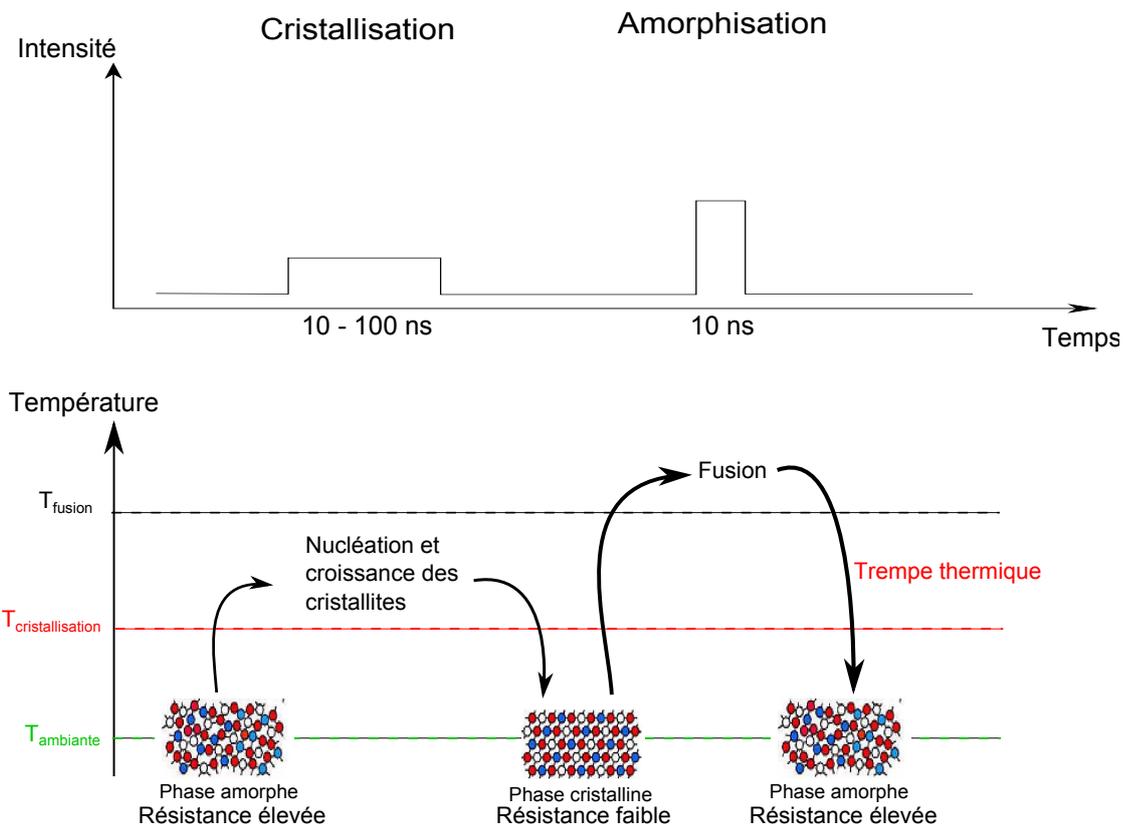


FIGURE 1.9: Principe de fonctionnement d'une cellule mémoire PCRAM. La cristallisation est réalisée en chauffant le matériau à une température supérieure à sa température de cristallisation pendant un temps suffisamment long. L'amorphisation est réalisée en chauffant le matériau au-delà de sa température de fusion puis en effectuant une trempe thermique.

Les matériaux à changement de phase sont étudiés de façon à obtenir des températures et vitesses de cristallisation les plus élevées possible afin d'une part de stabiliser la phase

amorphe à plus haute température et d'autre part d'assurer des vitesses de fonctionnement très rapides.

La découverte de l'effet mémoire par changement de phase provient de travaux d'Ovshinsky menés à la fin des années 1960 [43]. Cet effet a longtemps été délaissé car jugé trop lent avant l'utilisation des matériaux adéquats. Cependant, les mémoires PCRAM apparaissent aujourd'hui comme l'une des technologies les plus prometteuses concernant la prochaine génération de mémoires non-volatiles. Plusieurs avantages les hissent en effet au tout meilleur niveau, notamment une endurance supérieure à 10^8 cycles, une rétention de l'information pendant 10 ans à 80°C ainsi que des vitesses de fonctionnement inférieures à 100 ns [44, 45]. De plus, leur miniaturisation a été prouvée à des dimensions inférieures au nœud technologique 22 nm sans modification de leurs performances [46, 47, 48, 49]. Les mémoires PCRAM disposent également d'une grande densité de stockage de l'information, limitée uniquement par le mode de lithographie utilisé, et donc amenée à augmenter avec l'amélioration de cette technique. Il est également possible d'utiliser le procédé d'« *overwriting* », c'est-à-dire de réécriture directe, permettant ainsi d'améliorer les vitesses de fonctionnement. Enfin, leur bonne résistance aux rayonnements ionisants permet d'envisager leur utilisation dans le domaine spatial [50].

Ce type de mémoires sera explicité plus en détail dans la section 1.2.

1.1.4 Bilan sur les différentes mémoires

Les principales caractéristiques des différentes technologies des mémoires actuelles et émergentes sont regroupées dans le tableau 1.1. Ces données proviennent du rapport ITRS 2009, section *Emerging Research Devices* [6] ainsi que des différents prototypes reportés précédemment.

Les mémoires DRAM et Flash représentent actuellement la part la plus importante du marché des mémoires. Les DRAM possèdent de très bonnes performances en termes de vitesse de fonctionnement, d'endurance ainsi que de consommation électrique. Par contre, leur aspect volatile est très contraignant et réduit leur champ d'application. Les mémoires Flash sont quant à elles non-volatiles mais requièrent des temps de fonctionnement et des tensions de programmation beaucoup plus élevés. Leur endurance est également réduite.

Concernant les mémoires émergentes, elles sont toutes non-volatiles et présentent généralement des performances meilleures que celles des mémoires Flash en termes d'endurance, de temps de fonctionnement et de tensions de programmation. Théoriquement, toutes ces nouvelles technologies ont la possibilité de devenir des mémoires « universelles » disposant de la non-volatilité des mémoires Flash ainsi que des bonnes performances des mémoires DRAM. Mais chacune d'entre elles présente encore des inconvénients entravant son expansion. Les mémoires CBRAM et OxRRAM disposent de mécanismes qui ne sont pas totalement compris ainsi que d'un manque de développement. Les FeRAM

1.1 Etat de l'art

et les MRAM présentent des dimensions de 20 F^2 ce qui est encore trop élevé. Pour finir, les cellules mémoires MRAM et PCRAM nécessitent une consommation électrique importante en utilisant des courants d'écritures et d'effacement supérieurs à $100 \mu\text{A}$.

TABLE 1.1: Tableau récapitulatif des caractéristiques principales des mémoires actuelles et émergentes.

	Mémoires actuelles			Mémoires émergentes				
	DRAM	Flash NOR	Flash NAND	FeRAM	MRAM	OxRRAM	CBRAM	PCRAM
Nœud technologique	40 nm	34 nm	25 nm	130 nm	180 nm	180 nm	90 nm	90 nm
Taille de cellule	6 F^2	10 F^2	5 F^2	15 F^2	25 F^2		8 F^2	$5,8 \text{ F}^2 / 12 \text{ F}^2$
Capacité de stockage	4 Gb	32 Gb	64 Gb	128 Mb	16 Mb		2 Mb	512 Mb
Temps de lecture	< 10 ns	10 ns	50 ns	45 ns	20 ns		< 50 ns	80 ns
Tension de lecture	1,8 V	2 V	2 V	0,9 V - 3,3 V	1,5 V	0,4 V	0,15 V	< 3 V
Temps d'écriture / effacement	< 10 ns	$1 \mu\text{s} / 10 \text{ ms}$	$1 \text{ ms} / 0,1 \text{ ms}$	< 90 ns	< 40 ns	$10 \text{ ns} / 5 \mu\text{s}$	< 50 ns	$120 \text{ ns} / 50 \text{ ns}$
Tension d'écriture / effacement	2,5 V	12 V	15 V	0,9 V / 3,3 V	1,5 V	0,5 V - 1 V	$0,6 \text{ V} / 0,2 \text{ V}$	3 V
Courant d'écriture / effacement		< 1 nA	< 1 pA	3 μA	> 100 μA	0,2 mA	5 μA	> 300 μA
Endurance	$> 10^6$	$= 10^3$	$= 10^3$	$= 10^3$	$> 10^7$	$> 10^6$	$> 10^6$	$> 10^3$
Rétention	64 ms - 125 ns	10 ans - 90°C	10 ans - 90°C	10 ans - 85°C	10 ans - 150°C	10 ans - 150°C	10 ans - 70°C	10 ans - 85°C
Capacité multi-bits	Non	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Oui	Oui
Limite d'intégration	capacité	Effet tunnel	Effet tunnel	Capacité	densité courant	Lithographie	Lithographie	Lithographie
Coût relatif par bit	Moyen	Moyen	Faible	Elevé	Elevé	Moyen	Moyen	Moyen
Maturité technologique	Production	Production	Production	Production	Production	Faible	Moyenne	Elevée

1.2 La mémoire à changement de phase

1.2.1 Historique sur les mémoires à changement de phase

Le phénomène de changement de phase a donc été découvert dans les années 1950 à la suite des travaux menés par Stanford Ovshinsky [51]. Les premières études réalisées se concentraient sur de fines couches à base d'oxyde de tantale présentant des commutations réversibles entre un état conducteur et un état très résistif. Dans les années 1960, Stanford Ovshinsky s'est intéressé aux matériaux chalcogénures, éléments de la colonne VI du tableau périodique de Mendeleïev (figure 1.10), connus pour présenter de grandes différences de propriétés optiques et électriques entre leurs phases amorphe et cristalline ainsi qu'une relative facilité à s'amorphiser. Suite à ses travaux sur les alliages à base de tellure (Te) et notamment le composé binaire $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ dopé avec des éléments comme l'antimoine (Sb), le soufre (S) ou le phosphore (P), il réalise la première mémoire à changement de phase capable de commuter à partir d'un certain seuil électrique [43]. Cependant, les vitesses de cristallisation obtenues sont de l'ordre de la microseconde et l'utilisation du phénomène de changement de phase ne va pas se révéler bénéfique à cette époque. La recherche sur les changements de phase des matériaux chalcogénures s'est ensuite poursuivie essentiellement au Japon en utilisant des impulsions laser.

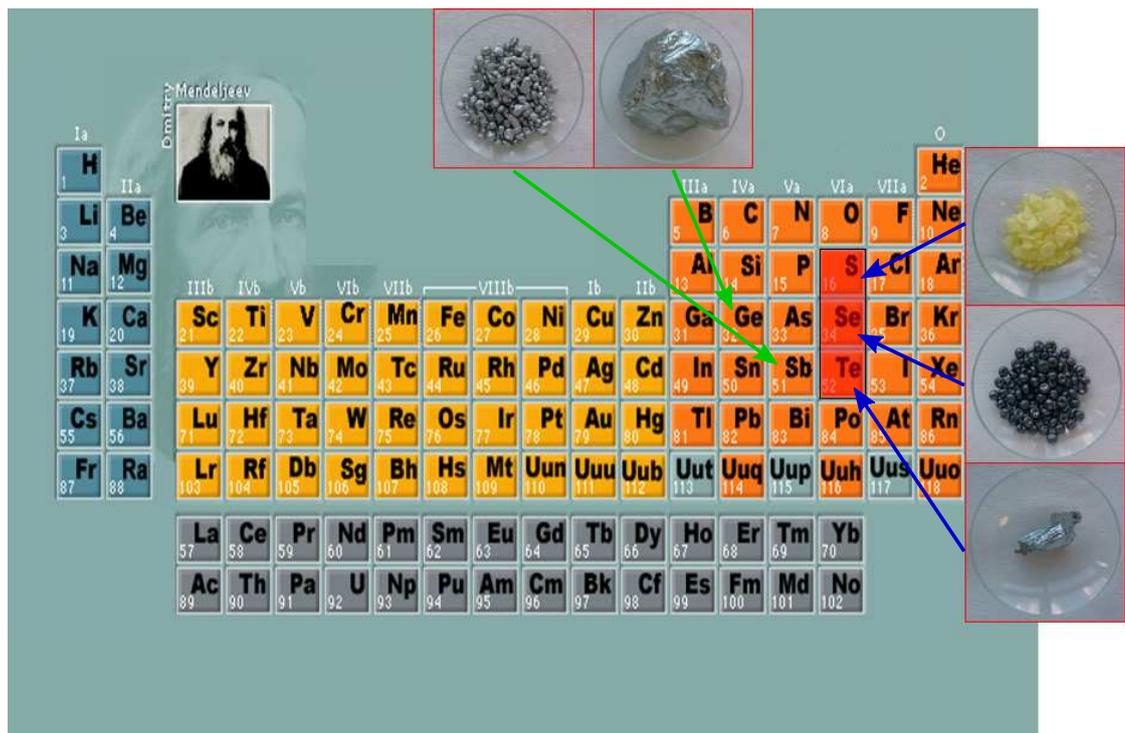


FIGURE 1.10: Tableau périodique de Mendeleïev. Les chalcogénures sont les éléments de la colonne VI.

1.2.1.1 Mémoires optiques à changement de phase

A partir des années 1980, le domaine des mémoires optiques inaugure l'arrivée du compact-disc (CD-ROM). L'information est préenregistrée à l'aide de bosses et trous, appelés « pits », créés lors du processus de fabrication du substrat plastique transparent.

L'industrie du disque optique commence également à se focaliser sur les matériaux à changement de phase et les premiers matériaux présentant un bon contraste optique et des cristallisations rapides tels que GeTe et $\text{Ge}_{11}\text{Te}_{60}\text{Sn}_4\text{Au}_{25}$ sont découverts [52, 53, 54]. Les mémoires optiques à changement de phase connaissent un tournant majeur avec la découverte des composés de la ligne pseudo-binaire GeTe-Sb₂Te₃ à la fin des années 80 [55] et plus particulièrement du composé Ge₂Sb₂Te₅. En effet, ce dernier répond aux deux critères essentiels aux mémoires à changement de phase, à savoir un temps de cristallisation très court (quelques dizaines de ns) et une température de cristallisation assez élevée pour garantir une bonne stabilité de la phase amorphe. Il est l'un des matériaux utilisés pour les DVD réinscriptibles (DVD-RAM). Le dopage de ce composé, ou plus généralement des composés ternaires GeSbTe, avec de l'azote, de l'étain ou encore du bismuth est au cœur de nombreuses recherches [56, 57, 58]. Celles-ci ont conduit, associées aux progrès des lentilles optiques et diodes laser, à la commercialisation relativement récente des disques optiques de troisième génération, à savoir les « Blu-Ray » ayant la possibilité d'être réinscriptibles [59]. Une seconde famille de matériaux extrêmement importante pour les mémoires optiques à changement de phase a fait son apparition quelques années plus tard. Elle est basée sur l'alliage binaire Sb₂Te auquel sont ajoutés des éléments tels que l'argent et l'indium [60]. Le matériau AgInSbTe est le matériau de référence pour les disques optiques réinscriptibles (CD RW, DVD +/- RW) [61]. De nombreux brevets sont issus de ces recherches et plusieurs groupes industriels ont acheté des licences tels que *Toshiba*, *IBM*, *Plasmon Data Systems* ou *Polaroid*. Le diagramme ternaire représenté sur la figure 1.11 récapitule les années de découvertes des principaux matériaux du domaine des mémoires optiques ainsi que les années de création des divers supports de stockage optique.

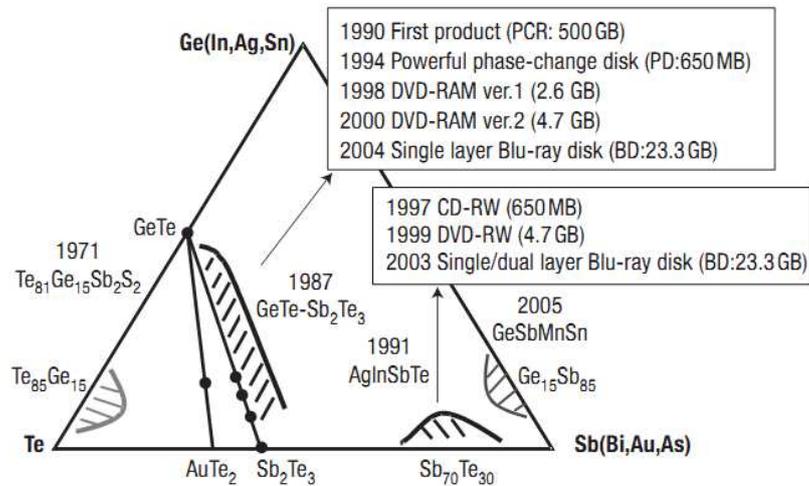


FIGURE 1.11: Diagramme ternaire des principaux matériaux découverts dans le domaine des mémoires optiques avec leur année de découverte et leur utilisation.

1.2.1.2 Mémoires électriques à changement de phase (PCRAM)

Le développement des mémoires électriques à changement de phase s'est produit plus tard que celui des mémoires optiques à changement de phase à partir des mêmes matériaux, notamment $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Bien que ceux-ci soient optimisés pour les mémoires optiques à changement de phase, notamment en terme de contraste optique, et non pour les mémoires électriques à changement de phase, ils ont été utilisés par soucis de rapidité et d'économie. De nombreuses nouvelles recherches sont cependant réalisées sur ce type de mémoire et des prototypes de plus en plus performants sont présentés par les groupes industriels :

- 2001 : *Intel / Ovonyx* présente un prototype de 4 Mb en technologie 180 nm possédant une taille de cellule comprise entre 5 et 8 F^2 , des vitesses d'amorphisation et de cristallisation de 8 ns et 85 ns respectivement, une tension de fonctionnement inférieure à 0.8 V et une endurance supérieure à 10^{12} cycles [62, 63].
- 2005 : *STMicroelectronics* présente un prototype de 4 Mb en technologie 180 nm [64], ayant une taille de cellule de 40 F^2 , une endurance supérieure à 10^7 cycles, une vitesse de fonctionnement de 150 ns, un courant d'amorphisation de 600 μA et disposant d'un sélecteur MOSFET permettant de diminuer les coûts de production en réduisant le nombre de masques de photolithographie nécessaire par rapport à la fabrication de transistors à jonction bipolaire.
- 2007 : *Samsung Electronics* présente un prototype de 512 Mb en technologie 90 nm [65], disposant d'une taille de cellule comprise entre 5 et 8 F^2 , d'une endurance supérieure à 10^5 cycles, d'une température de rétention des données pour une durée de vie de 10 ans estimée à 85°C et d'un débit en écriture de 4,64 $\text{Mb}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce prototype possède

- également un sélecteur diode qui permet de diminuer les dimensions par rapport à un sélecteur transistor mais aussi de réduire les effets parasites entre transistors voisins.
- 2008 : *STMicroelectronics* présente un prototype de 128 Mb en technologie 90 nm [66] ayant une taille de cellule de 12 F^2 , un débit en écriture de 1 Mb.s^{-1} , un courant d'amorphisation de $300 \mu\text{A}$, une endurance supérieure à 10^5 cycles et une température de rétention estimée à 85°C pour une durée de vie de 10 ans. La capacité du prototype peut être doublée en codant deux bits par cellule grâce à un algorithme particulier et un stockage multi-niveaux peut être obtenu.
 - 2009 : *Numonyx* présente un prototype d'1 Gb en technologie 45 nm [67] possédant une taille de cellule de $5,5 \text{ F}^2$, un courant d'amorphisation de $200 \mu\text{A}$, une endurance de 10^8 cycles, un débit en écriture de 10 Mb.s^{-1} et une estimation de la rétention des données à 85°C pour une durée de vie de 10 ans.

Numonyx a également mis en production une mémoire PCRAM de 128 Mb depuis 2008 dont la commercialisation est limitée au secteur des applications embarquées sur cartes. *Samsung* a commencé à produire des puces de 512 Mb en septembre 2009 pour le marché de la téléphonie mobile. Les mémoires PCRAM sont donc extrêmement prometteuses pour remplacer les mémoires Flash et pour devenir la technologie majeure des mémoires futures.

1.2.2 Fonctionnement d'une cellule PCRAM

Dans une cellule PCRAM, le matériau à changement de phase est intégré dans une structure résistive entre deux électrodes métalliques. Lors de l'application d'un courant entre celles-ci, l'effet Joule généré provoque la transition de phase du matériau. Pour éviter l'utilisation de densité de courant trop élevées, seul un volume restreint situé au-dessus de l'électrode inférieure est affecté par les changements de phase. En effet, un élément chauffant appelé « heater », généralement du tungstène ou un alliage de titane, est placé entre le matériau actif et l'électrode inférieure afin de limiter l'échauffement à une certaine zone et donc d'améliorer l'efficacité du chauffage par effet Joule. L'isolant, généralement du SiO_2 , placé de part et d'autre du « heater » est choisi de façon à avoir la résistance thermique la plus élevée possible pour empêcher toute dissipation thermique par les bords du « heater ». L'échauffement se fera alors presque en intégralité à l'interface matériau actif / « heater ».

1.2.2.1 Etape d'écriture

Pour effectuer l'étape d'écriture, il faut cristalliser le volume programmable du matériau à changement de phase. Pour cela, une impulsion électrique relativement longue (de l'ordre de la centaine de nanoseconde) et d'intensité relativement faible, suffisante cependant pour provoquer une première transition électronique, est appliquée. Cette transition

électronique permet de créer une phase appelée « amorphe conducteur » qui va permettre le passage du courant et entraîner l'échauffement par effet Joule. La transition de phase a alors lieu lorsque la température au sein du matériau est supérieure à la température de cristallisation. La figure 1.12 présente l'étape d'écriture dans une cellule mémoire PCRAM.

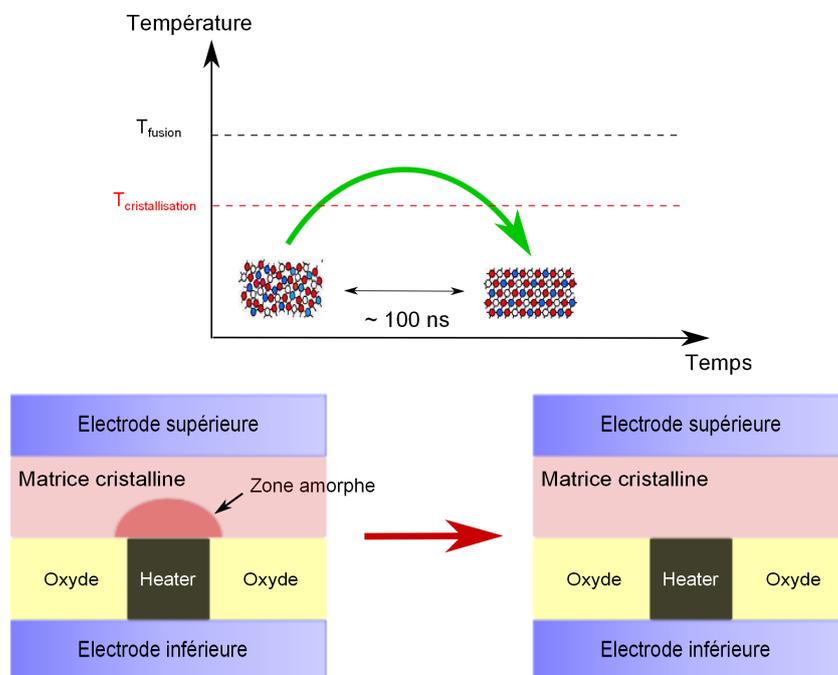


FIGURE 1.12: Etape d'écriture d'une cellule PCRAM (cristallisation). Le volume programmable est chauffé au-delà de sa température de cristallisation grâce au « heater ».

Le processus de cristallisation présenté sur la figure 1.12 qui consiste à passer de la phase amorphe à la phase cristalline par le biais d'une élévation de température au sein du matériau à changement de phase grâce à une température comprise entre la température de cristallisation et la température de fusion n'est pas le seul mécanisme possible. Le passage par la phase liquide peut lui aussi être considéré et la cristallisation obtenue de la manière suivante : amorphe \rightarrow liquide \rightarrow cristal. Pour obtenir cette transition, il faut que la vitesse de refroidissement à la fin de l'impulsion électrique soit suffisamment lente, sinon l'apparition de la phase amorphe a lieu. Le diagramme Température-Temps-Transformation (TTT) représenté figure 1.13 permet d'illustrer ce phénomène (voie 2).

Ce second mécanisme de cristallisation est plus à même d'être provoqué lorsque l'énergie apportée au matériau actif durant l'impulsion électrique est mal contrôlée. En effet lorsque la température de cristallisation et la température de fusion sont proches, le système peut facilement être porté dans sa phase liquide lors d'une impulsion de cris-

tallisation. Or, la température de cristallisation augmente avec la vitesse de montée en température depuis la phase amorphe [68].

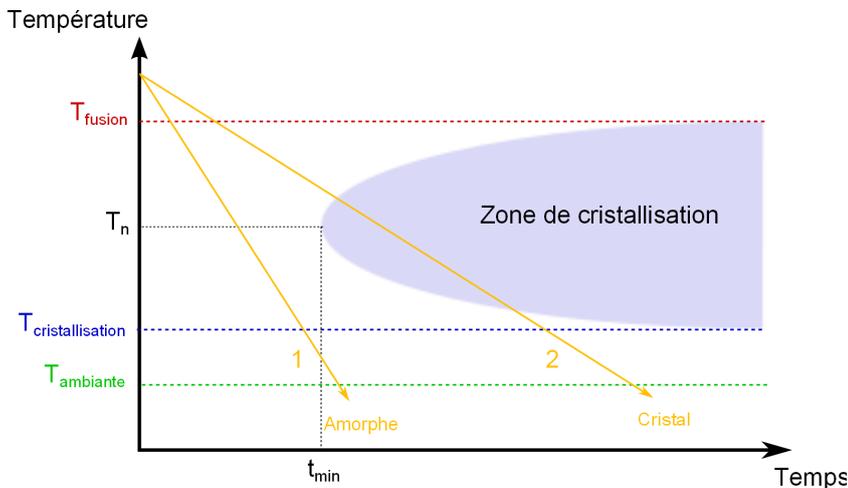


FIGURE 1.13: Diagramme Température-Temps-Transformation d'un matériau à changement de phase initialement à l'état liquide.

Les mesures des températures de cristallisation, que ce soit par changement de résistivité ou de réflectivité optique, sont effectuées pour des rampes de température de l'ordre de la dizaine de $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, c'est-à-dire très faibles, en condition quasi-statique, par rapport à l'échauffement obtenu dans des dispositifs intégrés de l'ordre de la centaine de $^{\circ}\text{C}\cdot\text{ns}^{-1}$. C'est pourquoi les températures de cristallisation réelles des matériaux intégrés dans les dispositifs seront plus élevées. La fenêtre entre la température de cristallisation et la température de fusion sera donc réduite et la cristallisation directe (sans passer par la phase liquide) plus difficile à maîtriser.

La phase cristalline est thermodynamiquement plus stable que la phase amorphe mais le processus de cristallisation est quand même environ dix fois plus lent que le processus d'amorphisation. Sachant que l'étape de lecture s'effectue dans un temps très court (1.2.2.3), la cristallisation régit la vitesse de programmation du dispositif ainsi que la vitesse de fonctionnement globale.

Il est important de pouvoir appréhender les mécanismes de transition électronique ayant lieu avant la cristallisation. Comme il a été dit précédemment, l'étape d'écriture fait intervenir deux mécanismes de transition : un mécanisme de transition induit par effet électronique puis un mécanisme de transition de phase (amorphe \rightarrow cristal). Le premier mécanisme est présent dans certains semi-conducteurs amorphes qui passent d'un état faiblement conducteur OFF vers un état conducteur ON lorsque le champ électrique qui leur est appliqué dépasse une valeur critique E_{th} (de l'ordre de $10^5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$). Plusieurs matériaux présentent donc cette propriété, notamment les verres à base de bore, certains

oxydes amorphes ou encore les alliages de tellures et arséniures avec des éléments des colonnes III, IV et VI du tableau périodique de Mendeleïev [43, 69].

La transition électronique peut être observée pour les matériaux à changements de phase sur la caractéristique courant-tension représentée sur la figure 1.14. Lorsque l'état initial est l'état amorphe résistif, appelé amorphe OFF, le courant ne varie pas en fonction de la tension appliquée jusqu'à une valeur critique V_{th} (*threshold voltage* ou tension seuil). Cette valeur dépend du matériau caractérisé. Celui-ci bascule alors dans un état amorphe conducteur, appelé amorphe ON, pour lequel le courant augmente très brusquement. Si le dispositif de mesure est suffisamment performant, il est possible de visualiser une résistance effective négative, correspondant à une légère chute de tension lors du pic brusque de courant [70]. La transition électronique possède un aspect volatil : si la tension est diminuée après le passage à la valeur V_{th} , le matériau retourne de l'état amorphe conducteur à l'état amorphe résistif. Au contraire, lorsque la tension continue d'augmenter, l'échauffement par effet Joule au sein du matériau provoque la cristallisation.

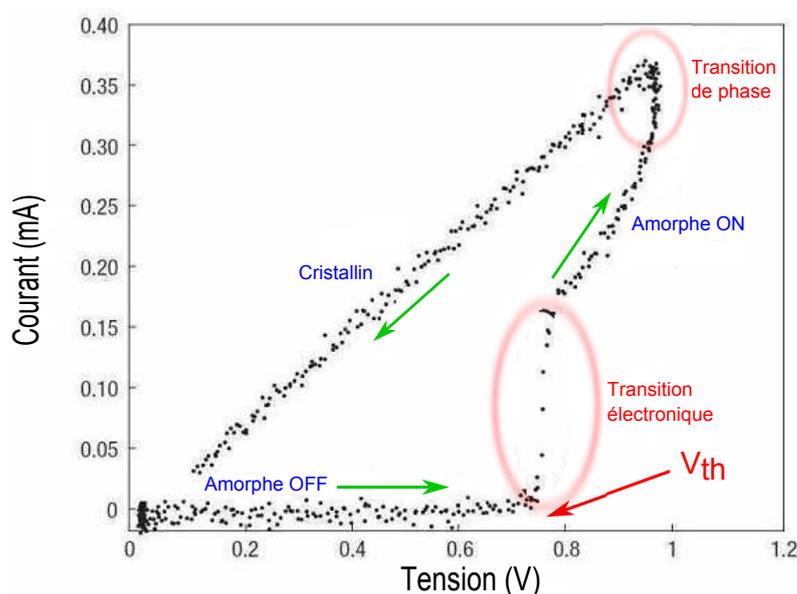


FIGURE 1.14: Courbe caractéristique courant-tension d'un matériau à changement de phase initialement en état amorphe résistif. La transition électronique se produit à partir d'une valeur seuil V_{th} . La résistance chute brusquement et le courant augmente fortement. La cristallisation se produit alors grâce à la dissipation de la chaleur produite par effet Joule.

Cette transition électronique est généralement expliquée par la formation de filaments conducteurs dans la matrice amorphe [71]. Un filament est par définition une distribution radiale non uniforme du courant sous l'effet d'un champ électrique uniforme au sein d'un matériau uniforme. La densité de courant varie donc grandement entre le centre du

filament où elle peut être de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du reste du matériau [72]. Une étude cristallographique réalisée sur le composé $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{X}_4$ [73] a démontrée que la zone cristalline provenant de l'amorphe conducteur est composée d'une zone centrale, région la plus chaude, comportant de gros cristallites riche en Te ainsi que de régions plus froides, des dendrites périphériques, également riches en Te mais avec des espaces inter-dendritiques riches en Ge. Les atomes de tellure dirigent donc la transition amorphe résistif \rightarrow amorphe conducteur grâce à leurs configurations structurale et électronique. Cependant de nombreux débats ont lieu pour savoir si la nature de ces filaments est d'origine thermique ou électronique [74, 75, 76, 77].

1.2.2.2 Etape d'effacement

L'étape d'effacement, dans une mémoire PCRAM, consiste en une étape d'amorphisation du matériau, c'est-à-dire au passage de la phase cristalline à la phase amorphe. Pour cela, une forte impulsion électrique est appliquée entre les électrodes (plusieurs centaines de microampères) pendant un temps très court (de l'ordre de la dizaine de nanosecondes) afin de générer un échauffement du matériau par effet Joule suffisamment élevé pour dépasser la température de fusion (environ 615°C pour $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$). La transition de phase cristal \rightarrow liquide se produit et, lors de la coupure de l'impulsion électrique, l'hyper-trempe provoquée permet de figer le matériau dans la structure désordonnée du liquide surfondu. L'impulsion électrique doit être parfaitement contrôlée pour ne pas provoquer un trop fort échauffement de la cellule PCRAM. L'étape d'effacement est représentée sur la figure 1.15.

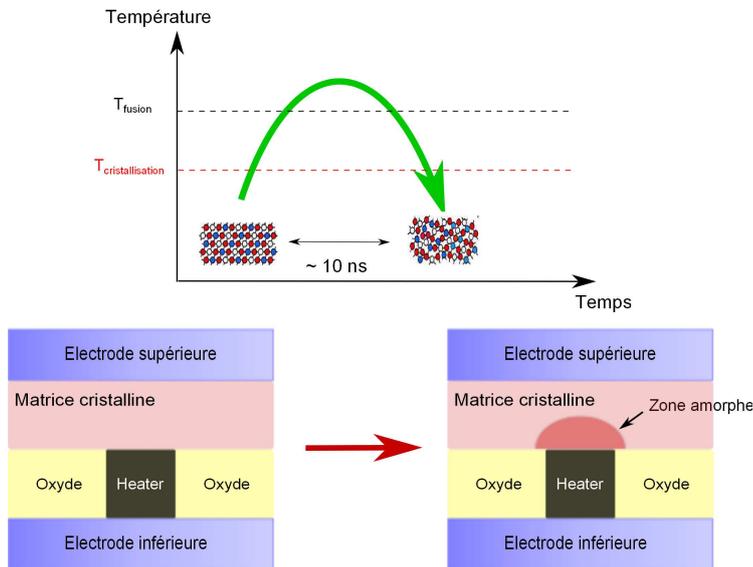


FIGURE 1.15: Etape d'effacement d'une cellule PCRAM. La phase cristalline est suffisamment chauffée par effet Joule pour passer à la phase liquide. La phase amorphe est obtenue par hypertrempe de la phase liquide.

La trempe thermique à la coupure de l'impulsion électrique est une étape cruciale. En effet, si celle-ci est suffisamment rapide, le liquide surfondu est bien figé en phase amorphe (voie 1 du diagramme TTT, figure 1.13). Au contraire, si la trempe thermique est trop lente, la voie 2 du diagramme TTT est suivie. Le liquide surfondu revient à un état cristallin et l'étape d'effacement n'est pas réalisée. Il y a donc existence d'une vitesse critique de refroidissement en-dessous laquelle le processus d'amorphisation (et donc d'effacement) n'a pas lieu. L'équation (1.1) donne l'expression de cette vitesse critique V_c :

$$V_c = \frac{T_f - T_n}{t_{min}} \quad (1.1)$$

où T_f est la température de fusion, T_n la température du nez de la zone de cristallisation et t_{min} le temps correspondant à ce même nez.

1.2.2.3 Etape de lecture

Pour réaliser l'étape de lecture, une impulsion de faible tension, inférieure à la tension seuil de basculement électronique, est appliquée pendant un temps quelconque, très court. En effet, il s'agit uniquement de lire la résistance de la cellule mémoire. Si celle-ci est faible, le point est cristallisé et l'information encodée est à l'état logique 0. Au contraire si la résistance est élevée, alors le point est amorphe et l'information encodée est à l'état logique 1. Plus le contraste de résistivité électrique entre la phase amorphe et la phase cristalline est grand (deux à trois ordres de grandeur), plus la lecture est facile. Cette facilité de lecture des cellules mémoires PCRAM est très intéressante, notamment comparée au contraste de 40% au mieux obtenu avec les mémoires magnétiques MRAM, et permet d'envisager du codage multi-bits sur un seul point mémoire.

1.2.2.4 Distinction entre les différents mécanismes de transition de phase

Une des principales caractéristiques des mémoires PCRAM est de disposer d'un matériau à changement de phase possédant d'une part une phase amorphe stable aux températures de fonctionnement du domaine d'application visé de manière à assurer un temps d'archivage des données élevé, et d'autre part une phase amorphe instable à la température de cristallisation pour avoir une vitesse de cristallisation la plus grande possible. Pour disposer d'une cellule mémoire efficace, il faut donc optimiser ces deux propriétés antagonistes, et donc comprendre les mécanismes de transition entre les phases amorphe et cristalline.

Généralement, la cinétique de transformation de phase est définie par une approche de type Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [78, 79, 80, 81] qui se base sur deux grandeurs caractéristiques du matériau étudié : sa température de cristallisation T_c , définie comme étant

la température pour laquelle le matériau cristallise en une seconde pour une rampe de température donnée, et son énergie d'activation E_a , correspondant à la barrière énergétique séparant la phase amorphe de la phase cristalline. Lorsque l'énergie d'activation est élevée, cela signifie que la transformation sera rapide à haute température. D'une manière générale, plus les valeurs de T_c et E_a sont élevées, plus la phase amorphe est thermiquement stable.

Cependant, le mécanisme de transformation de phase est plus complexe qu'il n'apparaît de prime abord. En effet, le mécanisme de cristallisation comporte deux processus, la nucléation et la croissance des grains cristallins qui sont explicités en **Annexe 1** (cf. p.257). Ces deux mécanismes ont été observés sur différents matériaux à changement de phase. Une étude réalisée sur les matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et AgInSbTe [82] a consisté à analyser le comportement en cristallisation d'une phase amorphe entourée d'une phase cristalline par impulsion laser. Il apparaît que, lorsque le matériau étudié est l' AgInSbTe , le temps de cristallisation d'une marque amorphe augmente avec son diamètre. La cristallisation de la phase amorphe est alors dictée par la croissance cristalline depuis ses frontières avec la phase cristalline environnante (par les bords de la marque amorphe, figure 1.16a). Au contraire, le temps cristallisation d'une marque amorphe est indépendant de son diamètre pour le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. La cristallisation de la phase amorphe se fait donc par nucléation puis croissance des grains depuis l'intérieur de celle-ci, comme représenté sur la figure 1.16b. Même si l'origine de cette différence comportementale n'est pas formellement explicitée, les matériaux à changement de phase sont classés en deux catégories, selon que leur cristallisation est dominée par la nucléation ou par la croissance [83, 84]. Cette distinction comportementale est primordiale dans le choix du matériau puisqu'elle peut influencer la vitesse de fonctionnement d'une cellule mémoire PCRAM en fonction de sa taille.

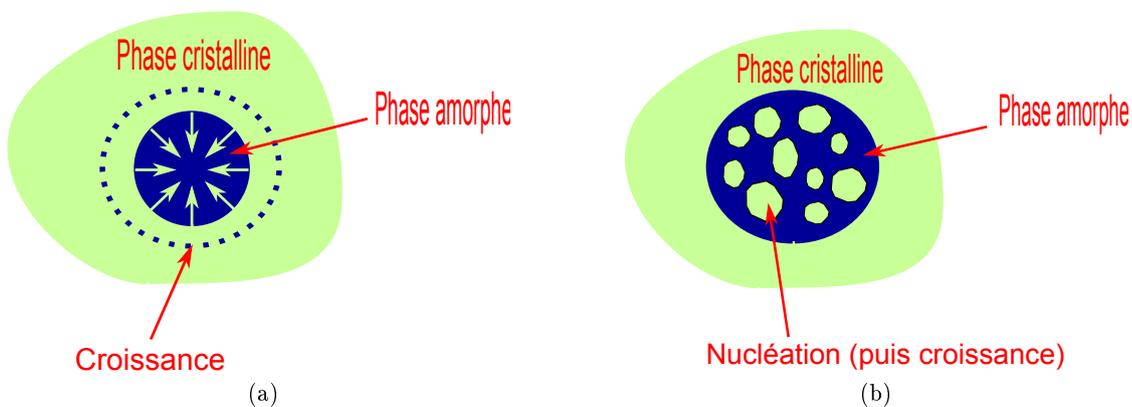


FIGURE 1.16: Schéma représentant les deux modes de cristallisation d'une phase amorphe dans une matrice cristalline. (a) Le processus de cristallisation s'effectue à partir des bords de la marque amorphe. (b) Le processus de cristallisation comprend la nucléation puis la croissance des grains au sein de la marque amorphe.

1.2.2.5 Choix du matériaux

Nous avons pu voir précédemment qu'un matériau à changement de phase doit répondre à plusieurs critères afin de satisfaire les spécifications requises pour les mémoires PCRAM. Il doit notamment posséder une vitesse de cristallisation en adéquation avec les vitesses de fonctionnement souhaitées des dispositifs finaux, c'est-à-dire rapide (quelques dizaines de nanosecondes) mais pas excessive de manière à ne pas entraver le phénomène de trempe thermique. En effet si la vitesse de cristallisation est trop rapide, le liquide surfondu repasserait à l'état cristallin au lieu d'être figé dans son état amorphe. La température de fusion du matériau à changement de phase doit être relativement faible afin de diminuer le courant d'amorphisation mais en contrepartie le matériau doit être capable de rester à l'état amorphe aux températures de fonctionnement, qui sont spécifiquement de 90°C pour des applications embarquées et 150°C pour le domaine automobile. La température de cristallisation devant être largement supérieure à la température de fonctionnement, les intensités de courant nécessaires aux étapes d'écriture et d'effacement sont plus proches et la fenêtre de programmation réduite. Une grande cyclabilité est également nécessaire pour toutes les applications visées, nécessitant donc un matériau stable chimiquement, ne s'altérant pas et ne réagissant pas avec les matériaux environnants tout au long des cycles d'écriture / effacement.

De plus la phase cristalline doit posséder une résistance assez grande pour limiter le courant d'amorphisation mais suffisamment faible pour maintenir un contraste de résistivité convenable entre les deux états, typiquement supérieur à un facteur 10^2 . Peu de matériaux présentant une transition de phase réversible possèdent également de grandes différences de propriétés optiques et/ou électriques entre leurs différents états. L'origine de ces disparités est au cœur de nombreux débats même si la notion de différence à l'ordre local, par le changement du nombre de coordination, entre les phases amorphe et cristalline a été découvert depuis beaucoup d'années [85]. Des études réalisées sur les fonctions de distribution radiale de GeTe à l'état amorphe ont démontré un changement du nombre de coordination passant de quatre, structure tétraédrique, pour l'amorphe à six, structure octaédrique, pour le cristal [86]. Plus récemment, un modèle a été proposé pour expliquer le phénomène de transition réversible de la phase cristalline à la phase amorphe dans $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et plus généralement dans les matériaux à changement de phase, appelé modèle « umbrella flip » (retournement de parapluie) [87]. Celui-ci modélise le déplacement d'un atome de Ge, placé initialement au centre d'une maille cubique faces centrées (FCC) et donc lié à six voisins, caractéristique de la phase cristalline, dans un site tétraédrique, possédant donc quatre voisins, caractéristique de la phase amorphe (figure 1.17). Ce déplacement est aisément réversible car d'une part les structures globales des phases amorphe et cristalline sont les mêmes, notamment les liaisons covalentes entre les atomes de Te sont conservées, et d'autre part la phase amorphe possède un ordre local à courte distance. La rupture des liaisons faibles a lieu essentiellement par excitation électronique.

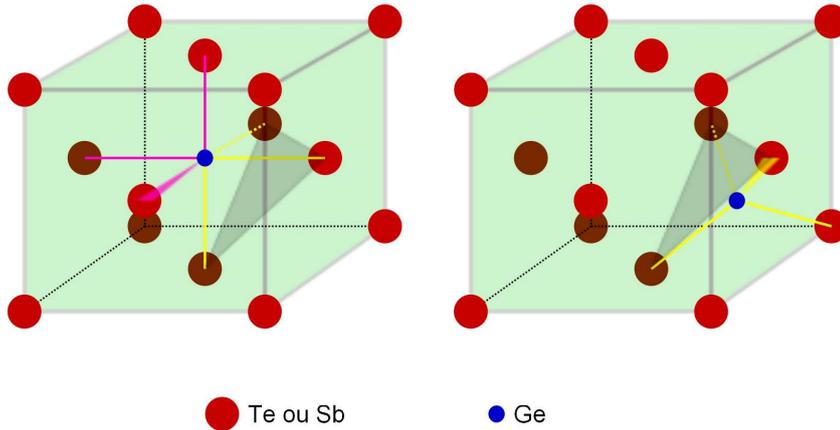
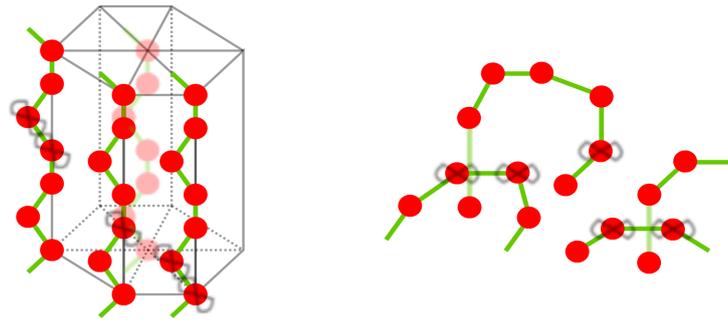


FIGURE 1.17: Représentation cristallographique locale du GST autour d'un atome de Ge à l'état cristallin (gauche) et à l'état amorphe (droite). Les liaisons jaunes sont covalentes et les liaisons roses sont des liaisons faibles. Le triangle grisé représente le plan « miroir » du passage du Ge du site octaédrique au site tétraédrique. Les liaisons covalentes sont conservées d'un état à l'autre.

Le modèle réalisé par Kolobov et al. en 2004 ne permet pas de comprendre les phénomènes de contraste optique et électrique. Le modèle de liaisons résonantes développé en 1973 [88] pour les matériaux appartenant aux colonnes IV et VI du tableau périodique a été repris récemment pour expliquer ces contrastes [89, 90]. Un exemple concernant le Sélénium (Se) en phase trigonale et en phase monoclinique décrit parfaitement ce modèle. En effet, ces deux phases possèdent de fortes disparités en termes de propriétés optiques, qui s'expliquent par la différence de configuration des orbitales p . La figure 1.18 présente ces différences. En phase trigonale, les orbitales p sont parallèles alors qu'en phase monoclinique elles sont désordonnées. Dans le premier cas, un phénomène de résonance électronique peut se produire lors d'une excitation électronique. Les valeurs des constantes diélectriques optiques ε du matériau GeTe en phase amorphe et cristalline observées par ellipsométrie spectroscopique et calculées en se basant sur le modèle de liaisons résonantes sont similaires [90]. L'origine du contraste optique proviendrait donc de la disparition de l'ordre angulaire du second voisin dans la phase cristalline comme le montre la figure 1.19.

Le choix du matériau se révèle donc difficile pour la réalisation des mémoires PCRAM car celui-ci doit répondre à beaucoup de critères contraignant. Par ailleurs, il doit être réalisé en utilisant des techniques compatibles avec la technologie CMOS.



Sélénium en phase trigonale

Sélénium en phase monoclinique

FIGURE 1.18: Réseau local du sélénium en phase trigonale (à gauche) et en phase monoclinique (à droite). Les orbitales p sont alignées dans le cas du sélénium en phase trigonale.

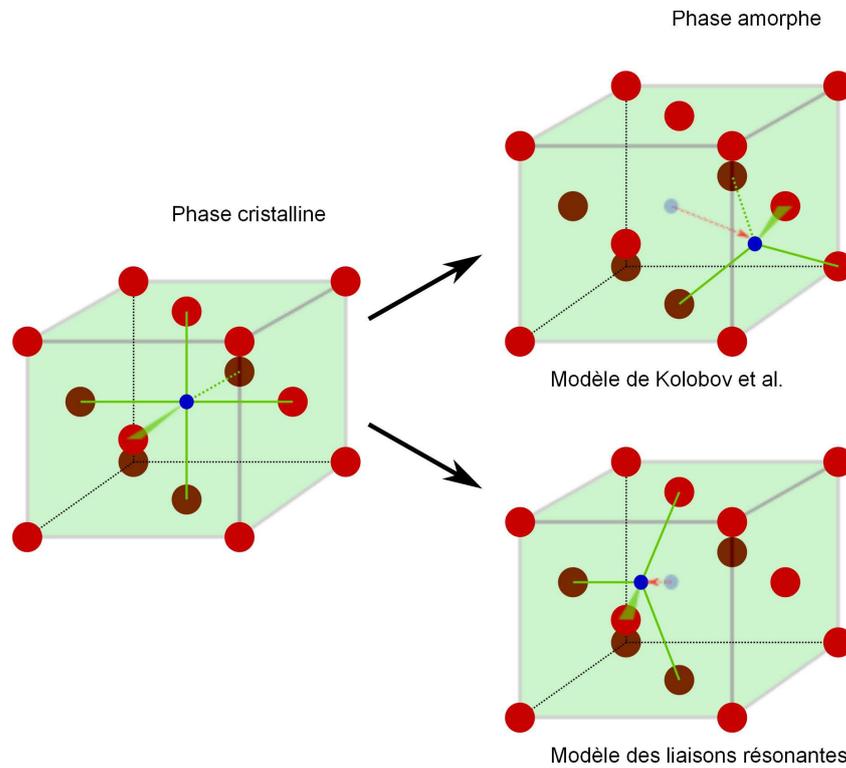


FIGURE 1.19: Disparition de l'ordre angulaire du second voisin lors d'une transition d'une structure locale de coordination 6 (état cristallin) à une structure locale de coordination 4 (état amorphe) selon deux modèles différents [87, 90].

1.2.3 Limitations technologiques des mémoires PCRAM

Au travers de l'état de l'art sur les technologies des mémoires futures se distinguant par leurs propriétés intéressantes, il a été vu que les mémoires PCRAM disposent de plusieurs avantages. En effet, ces cellules mémoires possèdent un très bon contraste électrique entre les états amorphe et cristallin, une grande endurance ($> 10^8$ cycles), un temps de rétention des données de dix ans pour des températures notablement élevées (85°C), des vitesses de fonctionnement élevées (de l'ordre de la centaine de nanosecondes). De plus, il est possible de coder l'information en multi-bits par point mémoire, leur miniaturisation a été prouvée jusqu'au nœud technologique 22 nm et leur fabrication est assez aisée, conduisant à un coût largement inférieur à celui des mémoires Flash. Grâce à ces propriétés très prometteuses, les mémoires PCRAM sont considérées comme une technologie complémentaire à celles existantes par différents industriels. Les applications potentielles des mémoires PCRAM vues par la firme *Numonyx* sont [91] :

- Application dans le domaine des communications sans fils. La non-volatilité des mémoires PCRAM permet d'envisager le stockage des fichiers et des codes d'exécutions afin de réduire la charge d'information à traiter par les mémoires DRAM, majoritaires dans ce type d'applications.
- Applications dans le domaine des ordinateurs, appelées « stand-alone ». La grande cyclabilité ainsi que la non-volatilité des PCRAM permet d'envisager de réduire la charge d'information à traiter par les DRAM ainsi que de diminuer la consommation électrique (le rafraîchissement des DRAM consomme beaucoup d'énergie).
- Application dans le domaine de stockage de masse en complément de la technologie Flash NAND. La non-volatilité des mémoires à changement de phase permet d'envisager, là-aussi, la réduction de la consommation électrique.
- Applications embarquées. Les mémoires PCRAM pourraient en partie remplacer les mémoires Flash et en totalité les mémoires DRAM comme mémoire cache du micro-contrôleur.

Cependant, les mémoires PCRAM possèdent aussi des inconvénients majeurs. Parmi ceux-ci, la taille du sélecteur accompagnant la cellule PCRAM, qu'il soit diode, transistor à jonction bipolaire ou MOSFET, est un frein à la miniaturisation car celle-ci est de $5,5 F^2$ au minimum. Un autre inconvénient majeur concerne l'intensité des courants d'effacement, trop élevée, de l'ordre de plusieurs centaines de μA , comparativement à celle des mémoires Flash qui est de l'ordre de 1 nA. Les sélecteurs doivent donc être de haute qualité pour faire passer des courants élevés ce qui augmente le coût d'une cellule PCRAM.

D'autres problèmes sont liés à la stabilité chimique des matériaux à changement de phases. En effet, ceux-ci, constitués de plusieurs éléments chimiques, sont cyclés plusieurs millions de fois entre leurs différents états et donc à haute température (entre 600°C et 750°C) et ne doivent pas réagir avec les autres matériaux composant la cellule PCRAM,

en particulier les électrodes. Une étude réalisée sur le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [44] a montré que 10^3 cycles sont suffisants pour séparer les éléments Ge et Sb au niveau de l'électrode inférieure, modifiant donc la température de cristallisation du matériau [92] et affectant ainsi les caractéristiques de la cellule mémoire.

Un autre problème des cellules PCRAM est la rétention des données. En effet ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet e-PCRAM (pour *embedded*-PCRAM). Ce projet vise à réaliser des mémoires PCRAM travaillant dans des domaines où les températures sont plus élevées que celles des applications destinées au tout public (appelées « *consumers* »), notamment le domaine du secteur automobile où la température aux environs du moteur avoisine les 150°C . Les spécifications dans ce domaine sont donc de disposer d'un temps de rétention des données de dix ans à 150°C . Or cette température est notamment la température de cristallisation du matériau standard $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [93] pour lequel le temps de rétention des données est estimé à 10 ans à 85°C . Ce matériau ne peut donc pas répondre aux spécifications du projet e-PCRAM.

Enfin, les mécanismes de changement de phases sont peu connus lorsque les dimensions du matériau sont réduites. Seules quelques études ont été réalisées à ce sujet [94, 95, 96] montrant que la cristallisation peut être différente au niveau macroscopique et dans les films minces.

Pour réaliser des mémoires PCRAM, notamment embarquées, il faut donc solutionner plusieurs problèmes :

- L'intensité trop élevée des courants d'effacement.
- Le temps de rétention des données trop faible pour des applications à hautes températures.
- La compréhension des mécanismes de changements de phase, notamment à des tailles réduites.

Une partie du travail de thèse s'est portée sur ces problèmes et plus particulièrement sur l'augmentation du temps de rétention des données ainsi que sur la compréhension des mécanismes d'amorphisation et de cristallisation.

1.3 Quelles sont les clefs pour répondre aux problématiques des mémoires PCRAM ?

Il a été vu précédemment que les plus grandes contraintes concernant les mémoires PCRAM sont une consommation électrique trop importante liée à l'intensité des courants d'effacement, un temps d'archivage réduit à haute température et une connaissance réduite par rapport aux mécanismes à changement de phases aux dimensions critiques. Diverses solutions envisagées pour répondre à ces problèmes sont présentées dans cette section.

1.3.1 Réduction de la dépense énergétique

L'intensité du courant d'effacement, ou courant d'amorphisation, est actuellement un frein majeur à l'avènement des mémoires PCRAM à cause de son importance. Les cellules mémoires PCRAM les plus performantes à l'heure actuelle utilisent des courants d'effacement de l'ordre de 200 μA [47, 67]. La première solution envisagée est donc de disposer d'un matériau possédant une température de fusion plus faible. Or, ce même matériau doit également présenter une phase amorphe stable à haute température, de manière à posséder un temps de rétention des données élevé. La différence entre les températures de cristallisation et de fusion serait très réduite, autrement dit la marge de lecture, augmentant ainsi les difficultés de programmation de la cellule.

La seconde solution est donc de diminuer le volume programmable et d'améliorer le chauffage par effet Joule. Une précédente étude a permis de voir que le courant d'effacement est fortement corrélé avec la surface de contact entre l'électrode inférieure et le matériau à changement de phase. Cet effet est exacerbé pour une cellule mémoire possédant une structure de type confiné [97]. La figure 1.20 représente l'évolution du courant d'amorphisation (RESET) en fonction de la surface de contact entre l'élément « heater » et le matériau à changement de phase. Deux courbes sont tracées représentant chacune un type de structure, d'un côté une structure planaire de type « champignon » et de l'autre une structure confinée où l'élément « heater » est remplacé par du matériau à changement de phase, permettant ainsi le confinement des lignes de champ électrique et l'amélioration du chauffage par effet Joule. La diminution de la surface de contact permet dans les deux cas de réduire le courant d'amorphisation nécessaire mais celui-ci est plus faible dans le cas d'une structure confinée, 0.5 mA contre 0.8 mA pour la structure « champignon » pour un diamètre de contact de 50 nm.

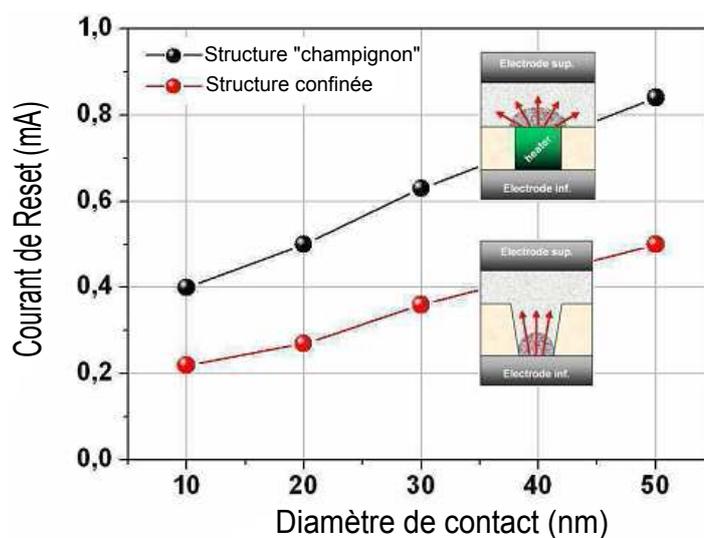


FIGURE 1.20: Evolution du courant d'amorphisation en fonction du diamètre de contact entre l'élément chauffant et le matériau à changement de phase pour deux types de structures, « champignon » et confinée.

La diminution de courant d'amorphisation est donc un problème technologique plutôt qu'un problème matériau. Plusieurs types d'architectures ont été proposés au cours des années de recherches et sont représentés sur la figure 1.21. Les données caractéristiques de ces structures, taille du nœud technologique, valeur du courant d'amorphisation ainsi que la surface de contact entre l'électrode inférieure et le matériau à changement de phase, sont référencées dans le tableau 1.2.

Après analyses de ces données, il ressort que les courants d'amorphisation les plus faibles obtenus sont issus des structures confinées [46, 47, 49, 98, 99]. Pour pouvoir réaliser de telles structures, il faut soit lithographier puis graver finement le matériau à changement de phase, auquel cas il s'agit d'une structure de type MESA, soit déposer directement le matériau à changement de phase dans des petits motifs, auquel cas il s'agit d'une structure de type Damascène. Cette dernière méthode représente un grand défi technologique car il faut maîtriser le dépôt pour que celui-ci soit conforme, c'est-à-dire que l'épaisseur du matériau soit la même au fond des trous ou sur les flans). Plusieurs équipes de recherche s'attachent à réussir ce défi en utilisant des techniques de dépôt physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition*), dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*) ou encore dépôt par couche atomique (*Atomic Layer Deposition*).

La plupart des matériaux à changement de phase étudiés jusqu'à présent sont déposés à l'état amorphe par PVD car la pulvérisation cathodique à partir de plusieurs cibles est une méthode aisée pour caractériser diverses compositions. Cependant, dès que le substrat de dépôt n'est pas plan, le recouvrement de la PVD n'est pas optimal et ne

1.3 Quelles sont les clefs pour répondre aux problématiques des mémoires PCRAM ?

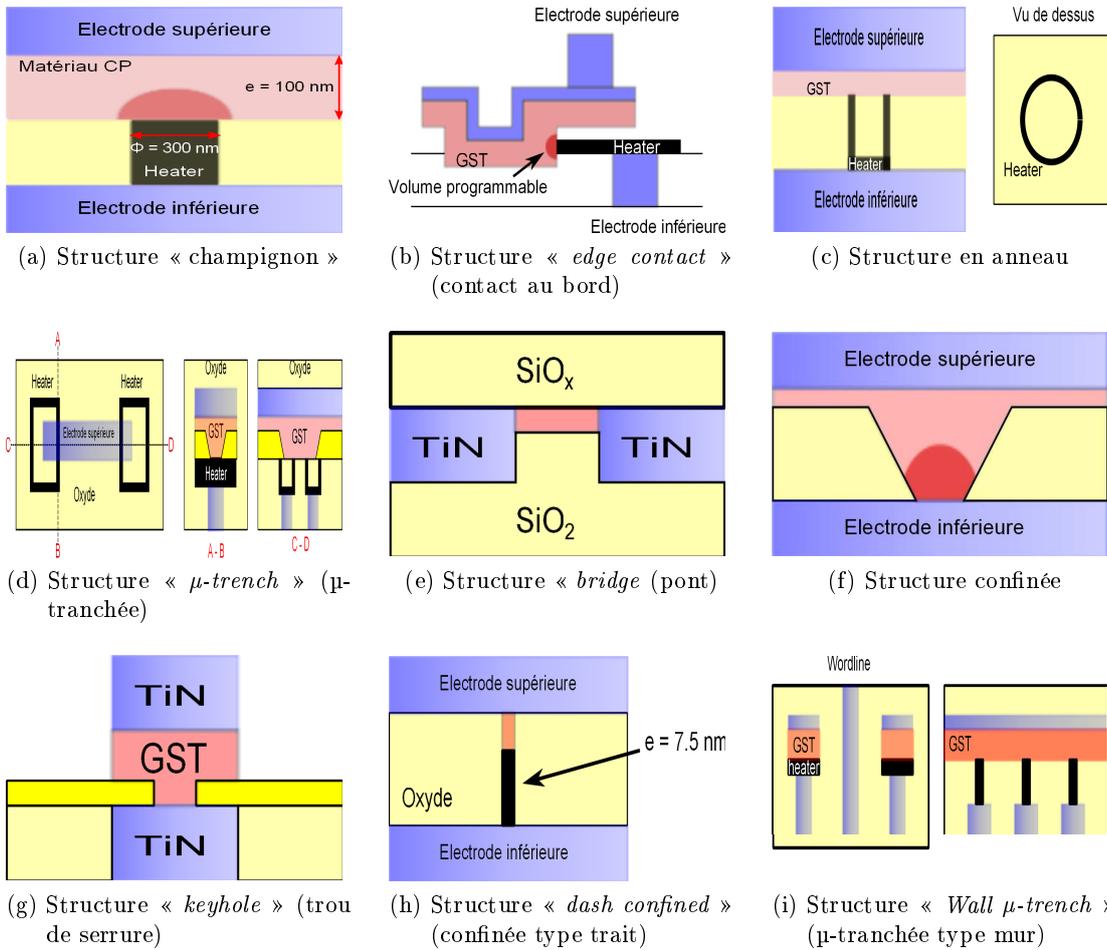


FIGURE 1.21: Différentes structure étudiées dans l'état de l'art afin de diminuer le courant d'amorphisation.

TABLE 1.2: Données caractéristiques des différentes structures observées dans la littérature.

Structure	Référence	Aire de contact (nm ²)	Noeud technologique (nm)	I reset (μA)
Champignon	[45] (<i>STMicroelectronics, Ovonyx</i>)	3000	-	1000
<i>Edge contact</i>	[100] (<i>Samsung Electronics</i>)	4000	240	200
Anneau	[101] (<i>Samsung Electronics</i>)	1300	90	600
<i>Bridge</i>	[46] (<i>IBM</i>)	60	-	90
<i>μ-trench</i>	[102] (<i>STMicroelectronics, Intel</i>)	400	90	400
confinée	[99] (<i>Samsung Electronics</i>)	2000	45	260
<i>Keyhole</i>	[98] (<i>IBM</i>)	1300	180	250
<i>Dash confined</i>	[47, 49] (<i>Samsung Electronics</i>)	490	< 20	< 160 ; < 80
<i>Wall μ-trench</i>	[67] (<i>Numonyx</i>)	-	45	200

permet donc pas le remplissage de trous possédant des facteurs de forme importants (Le facteur de forme est déterminé par le rapport entre la profondeur d'un trou ou d'une ligne avec son diamètre ou sa largeur) [103]. Par contre, une équipe de recherche a tout de même développé une méthode de dépôt par PVD du Ge₂Sb₂Te₅ en réalisant des phases de dépôt suivies de phases de gravure in-situ de façon successive [97]. Cette méthode a permis de remplir des trous ayant un diamètre d'environ 50 nm avec un facteur de forme supérieur à 2 :1.

Concernant le dépôt par couche atomique, plusieurs procédés ont été réalisés. Notamment, une équipe de recherche a mis au point un procédé ALD pour le matériau Ge₂Sb₂Te₅ avec une assistance plasma H₂ [65]. Les résultats obtenus sont excellents puisque le taux de recouvrement est de 90% pour des trous ayant un facteur de forme de 7 :1. Une autre équipe a développé un dépôt ALD du Ge₂Sb₂Te₅ à basse température (90°C) [104] et a obtenu des caractéristiques matériaux similaires à celle obtenues par PVD. Le principal défaut de l'ALD concerne les vitesses de croissances très faibles. Il s'agit donc d'une méthode dépôt non adaptée lorsque les épaisseurs sont de l'ordre des dizaines de nanomètres (il faut environ 600 cycles pour obtenir un film de Ge₂Sb₂Te₅ de 30 nm d'épaisseur). Pour la réalisation de PCRAM au niveau industriel, il faudra se tourner vers le dépôt chimique

en phase vapeur (CVD) qui présente des vitesses de croissances du même ordre de grandeur que celles obtenues par PVD. Plusieurs freins technologiques sont encore à résoudre, comme l'obtention de film à faible rugosité, le contrôle de la stœchiométrie, la réalisation de dépôts conformes ou encore l'obtention de temps de dépôt raisonnables.

L'élaboration de structure MESA est également difficile et sera vu au cours du chapitre 4.

1.3.2 Amélioration de la rétention des données à haute température

Il a été vu précédemment que le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est le matériau à changement de phase référence de part son utilisation dans le domaine des mémoires optiques et le nombre de recherches effectuées sur celui-ci. Malgré son utilisation dans le domaine du disque optique, il peut être noté que d'un point de vue application électronique, et donc PCRAM, ce matériau ne répond pas aux exigences industrielles. En effet, sa faible température de cristallisation ne lui permet pas d'être utilisé dans des applications hautes températures. De plus, au travers des études théoriques, il a été démontré que ce matériau ne possède pas les meilleures propriétés en termes de vitesse de cristallisation ou de contraste électrique. Dans le cadre du projet e-PCRAM, de nouveaux matériaux pouvant répondre à des exigences de fonctionnement à hautes températures sont recherchés. Pour cela, la stabilité de la phase amorphe doit être augmentée, c'est-à-dire posséder une température de cristallisation et une énergie d'activation plus élevées que celle du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Le matériau idéal doit pouvoir répondre aux exigences présentées figure 3.1.

Plusieurs études antérieures ont montré que le dopage des matériaux à changement de phase conduit en général à une augmentation de la stabilité thermique de la phase amorphe du matériau. Des études sur l'incorporation d'azote et d'oxygène [105] ou SiO_x [106] dans $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et de cuivre, d'indium ou d'aluminium dans GeSb et Sb_2Te [107, 108] reflètent cette amélioration de la stabilité. C'est pourquoi, dans le cadre du projet e-PCRAM, l'effet de l'incorporation de dopant dans le matériau GeTe , à la base plus stable thermiquement que le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, a été étudié.

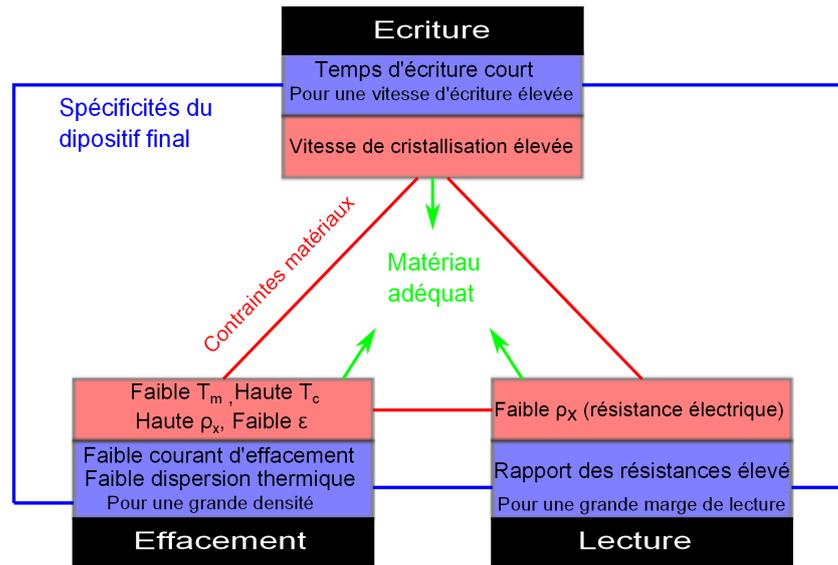


FIGURE 1.22: Schéma représentant les caractéristiques d'un matériau à changement de phase idéal pour application dans le domaine des mémoires électriques à changement de phase.

1.4 Conclusion

De nombreuses mémoires existent donc déjà sur le marché. De différents types, elles trouvent des applications dans différents domaines et peuvent être complémentaires. Alors que les vitesses de fonctionnement élevées des mémoires DRAM et SRAM leur permettent une utilisation dans le domaine des mémoires vives, caches ou tampons des ordinateurs, le caractère non-volatile des mémoires Flash leur permet de s'accaparer le domaine du stockage de données portables. Cette technologie majeure sur le marché est cependant en bout de course car ses limites physiques sont atteintes et deux solutions principales sont envisagées pour la remplacer : soit le développement de nouveaux concepts basés sur la technologie silicium standard, soit la réalisation de mémoires totalement différentes par l'utilisation de nouveaux matériaux actifs. Plusieurs technologies de mémoires émergentes ont été vues au cours de ce chapitre et se sont révélées plus performantes que les mémoires Flash. Dans la course à la mémoire remplaçante, voir à la mémoire universelle, c'est-à-dire combinant les avantages des mémoires Flash (non-volatilité) et des mémoires DRAM (vitesses de fonctionnement élevées), la mémoire électrique à changement de phase (PCRAM) présente des performances très prometteuses et est déjà viable industriellement. Cependant, les mémoires à changement de phase ont deux inconvénients importants :

- Un temps de rétention faible pour des températures de fonctionnement élevées, dû à l'utilisation dans cette technologie de phases métastables. Par exemple, le matériau à changement de phase le plus utilisé, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, possède une température de cristallisation de l'ordre de 150°C et ne peut donc pas répondre à des applications nécessitant un temps d'archivage de 10 ans à cette même température de 150°C . Cet inconvénient nécessite donc la recherche de nouveaux matériaux possédant une phase amorphe plus stable thermiquement.
- Un courant trop élevé lors de l'étape d'amorphisation. En effet les courants les plus faibles observés sont de l'ordre de plusieurs centaines de micro-ampères. Ce problème peut être résolu par des améliorations technologiques car il a été démontré qu'un meilleur confinement thermique permet d'améliorer l'effet Joule et donc la quantité de courant à fournir. Pour réaliser de telles structures confinées, deux procédés majeurs sont envisagés, à savoir la réalisation de structure Mesa ou Damascène selon que le procédé consiste en une lithographie puis gravure de petits motifs ou au contraire du remplissage de petites cavités par une méthode de dépôt adaptée. Dans les deux cas, peu de démonstrations sont réalisées dans la littérature d'un procédé applicable aux lignes de production de la microélectronique.

Bibliographie

- [1] R. Bez, E. Camerlenghi, A. Modelli, and A. Visconti. Introduction to flash memory. *Proceedings of the IEEE*, 91(4) :489–502, 2003.
- [2] Geoffrey W. Burr, Matthew J. Breitwisch, Michele Franceschini, Davide Garetto, Kailash Gopalakrishnan, Bryan Jackson, Bulent Kurdi, Chung Lam, Luis A. Las-tras, Alvaro Padilla, Bipin Rajendran, Simone Raoux, and Rohit S. Shenoy. Phase change memory technology. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microe-lectronics and Nanometer Structures*, 28(2) :223, 2010.
- [3] T. Hagiwara, Y. Yatsuda, R. Kondo, S. Minami, T. Aoto, and Y. Itoh. A 16 kbit electrically erasable PROM using n-channel si-gate MNOS technology. *Solid-State Circuits, IEEE Journal of*, 15(3) :346–353, 1980.
- [4] W. Johnson, G. Perlegos, A. Renninger, G. Kuhn, and T. Ranganath. A 16Kb electrically erasable nonvolatile memory. In *Solid-State Circuits Conference. Digest of Technical Papers. 1980 IEEE International*, volume XXIII, pages 152–153, 1980.
- [5] F. Masuoka, M. Asano, H. Iwahashi, T. Komuro, and S. Tanaka. A new flash E2PROM cell using triple polysilicon technology. In *Electron Devices Meeting, 1984 International*, volume 30, pages 464–467, 1984.
- [6] ITRS 2009 report. <http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/Home2009.htm>.
- [7] S. Lai. Tunnel oxide and ETOXTM flash scaling limitation. In *Nonvolatile Memory Technology Conference, 1998. 1998 Proceedings. Seventh Biennial IEEE*, pages 6–7, 1998.
- [8] G. Molas, D. Deleruyelle, B. De Salvo, G. Ghibaudo, M. GelyGely, L. Perniola, D. Lafond, and S. Deleonibus. Degradation of floating-gate memory reliability by few electron phenomena. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 53(10) :2610–2619, 2006.
- [9] Kyung Min Kim, Byung Joon Choi, and Cheol Seong Hwang. Localized switching mechanism in resistive switching of atomic-layer-deposited TiO₂ thin films. *Applied Physics Letters*, 90(24) :242906, 2007.
- [10] W.J. Tsai, N.K. Zous, C.J. Liu, C.C. Liu, C.H. Chen, Tahui Wang, S. Pan, Chih-Yuan Lu, and S.H. Gu. Data retention behavior of a SONOS type two-bit storage flash memory cell. In *Electron Devices Meeting, 2001. IEDM Technical Digest. International*, pages 32.6.1–32.6.4, 2001.
- [11] S. Lombardo C. Gerardi. Highly manufacturable/low aspect ratio si nano floating gate FinFET memories : high speed performances and improved reliability. *Non-Volatile Semiconductor Memory Workshop, 2007 22nd IEEE*, pages 44–45, 2007.
- [12] Soon-Moon Jung, Jaehoon Jang, Wonseok Cho, Hoosung Cho, Jaehun Jeong, Youngchul Chang, Jonghyuk Kim, Youngseop Rah, Yangsoo Son, Junbeom Park, Min-Sung Song, Kyoung-Hon Kim, Jin-Soo Lim, and Kinam Kim. Three dimensionally stacked NAND flash memory technology using stacking single crystal si

- layers on ILD and TANOS structure for beyond 30nm node. In *Electron Devices Meeting, 2006. IEDM '06. International*, pages 1–4, 2006.
- [13] M. She. *Semiconductor flash memory scaling*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 2003.
- [14] P. Cappelletti, R. Bez, D. Cantarelli, and L. Fratin. Failure mechanisms of flash cell in program/erase cycling. In *Electron Devices Meeting, 1994. IEDM '94. Technical Digest., International*, pages 291–294, 1994.
- [15] G. W. Burr, B. N. Kurdi, J. C. Scott, C. H. Lam, K. Gopalakrishnan, and R. S. Shenoy. Overview of candidate device technologies for storage-class memory. *IBM Journal of Research and Development*, 2008.
- [16] Y. Shimojo, A. Konno, J. Nishimura, T. Okada, Y. Yamada, S. Kitazaki, H. Furuhashi, S. Yamazaki, K. Yahashi, K. Tomioka, Y. Minami, H. Kanaya, S. Shuto, K. Yamakawa, T. Ozaki, H. Shiga, T. Miyakawa, S. Shiratake, D. Takashima, I. Kunishima, T. Hamamoto, and A. Nitayama. High-density and high-speed 128Mb chain FeRAM™ with SDRAM-compatible DDR2 interface. In *VLSI Technology, 2009 Symposium on*, pages 218–219, 2009.
- [17] Bernard Jaffe, William R Cook, and Hans L. C. (Hans Ludwig C.) Jaffe. *Piezoelectric ceramics / by Bernard Jaffe and William R. Cook Jr. and Hans Jaffe*. Non-metallic solids; v. 3. Academic Press, London ; New York :, 1971.
- [18] Javier Junquera and Philippe Ghosez. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. *Nature*, 422(6931) :506–509, April 2003.
- [19] J. M. Daughton. Magnetic tunneling applied to memory (invited). *Journal of Applied Physics*, 81(8) :3758, 1997.
- [20] Guo-Fu Zhou and Bernardus A. J. Jacobs. High performance media for phase change optical recording. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(Part 1, No. 3B) :1625–1628, 1999.
- [21] S. Natarajan, S. Chung, L. Paris, and A. Keshavarzi. Searching for the dream embedded memory. *Solid-State Circuits Magazine, IEEE*, 1(3) :34–44, 2009.
- [22] Xiaobin Wang, Yiran Chen, Hai Li, D. Dimitrov, and H. Liu. Spin torque random access memory down to 22 nm technology. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 44(11) :2479–2482, 2008.
- [23] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54(3) :225–226, September 1975.
- [24] Claude Chappert, Albert Fert, and Frederic Nguyen Van Dau. The emergence of spin electronics in data storage. *Nat Mater*, 6(11) :813–823, November 2007.
- [25] I L Prejbeanu, M Kerekes, R C Sousa, H Sibuet, O Redon, B Dieny, and J P Nozières. Thermally assisted MRAM. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(16) :165218, 2007.
- [26] Y. Huai. Spin-Transfert torque MRAM (STT-MRAM) : challenges and prospects. *AAPPS Bulletin*, 18(6) :33–40, 2008.

- [27] Akihito Sawa. Resistive switching in transition metal oxides. *Materials Today*, 11(6) :28–36, June 2008.
- [28] Rainer Waser, Regina Dittmann, Georgi Staikov, and Kristof Szot. Redox-Based resistive switching memories - nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. *Advanced Materials*, 21(25-26) :2632–2663, 2009.
- [29] K. Kinoshita, T. Tamura, M. Aoki, Y. Sugiyama, and H. Tanaka. Bias polarity dependent data retention of resistive random access memory consisting of binary transition metal oxide. *Applied Physics Letters*, 89(10) :103509, 2006.
- [30] H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, and W. R. Hosler. Electronic transport in strontium titanate. *Physical Review*, 134(2A) :A442, April 1964.
- [31] A. Baikalov, Y. Q. Wang, B. Shen, B. Lorenz, S. Tsui, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, and C. W. Chu. Field-driven hysteretic and reversible resistive switch at the Ag–Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ interface. *Applied Physics Letters*, 83(5) :957, 2003.
- [32] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe, and Y. Tokura. Hysteretic current–voltage characteristics and resistance switching at an epitaxial oxide schottky junction SrRuO₃/SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O₃. *Applied Physics Letters*, 86(1) :012107, 2005.
- [33] J. G. Simmons and R. R. Verderber. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 301(1464) :77–102, October 1967.
- [34] M. J. Rozenberg, I. H. Inoue, and M. J. Sánchez. Nonvolatile memory with multilevel switching : A basic model. *Physical Review Letters*, 92(17) :178302, April 2004.
- [35] Rickard Fors, Sergey I. Khartsev, and Alexander M. Grishin. Giant resistance switching in metal-insulator-manganite junctions : Evidence for mott transition. *Physical Review B*, 71(4) :045305, January 2005.
- [36] Hyunjun Sim, Hyejung Choi, Dongsoo Lee, Man Chang, Doocho Choi, Yunik Son, Eun-Hong Lee, Wonjoo Kim, Yoondong Park, In-Kyeong Yoo, and Hyunsang Hwang. Excellent resistance switching characteristics of Pt/SrTiO₃ schottky junction for multi-bit nonvolatile memory application. In *Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International*, pages 758–761, 2005.
- [37] I.G. Baek, M.S. Lee, S. Seo, M.J. Lee, D.H. Seo, D.-S. Suh, J.C. Park, S.O. Park, H.S. Kim, I.K. Yoo, U.-In. Chung, and J.T. Moon. Highly scalable nonvolatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses. In *Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International*, pages 587–590, 2004.
- [38] D. C. Kim, S. Seo, S. E. Ahn, D.-S. Suh, M. J. Lee, B.-H. Park, I. K. Yoo, I. G. Baek, H.-J. Kim, E. K. Yim, J. E. Lee, S. O. Park, H. S. Kim, U-In Chung, J. T. Moon, and B. I. Ryu. Electrical observations of filamentary conduction for the resistive memory switching in NiO films. *Applied Physics Letters*, 88(20) :202102, 2006.

- [39] Yooichi Hirose. Polarity-dependent memory switching and behavior of ag dendrite in ag-photodoped amorphous As₂S₃ films. *Journal of Applied Physics*, 47(6) :2767, 1976.
- [40] M.N. Kozicki and W.C. West. US patent no.5 761 115 (1998).
- [41] M.N. Kozicki, Mira Park, and M. Mitkova. Nanoscale memory elements based on solid-state electrolytes. *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, 4(3) :331–338, 2005.
- [42] M. Kund, G. Beitel, C.-U. Pinnow, T. Rohr, J. Schumann, R. Symanczyk, K.-D. Ufert, and G. Muller. Conductive bridging RAM (CBRAM) : an emerging non-volatile memory technology scalable to sub 20nm. In *Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International*, pages 754–757, 2005.
- [43] Stanford R. Ovshinsky. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. *Physical Review Letters*, 21(20) :1450, November 1968.
- [44] S. Lai. Current status of the phase change memory and its future. In *Electron Devices Meeting, 2003. IEDM '03 Technical Digest. IEEE International*, pages 10.1.1–10.1.4, 2003.
- [45] A. Pirovano, A.L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, S. Hudgens, and R. Bez. Scaling analysis of phase-change memory technology. In *Electron Devices Meeting, 2003. IEDM '03 Technical Digest. IEEE International*, pages 29.6.1–29.6.4, 2003.
- [46] Y.C. Chen, C.T. Rettner, S. Raoux, G.W. Burr, S.H. Chen, R.M. Shelby, M. Salinga, W.P. Risk, T.D. Happ, G.M. McClelland, M. Breitwisch, A. Schrott, J.B. Philipp, M.H. Lee, R. Cheek, T. Nirschl, M. Lamorey, C.F. Chen, E. Joseph, S. Zaidi, B. Yee, H.L. Lung, R. Bergmann, and C. Lam. Ultra-Thin Phase-Change bridge memory device using GeSb. In *Electron Devices Meeting, 2006. IEDM '06. International*, pages 1–4, 2006.
- [47] D.H. Im, J.I. Lee, S.L. Cho, H.G. An, D.H. Kim, I.S. Kim, H. Park, D.H. Ahn, H. Horii, S.O. Park, U-In Chung, and J.T. Moon. A unified 7.5nm dash-type confined cell for high performance PRAM device. In *Electron Devices Meeting, 2008. IEDM 2008. IEEE International*, pages 1–4, 2008.
- [48] S. Raoux, G. W. Burr, M. J. Breitwisch, C. T. Rettner, Y.-C. Chen, R. M. Shelby, M. Salinga, D. Krebs, S.-H. Chen, H.-L. Lung, and C. H. Lam. Phase-change random access memory : A scalable technology. *IBM Journal of Research and Development*, 2008.
- [49] I.S. Kim, S.L. Cho, D.H. Im, E.H. Cho, D.H. Kim, G.H. Oh, D.H. Ahn, S.O. Park, S.W. Nam, J.T. Moon, and C.H. Chung. High performance PRAM cell scalable to sub-20nm technology with below 4F² cell size, extendable to DRAM applications. In *VLSI Technology (VLSIT), 2010 Symposium on*, pages 203–204, 2010.
- [50] J.D. Maimon, K.K. Hunt, L. Burcin, and J. Rodgers. Chalcogenide memory arrays : characterization and radiation effects. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 50(6) :1878–1884, 2003.
- [51] Stanford R. Ovshinsky. Electrical control device and process (ovitron), 1959.

- [52] M. Chen, K. A. Rubin, and R. W. Barton. Compound materials for reversible, phase-change optical data storage. *Applied Physics Letters*, 49(9) :502, 1986.
- [53] N. Yamada, M. Takao, and M. Takenaga. Te-Ge-Sn-Au phase change recording film for optical disks. 1986.
- [54] Eiji Ohno, Noboru Yamada, Toshimitsu Kurumizawa, Kunio Kimura, and Masatoshi Takao. TeGeSnAu alloys for phase change type optical disk memories. *Japanese Journal of Applied Physics*, 28(Part 1, No. 7) :1235–1240, 1989.
- [55] Noboru Yamada, Eiji Ohno, Kenichi Nishiuchi, Nobuo Akahira, and Masatoshi Takao. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *Journal of Applied Physics*, 69(5) :2849–2856, 1991.
- [56] Rie Kojima, Shoichi Okabayashi, Toshiaki Kashihara, Keiichiro Horai, Toshiyuki Matsunaga, Eiji Ohno, Noboru Yamada, and Takeo Ohta. Nitrogen doping effect on phase change optical disks. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(Part 1, No. 4B) :2098–2103, 1998.
- [57] Rie Kojima and Noboru Yamada. Acceleration of crystallization speed by sn addition to Ge-Sb-Te Phase-Change recording material. *Jpn J Appl Phys Part 1*, 40(10) :5930–5937, 2001.
- [58] K. Yusu, T. Nakai, S. Ashida, N. Ohmachi, N. Morishita, and N. Nakamura. High speed crystallization characteristics of Ge-Sb-Te-Bi materials used for next generation rewritable DVD with blue laser and NA = 0.65. Cambridge, England, 2005.
- [59] Noboru Yamada, Rie Kojima, Takashi Nishihara, Akio Tsuchino, Yuko Tomekawa, and Hideo Kusada. 100 GB rewritable triple-layer optical disk having Ge-Sb-Te films. Aachen, Germany, 2009.
- [60] Tatsuya Kato, Hideki Hirata, Tsuyoshi Komaki, Hiroyasu Inoue, Hiroshi Shingai, Naoki Hayashida, and Hajime Utsunomiya. The phase change optical disc with the data recording rate of 140 mbps. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(Part 1, No. 3B) :1664–1667, 2002.
- [61] Hiroko Iwasaki, Makoto Harigaya, Osamu Nonoyama, Yoshiyuki Kageyama, Masaetsu Takahashi, Katsuyuki Yamada, Hiroshi Deguchi, and Yukio Ide. Completely erasable phase change optical disc II : application of Ag-In-Sb-Te Mixed-Phase system for rewritable compact disc compatible with CD-Velocity and double CD-Velocity. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(Part 1, No. 11B) :5241–5247, 1993.
- [62] S. Lai and T. Lowrey. OUM - a 180 nm nonvolatile memory cell element technology for stand alone and embedded applications. In *Electron Devices Meeting, 2001. IEDM Technical Digest. International*, pages 36.5.1–36.5.4, 2001.
- [63] M. Gill, T. Lowrey, and J. Park. Ovonic unified memory - a high-performance non-volatile memory technology for stand-alone memory and embedded applications. In *Solid-State Circuits Conference, 2002. Digest of Technical Papers. ISSCC. 2002 IEEE International*, volume 1, pages 202–459 vol.1, 2002.

- [64] F. Bedeschi, R. Bez, C. Boffino, E. Bonizzoni, E.C. Buda, G. Casagrande, L. Costa, M. Ferraro, R. Gastaldi, O. Khouri, F. Ottogalli, F. Pellizzer, A. Pirovano, C. Resta, G. Torelli, and M. Tosi. 4-Mb MOSFET-selected microtrench phase-change memory experimental chip. *Solid-State Circuits, IEEE Journal of*, 40(7) :1557–1565, 2005.
- [65] J Lee, S Choi, C Lee, Y Kang, and D Kim. GeSbTe deposition for the PRAM application. *Applied Surface Science*, 253(8) :3969–3976, 2007.
- [66] F. Bedeschi, R. Fackenthal, C. Resta, E.M. Donze, M. Jagasivamani, E. Buda, F. Pellizzer, D. Chow, A. Cabrini, G.M.A. Calvi, R. Faravelli, A. Fantini, G. Torelli, Duane Mills, R. Gastaldi, and G. Casagrande. A Multi-Level-Cell Bipolar-Selected Phase-Change memory. In *Solid-State Circuits Conference, 2008. ISSCC 2008. Digest of Technical Papers. IEEE International*, pages 428–625, 2008.
- [67] G. Servalli. A 45nm generation phase change memory technology. In *Electron Devices Meeting (IEDM), 2009 IEEE International*, pages 1–4, 2009.
- [68] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, and M. Wuttig. Structural transformations of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films studied by electrical resistance measurements. *Journal of Applied Physics*, 87(9) :4130, 2000.
- [69] A.E. Owen and J.M. Robertson. *IEEE Trans. Electron Dev.*, 20(2) :105–13, 1973.
- [70] D. Ielmini, D. Mantegazza, A.L. Lacaita, A. Pirovano, and F. Pellizzer. Switching and programming dynamics in phase-change memory cells. *Solid-State Electronics*, 49(11) :1826–1832, November 2005.
- [71] Vincent GIRAUD. *Etude des phénomènes électrothermiques liés à l’amorphisation et à la cristallisation d’un matériau à changement de phase pour application aux mémoires non volatiles*. PhD thesis, Joseph-Fourier, Grenoble 1, October 2005.
- [72] A. M Barnett. Current filaments in semiconductors. *IBM Journal of Research and Development*, 13 :522–528, September 1969. ACM ID : 1662895.
- [73] C.H. Sie, M.P. Dugan, and S.C. Moss. Direct observations of filaments in the ovonic read-mostly memory. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8-10 :877–884, June 1972.
- [74] A.C. Warren. Reversible thermal breakdown as a switching mechanism in chalcogenide glasses. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 20(2) :123–131, 1973.
- [75] D. Adler, M. S. Shur, M. Silver, and S. R. Ovshinsky. Threshold switching in chalcogenide-glass thin films. *Journal of Applied Physics*, 51(6) :3289, 1980.
- [76] David Emin. Current-driven threshold switching of a small polaron semiconductor to a metastable conductor. *Physical Review B*, 74(3) :035206, July 2006.
- [77] Daniele Ielmini. Threshold switching mechanism by high-field energy gain in the hopping transport of chalcogenide glasses. *Physical Review B*, 78(3) :035308, July 2008.
- [78] Melvin Avrami. Kinetics of phase change. i general theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12) :1103, 1939.
- [79] Melvin Avrami. Kinetics of phase change. II Transformation-Time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 8(2) :212, 1940.

- [80] Melvin Avrami. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III. *The Journal of Chemical Physics*, 9(2) :177, 1941.
- [81] W.A. Johnson and R.F. Mehl. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *AIME Transactions*, 135(416) :43, 1939.
- [82] Guo-Fu Zhou. Materials aspects in phase change optical recording. *Materials Science and Engineering : A*, 304-306 :73–80, May 2001.
- [83] J. H. Coombs, A. P. J. M. Jongenelis, W. van Es-Spiekman, and B. A. J. Jacobs. Laser-induced crystallization phenomena in GeTe-based alloys. i. characterization of nucleation and growth. *Journal of Applied Physics*, 1995.
- [84] J. H. Coombs, A. P. J. M. Jongenelis, W. van Es-Spiekman, and B. A. J. Jacobs. Laser-induced crystallization phenomena in GeTe-based alloys. II. composition dependence of nucleation and growth. *Journal of Applied Physics*, 1995.
- [85] S. K. Bahl. Amorphous versus crystalline GeTe films. II. optical properties. *Journal of Applied Physics*, 40(12) :4940, 1969.
- [86] D.B. Dove, M.B. Heritage, K.I. Chopra, and S. K. Bahl. *Applied Physics Letters*, 16(138), 1970.
- [87] Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Anatoly I. Frenkel, Alexei L. Ankudinov, Junji Tominaga, and Tomoya Uruga. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media. *Nat Mater*, 3(10) :703–708, October 2004.
- [88] G. Lucovsky, R. M. White, J. A. Benda, and J. F. Revelli. Infrared-Reflectance spectra of layered Group-IV and Group-VI Transition-Metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 7(8) :3859, April 1973.
- [89] Kostiantyn Shportko, Stephan Kremers, Michael Woda, Dominic Lencer, John Robertson, and Matthias Wuttig. Resonant bonding in crystalline phase-change materials. *Nat Mater*, 7(8) :653–658, 2008.
- [90] B. Huang and J. Robertson. Bonding origin of optical contrast in phase-change memory materials. *Physical Review B*, 81(8) :081204, February 2010.
- [91] R. Bez. Chalcogenide PCM : a memory technology for next decade. In *Electron Devices Meeting (IEDM), 2009 IEEE International*, pages 1–4, 2009.
- [92] J.A. Kalb, M. Wuttig, and F. Spaepen. Calorimetric measurements of structural relaxation and glass transition temperatures in sputtered films of amorphous to alloys used for phase change recording. *Journal of Materials Research*, 22(3) :748–754, 2007.
- [93] A. Fantini, L. Perniola, M. Armand, J.F. Nodin, V. Sousa, A. Persico, J. Cluzel, C. Jahan, S. Maitrejean, S. Lhostis, A. Roule, C. Dressler, G. Reimbold, B. De Salvo, P. Mazoyer, D. Bensahel, and F. Boulanger. Comparative assessment of GST and GeTe materials for application to embedded Phase-Change memory devices. In *Memory Workshop, 2009. IMW '09. IEEE International*, pages 1–2, 2009.
- [94] H. C. F. Martens. Thickness dependent crystallization speed in thin phase change layers used for optical recording. *Journal of Applied Physics*, 95(8) :3977, 2004.

- [95] X. S. Miao, T. C. Chong, Y. M. Huang, K. G. Lim, P. K. Tan, and L. P. Shi. Dependence of optical constants on film thickness of Phase-Change media. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(Part 1, No. 3B) :1638–1641, 1999.
- [96] Simone Raoux, Charles T. Rettner, Jean L. Jordan-Sweet, Vaughn R. Deline, Jan Boris Philipp, and Hsiang-Lan Lung. Scaling properties of phase change nanostructures and thin films. Grenoble, 2006.
- [97] S.L. Cho, J.H. Yi, Y.H. Ha, B.J. Kuh, C.M. Lee, J.H. Park, S.D. Nam, H. Horii, B.K. Cho, K.C. Ryoo, S.O. Park, H.S. Kim, U-In Chung, J.T. Moon, and B.I. Ryu. Highly scalable on-axis confined cell structure for high density PRAM beyond 256Mb. In *VLSI Technology, 2005. Digest of Technical Papers. 2005 Symposium on*, pages 96–97, 2005.
- [98] M. Breitwisch, T. Nirschl, C.F. Chen, Y. Zhu, M.H. Lee, M. Lamorey, G.W. Burr, E. Joseph, A. Schrott, J.B. Philipp, R. Cheek, T.D. Happ, S.H. Chen, S. Zaidr, P. Flaitz, J. Bruley, R. Dasaka, B. Rajendran, S. Rossnage, M. Yang, Y.C. Chen, R. Bergmann, H.L. Lung, and C. Lam. Novel Lithography-Independent pore phase change memory. In *VLSI Technology, 2007 IEEE Symposium on*, pages 100–101, 2007.
- [99] Kwang-Jin Lee, Beak-Hyung Cho, Woo-Yeong Cho, Sangbeom Kang, Byung-Gil Choi, Hyung-Rok Oh, Chang-Soo Lee, Hye-Jin Kim, Joon-Min Park, Qi Wang, Mu-Hui Park, Yu-Hwan Ro, Joon-Yong Choi, Ki-Sung Kim, Young-Ran Kim, In-Cheol Shin, Ki-Won Lim, Ho-Keun Cho, Chang-Han Choi, Won-Ryul Chung, Du-Eung Kim, Kwang-Suk Yu, Gi-Tae Jeong, Hong-Sik Jeong, Choong-Keun Kwak, Chang-Hyun Kim, and Kinam Kim. A 90nm 1.8V 512Mb Diode-Switch PRAM with 266MB/s read throughput. In *Solid-State Circuits Conference, 2007. ISSCC 2007. Digest of Technical Papers. IEEE International*, pages 472–616, 2007.
- [100] Y.H. Ha, J.H. Yi, H. Horii, J.H. Park, S.H. Joo, S.O. Park, U-In Chung, and J.T. Moon. An edge contact type cell for phase change RAM featuring very low power consumption. In *VLSI Technology, 2003. Digest of Technical Papers. 2003 Symposium on*, pages 175–176, 2003.
- [101] S.J. Ahn, Y.N. Hwang, Y.J. Song, S.H. Lee, S.Y. Lee, J.H. Park, C.W. Jeong, K.C. Ryoo, J.M. Shin, Y. Fai, J.H. Oh, G.H. Koh, G.T. Jeong, S.H. Joo, S.H. Choi, Y.H. Son, J.C. Shin, Y.T. Kim, H.S. Jeong, and Kinam Kim. Highly reliable 50nm contact cell technology for 256Mb PRAM. In *VLSI Technology, 2005. Digest of Technical Papers. 2005 Symposium on*, pages 98–99, 2005.
- [102] F. Pellizzer, A. Benvenuti, B. Gleixner, Y. Kim, B. Johnson, M. Magistretti, T. Marangon, A. Pirovano, R. Bez, and G. Atwood. A 90nm phase change memory technology for Stand-Alone Non-Volatile memory applications. In *VLSI Technology, 2006. Digest of Technical Papers. 2006 Symposium on*, pages 122–123, 2006.
- [103] Ronald A. Powell and Stephen Rossnagel. *PVD for Microelectronics : Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing*. Academic Press, 1st edition, 1999.

- [104] Mikko Ritala, Viljami Pore, Timo Hatanpää, Mikko Heikkilä, Markku Leskelä, Kenichiro Mizohata, Alejandro Schrott, Simone Raoux, and Stephen M Rossnagel. Atomic layer deposition of Ge₂Sb₂Te₅ thin films. *Microelectronic Engineering*, 86 :1946–1949, July 2009. ACM ID : 1551069.
- [105] S. Privitera, E. Rimini, and R. Zonca. Amorphous-to-crystal transition of nitrogen- and oxygen-doped ge₂Sb₂Te₅ films studied by in situ resistance measurements. *Applied Physics Letters*, 85(15) :3044, 2004.
- [106] Tae-Yon Lee, Sung-Soo Yim, Dongbok Lee, Min-Hyun Lee, Dong-Ho Ahn, and Ki-Bum Kim. Separate domain formation in Ge₂Sb₂Te₅–SiO_x mixed layer. *Applied Physics Letters*, 89(16) :163503, 2006.
- [107] L. van Pieterse, M. H. R. Lankhorst, M. van Schijndel, A. E. T. Kuiper, and J. H. J. Roosen. Phase-change recording materials with a growth-dominated crystallization mechanism : A materials overview. *Journal of Applied Physics*, 97(8) :083520, 2005.
- [108] Simone Raoux, Martin Salinga, Jean L. Jordan-Sweet, and Andrew Kellock. Effect of al and cu doping on the crystallization properties of the phase change materials SbTe and GeSb. *Journal of Applied Physics*, 101(4) :044909, 2007.

Chapitre **2**

Méthodes de dépôt et de
caractérisation des matériaux à
changement de phase

Sommaire

2.1	Le dépôt des matériaux à changement de phase	55
2.1.1	Principe de la pulvérisation cathodique	55
2.1.2	Le dispositif magnétron	60
2.1.3	La pulvérisation réactive	62
2.1.4	Équipement de dépôt : Alliance Concept CT200	62
2.1.5	Conditions de dépôt sur l'équipement AC CT 200	64
2.2	Techniques de caractérisation	67
2.2.1	Spectroscopie d'émission optique	67
2.2.2	Caractérisations par faisceaux ionique et électronique	67
2.2.3	La diffraction des rayons X (XRD)	69
2.2.4	La réflexion des rayons X (XRR)	70
2.2.5	La spectroscopie EXAFS	70
2.2.6	La spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	72
2.2.7	La spectroscopie RAMAN	74
2.2.8	L'ellipsométrie	75
2.2.9	La microscopie à force atomique (AFM)	76
2.2.10	La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	78
2.2.11	Réflectivité optique / Résistivité électrique	80
2.2.12	Le testeur statique	83
2.2.13	Tests électriques sur les matériaux intégrés dans des dispositifs	84
2.3	Conclusion	89
	Bibliographie	90

Deux grandes techniques de dépôt de couches minces sont utilisées dans le domaine de la microélectronique : les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) faisant intervenir, comme leur nom l'indique, des réactions chimiques, et les procédés de dépôt physique en phase vapeur. Au cours de cette thèse, au sein du projet e-PCRAM, les films minces de matériaux à changement de phase ont été obtenus par un procédé PVD : la pulvérisation cathodique magnétron avec assistance plasma. Son principe et les principales caractéristiques du bâti de dépôt utilisé sont présentés. Les techniques de caractérisations ainsi que la méthode de réalisation de dispositifs électriques avec les matériaux intégrés sont également décrites.

2.1 Le dépôt des matériaux à changement de phase

La méthode de dépôt utilisée dans le cadre du projet e-PCRAM est le dépôt physique en phase vapeur, appelé PVD (*Physical Vapor Deposition*). Cette méthode consiste en une synthèse de films métallurgiques ou céramiques utilisés dans de nombreux domaines tels que la chimie, l'électronique, l'optique, la mécanique ou encore l'aéronautique [1]. Généralement, la pression utilisée pour ce type de dépôt est faible ($< 0,1$ mbar) et trois étapes principales sont mises en œuvre : la génération de la vapeur métallique à partir de la cible (aussi appelée source), le transport de cette vapeur dans un réacteur et enfin la condensation de la vapeur métallique sur la surface du substrat. La pulvérisation cathodique est un mode particulier du dépôt par voie physique pour lequel la vapeur métallique s'obtient mécaniquement avec assistance plasma.

2.1.1 Principe de la pulvérisation cathodique

Le principe de la pulvérisation cathodique repose sur l'application d'une polarisation négative (de l'ordre de 1 à 3 kV) sur une électrode, la cible, dans une atmosphère raréfiée

d'argon et pour des pressions faibles de 10^{-4} à 10^{-2} mbar. Ce procédé crée une décharge lumineuse (le plasma) entre l'électrode et les parois du réacteur [2] qui sont reliées à la masse et ont le rôle d'anodes.

2.1.1.1 Le plasma

La pulvérisation cathodique magnétron est assistée par un plasma. Celui-ci, constitué de particules chargées (électrons et ions) ainsi que de particules neutres (atomes et molécules) est électriquement neutre macroscopiquement et permet de conduire les charges électriques. Il est défini par la température de ses espèces et par son degré d'ionisation représentant le nombre de particules chargées par rapport au nombre total de particules constituant le plasma. Il existe deux types de plasma, le plasma chaud et le plasma froid.

Le plasma chaud est celui présent au sein des étoiles ainsi que dans les expériences de fusion nucléaire. Son degré d'ionisation, proche de l'unité permet de déduire qu'il est composé majoritairement d'ions et électrons. Au sein de ce plasma, les différentes particules sont en équilibre thermodynamique et leurs températures (T_i pour les ions, T_e pour les électrons et T_n pour les particules neutres) sont égales, conférant au plasma une température de plusieurs milliers de degrés Celsius.

Au contraire du plasma chaud, le plasma froid possède un degré d'ionisation extrêmement faible, de l'ordre de $1 \cdot 10^{-4}$ à $1 \cdot 10^{-6}$. Ce type de plasma, contenant principalement des particules neutres, est généré par décharge électrique dans un gaz à faible pression ou par transfert d'énergie d'une onde électromagnétique. Les particules neutres, contrairement aux ions et électrons ne sont pas affectées par les champs électromagnétiques, et leur inertie est donc beaucoup plus importante. De plus, un neutron est environ 2000 fois plus lourd qu'un électron. L'équation de Boltzmann définissant la vitesse des particules de manière probabiliste est donnée par l'équation (2.1).

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (2.1)$$

Avec m la masse des particules et k la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Il ressort que $T_e \gg T_i \geq T_n$. Le plasma est hors équilibre et les températures sont les suivantes :

- $T_e = 12000$ à 30000 K.
- $T_i = 500$ à 1000 K.
- $T_n = 300$ K.

Une caractéristique primordiale du plasma froid est le libre parcours moyen (Λ) d'une particule. Il s'agit de la distance que parcourt la particule entre deux collisions successives et elle est donnée par l'équation (2.2).

$$\Lambda = \frac{1}{\Omega_a n_a} = \frac{V_a}{\nu_a} \quad (2.2)$$

Avec :

- Ω_a , la section efficace des particules A avec les particules du plasma.
- V_a , la vitesse moyenne des particules A dans le plasma.
- n_a , la densité des particules A dans le plasma.
- ν_a , la fréquence de collision des particules A.

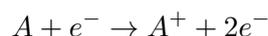
Le libre parcours moyen augmente lorsque la pression dans le plasma diminue.

2.1.1.2 Réactions particulières dans le plasma froid

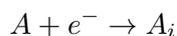
Plusieurs réactions particulières peuvent se produire au sein du plasma. Celles-ci sont de deux types, les collisions par impact électronique et les collisions entre particules lourdes.

Collision par impact électronique

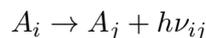
Réaction d'ionisation : Cette réaction, primordiale pour entretenir le plasma, se produit quand un électron, possédant une énergie supérieure ou égale au potentiel d'ionisation d'une particule cible, ionise celle-ci :



Réaction d'excitation : Un atome est excité vers un état i puis se désexcite vers un état j en émettant un photon d'énergie $E = E_j - E_i = h\nu_{ij}$.

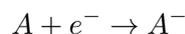


puis,

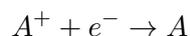


Cependant, l'atome peut se trouver excité dans un état métastable, empêchant la désexcitation vers un état d'énergie plus basse. Ces atomes très énergétiques peuvent transférer leur énergie lors de collisions entre particules lourdes (cf. section 2.1.1.2).

Attachement électronique : Lorsqu'un électron rencontre une espèce suffisamment électronégative, il peut y avoir formation d'un anion. Ce type de réaction ne concerne pas les gaz rares comme l'argon, mais l'oxygène ou les halogènes par exemple (Cl^- , O^{2-}).



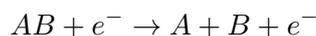
Réaction de recombinaison : Un cation se recombine en atome neutre à la suite d'une collision avec un électron.



Il peut y avoir un excédent d'énergie lors de cette réaction, dissipé par l'émission d'un photon.



Réaction de dissociation : Il y a deux sortes de réaction de dissociation, différenciées par le fait qu'elles résultent en l'obtention de molécules neutres ou de molécules chargées (dissociation ionisante dans le second cas).

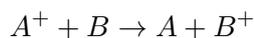


ou

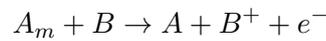


Collision entre particules lourdes

Echange de charge : Un électron de la bande de valence d'un atome neutre est transmis au cation lors de la collision.



Réaction de Penning : Cette réaction correspond à l'ionisation d'une particule lourde par un atome excité dans un état métastable et possédant une énergie supérieure au potentiel d'ionisation de cette particule cible. Cette réaction permet d'annihiler les états métastables.



2.1.1.3 Formation des gaines

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes situées à l'intérieur ou à l'extérieur d'une enceinte remplie d'un gaz et placée à basse pression, un plasma froid est généré. Afin de l'entretenir et d'éviter qu'il ne se décharge, des gaines se forment au niveau des parois de l'enceinte. En effet, lorsque le plasma est généré, les électrons, moins inertes que les ions, diffusent rapidement vers les parois de l'enceinte. Comme le plasma est électriquement neutre, une différence de potentiel se crée entre celui-ci et les parois. Les anions sont repoussés des parois tandis que les cations sont accélérés vers celles-ci, formant alors des zones de charge d'espace chargées positivement et appelées gaines. Ces dernières sont équivalentes à des condensateurs car elles évitent que le plasma ne se décharge sur les parois de l'enceinte.

2.1.1.4 La pulvérisation cathodique

Lors de la décharge, si le gaz de pulvérisation utilisé est de l'argon, comme c'est le cas pour le projet e-PCRAM, des ions Ar^+ sont générés puis accélérés dans la gaine cathodique. L'énergie acquise par ces ions est libérée lors de leurs impacts avec la cible selon quatre phénomènes :

- Ejection d'un atome de la cible par transfert de la quantité de mouvement.
- Réflexion de l'ion Ar^+ neutralisé par transfert de charge.
- Implantation de l'ion Ar^+ incident.
- Emission d'électrons (qui alimentent ensuite la décharge).

Ces différents phénomènes dépendent des propriétés physico-chimiques de la cible ainsi que des propriétés de la décharge créée. Le principe de la décharge est rappelé sur la figure 2.1.

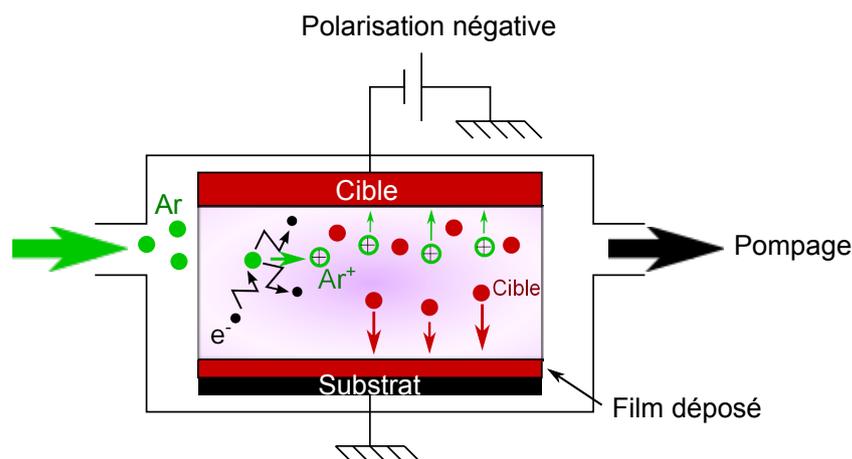


FIGURE 2.1: Principe de la pulvérisation cathodique. L'Argon est utilisé comme gaz de pulvérisation.

Après transfert de l'énergie cinétique des ions Ar^+ aux atomes de la cible, ces derniers sont pulvérisés et parcourent un trajet de la cible vers le substrat. Au cours de celui-ci, ils subissent des collisions avec les atomes d'argon présents dans la chambre de pulvérisation et peuvent leur transférer une partie de l'énergie cinétique acquise. Le nombre de collisions d'un atome pulvérisé est proportionnel à la distance qu'il parcourt ainsi qu'à la pression utilisée lors du dépôt. Par exemple, pour une décharge d'argon générée à une pression de 10^{-2} mbar, le libre parcours moyen (Λ) des atomes pulvérisés de la cible, correspondant à la distance moyenne entre deux collisions successives avec les atomes d'argon présents dans la chambre, est d'environ 1 cm.

En pratique, la distance qui sépare la cible et le substrat est de l'ordre de la dizaine de centimètres. Pour un parcours de cette distance, la majeure partie des atomes pulvérisés de la cible perd pratiquement toute son énergie cinétique au cours des collisions successives et arrive sur le substrat dans un état thermalisé, c'est-à-dire avec une énergie cinétique de l'ordre de seulement 0,1 eV. Cette faible vitesse est un des inconvénients majeurs de la décharge électroluminescente car elle peut provoquer des dépôts non conformes. De plus, le faible taux d'ionisation lors de la décharge, typique de cette méthode de dépôt (plasma froid), conduit également à des vitesses de dépôts peu élevées.

2.1.2 Le dispositif magnétron

Le dispositif magnétron permet de répondre aux problèmes rencontrés lors de la décharge DC [3, 4]. Celui-ci se place sur la cible et est constitué de deux aimants concentriques et de polarités inverses. D'un côté, une pièce polaire permet de clore le circuit magnétique. De l'autre, la cible, qui est amagnétique de façon à permettre l'effet magnétron, laisse les lignes de champs se refermer au sein de la phase vapeur. Ceci permet le piégeage

des électrons et leur confère une trajectoire hélicoïdale, augmentant ainsi la possibilité qu'ils collisionnent des atomes d'argon afin de les ioniser. L'augmentation du nombre de collisions entre électrons et atomes d'argon crée un plasma plus dense au niveau de l'entrefer des aimants provoquant plusieurs effets, à savoir une érosion hétérogène de la cible mais surtout une augmentation du courant de décharge et donc de la vitesse de dépôt. Lorsque cette vitesse augmente, l'uniformité du dépôt est améliorée. Un autre avantage du dispositif magnétron est qu'il permet de diminuer légèrement la pression d'amorçage de la décharge DC (10^{-3} mbar). La possibilité de déposer à plus faible pression permet d'obtenir des films plus denses. La figure 2.2 présente ce dispositif.

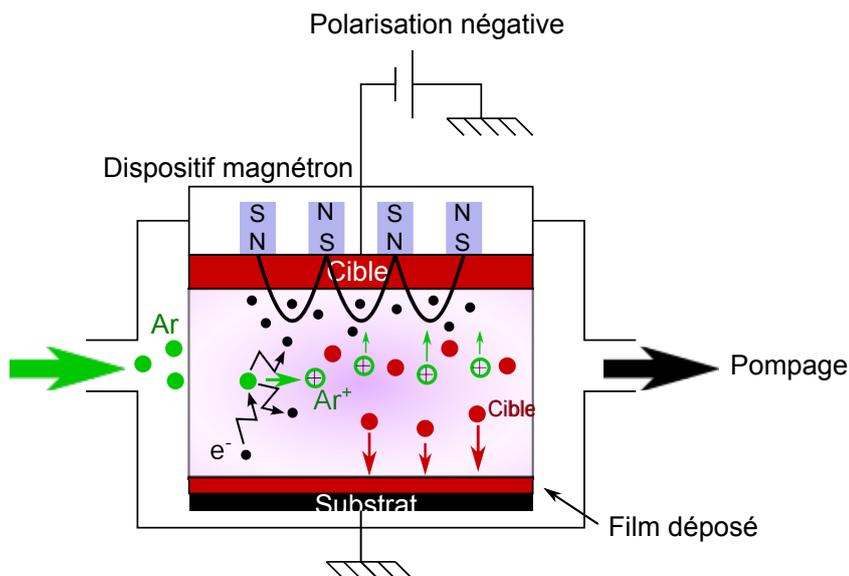


FIGURE 2.2: Principe de la pulvérisation cathodique magnétron. L'argon est utilisé comme gaz de pulvérisation.

Comme il a été précisé précédemment, les aimants provoquent une érosion hétérogène de la cible, plus prononcée au niveau des régions appelées « *racetracks* ». La consommation hétérogène de la cible entraîne un usage limité de celle-ci et son remplacement avant qu'elle ait été entièrement utilisée, impliquant un coût de production plus élevé. Les profils de « *racetracks* » sont présentés sur la figure 2.3.

Plusieurs technologies sont mises en place pour résoudre ce problème, notamment l'utilisation de cathodes à magnétons tournants qui permettent d'obtenir des champs magnétiques plus homogènes et donc une érosion plus égale sur l'ensemble de la cible. D'autres procédés permettant de densifier le plasma sans utiliser l'effet magnétron existent également, comme la méthode HiTUS (*High Target Utilisation Sputtering* ou pulvérisation cathodique à haute consommation de cible). Celle-ci génère un plasma dans une autre chambre que celle de dépôt, puis après activation d'un électro-aimant derrière la cible, le

plasma est déplacé vers cette dernière. Les ions collisionnent l'ensemble de la cible avec une forte densité provoquant une érosion homogène de la surface.

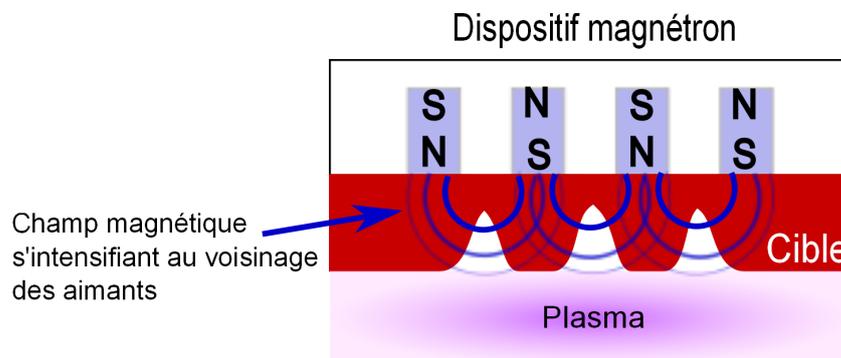


FIGURE 2.3: Schéma représentatif de « *racetracks* » causés par une érosion hétérogène de la cible due au dispositif magnétron.

2.1.3 La pulvérisation réactive

Le dispositif magnétron peut être utilisé dans plusieurs configurations : en pulvérisation simple ou en pulvérisation réactive. Cette dernière correspond à l'utilisation d'une cible associée à un mélange gaz inerte / gaz réactif, ou uniquement gaz réactif, dans le but d'obtenir un film composé à la fois d'atomes de la cible et d'atomes du gaz réactif. Il existe différents gaz réactifs en fonction des éléments à incorporer dans le substrat final, par exemple CH_4 ou C_2H_2 pour les carbures, N_2 ou NH_3 pour les nitrures et O_2 ou H_2O pour les oxydes. Les électrons du plasma vont permettre d'ioniser, d'exciter ou de dissocier le gaz réactif. Les espèces neutres générées par dissociation telles que N ou N_2 vont réagir avec les espèces pulvérisées de la cible pour former un film composé. Les espèces ioniques sont accélérées par les gaines électrostatiques et deviennent neutres à la surface de la cible et du substrat ou peuvent être incorporées dans le film. Un composé se forme à la surface de la cible provoquant une diminution de la vitesse de dépôt d'autant plus grande que le pourcentage de gaz réactif dans le mélange est élevé. La vitesse de dépôt diminue également à cause de la baisse d'efficacité de la pulvérisation de la cible par les ions du gaz réactif (N^{2+} , N^+ par exemple) par rapport aux ions du gaz inerte (Ar^+ par exemple).

2.1.4 Equipement de dépôt : Alliance Concept CT200

Le réacteur de dépôt utilisé au cours du projet est un équipement Alliance Concept Cluster Tool 200 mm (AC CT 200). Il est constitué de plusieurs modules ayant des fonctions différentes décrites dans les paragraphes ci-dessous. Les plaques, initialement

placées dans le sas de chargement, sont introduites dans les différents modules par un robot situé dans la chambre de transfert. La figure 2.4 représente l'équipement Alliance Concept CT200.

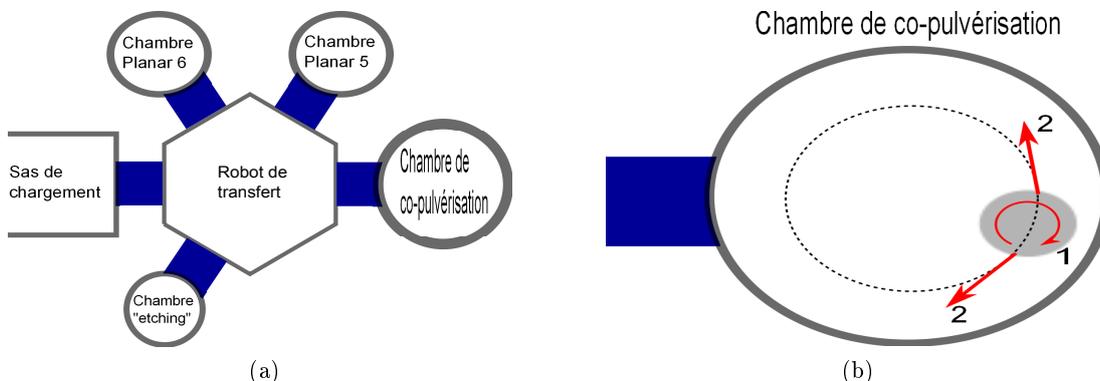


FIGURE 2.4: Représentation schématique de (a) l'équipement AC CT200 et (b) le mouvement du porte-substrat au sein de la chambre de co-pulvérisation.

2.1.4.1 La chambre « *etching* » (préparation de surface)

Dans cette chambre, la préparation des surfaces des plaques (*wafers*) avant dépôt peut être effectuée. Pour cela, une légère gravure de surface (entre 1 nm et 5 nm) est réalisée à l'aide d'un plasma d'argon. Lors de cette gravure, aussi appelée « *pré-clean* », les couches résiduelles d'oxyde ainsi que de contamination (hydrocarbures, vapeur d'eau) pouvant affecter l'adhérence sont éliminées. Cette étape est toujours réalisée sur les plaques électriques avant le dépôt du matériau à changement de phase. Dans cette chambre, le porte-substrat peut subir un mouvement de satellisation (c'est-à-dire que la plaque tourne sur elle-même) afin d'homogénéiser la gravure.

2.1.4.2 Chambres « *planar* » 5 et 6 (pulvérisation DC et RF)

Ces chambres sont conçues pour effectuer des pulvérisations dites « simples » avec des cibles de 200 mm. Dans une des chambres, la cible est alimentée uniquement par un générateur DC, tandis que dans l'autre chambre la cible est pourvue d'un générateur DC ainsi que d'un générateur RF. De cette façon, des métaux mais aussi des isolants ou céramiques peuvent être déposés. En effet, dans le cas des matériaux isolants, l'alternance de la polarité à l'aide du générateur RF permet d'éviter l'accumulation de charges sur la cible, qui empêcherait sa pulvérisation en supprimant le puit de potentiel lié à la gaine. Les puissances maximales appliquées aux générateurs DC et RF sont respectivement 3 kW et 5 kW. Les cathodes sont munies de magnétons fixes et le porte-substrat peut être animé d'un mouvement de satellisation.

2.1.4.3 Chambre de co-pulvérisation

Dans la chambre de co-pulvérisation se trouvent trois cibles dont une est alimentée uniquement en DC alors que les deux autres peuvent être alimentées en DC et RF. Les puissances maximales appliquées par les générateurs DC sont de 2 kW contre 1 kW pour les générateurs RF. Toutes les cibles sont équipées de magnétrons fixes et le porte substrat peut être animé à la fois d'un mouvement de satellisation et d'un mouvement de rotation (mouvements 1 et 2, figure 2.4b) pour améliorer l'uniformité des couches déposées.

La méthode de co-pulvérisation consiste à pulvériser plusieurs cibles différentes (deux ou trois pour l'équipement AC CT 200) en les orientant de façon à ce que les plasmas générés soient superposés au niveau du substrat (figure 2.5). Pour séparer les cibles les unes des autres, des caches sont utilisés. La chambre de co-pulvérisation dispose d'un porte-substrat pouvant effectuer des rotations et balayages, mouvements lui permettant de se placer sous le centre de chaque cible verticalement. Grâce à cette méthode, plusieurs stœchiométries de différents alliages ont pu être réalisées en variant les puissances appliquées sur les cathodes. Ainsi, des couches de GeTe pulvérisées à partir de deux monocibles ont pu être synthétisées à différentes stœchiométries ainsi qu'un nouvel alliage de GeTeC élaboré à partir d'une cible de GeTe stœchiométrique et d'une cible de graphite.

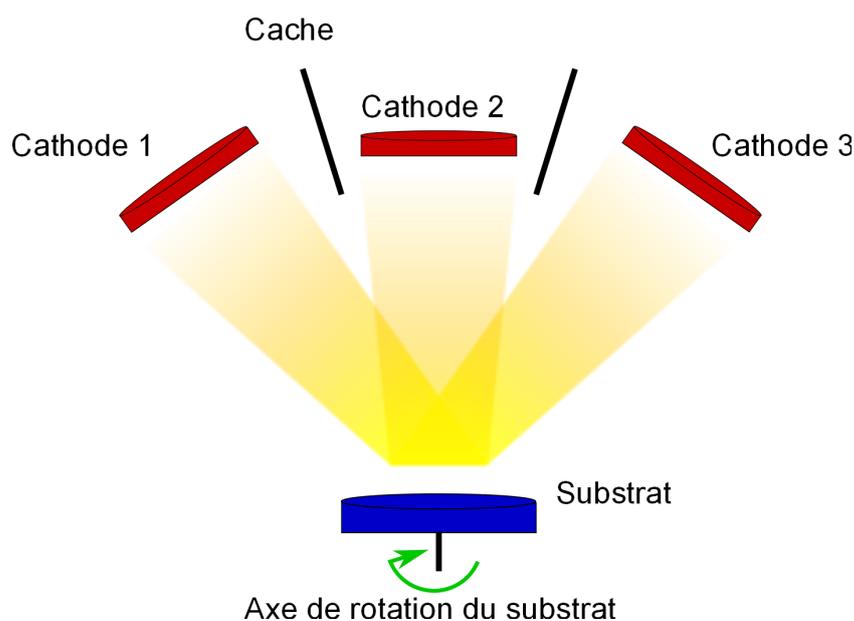


FIGURE 2.5: Schéma de la chambre de co-pulvérisation de l'équipement AC CT 200.

2.1.5 Conditions de dépôt sur l'équipement AC CT 200

Les dépôts de fines couches de matériaux à changement de phase sont effectués en utilisant les conditions standards suivantes :

2.1 Le dépôt des matériaux à changement de phase

- Atmosphère d'argon avec un débit de 50 sccm (*standard cubic centimeters per minute*).
- Pression de 5.10^{-3} mbar.
- Porte-substrat non régulé en température.

Pour les différents matériaux élaborés, le tableau 2.1 consigne les puissances appliquées aux cibles correspondantes et les débits de gaz réactifs lors des dépôts par pulvérisations réactives. Les résultats obtenus en termes de vitesse de dépôt ainsi que l'uniformité en épaisseur sur la plaque de 200 mm sont également présentés dans ce tableau. Le calcul de l'uniformité est réalisé à partir de neuf mesures d'épaisseur le long du diamètre de la plaque (de -80 mm à +80 mm) grâce à une équation écart type / moyenne (équation (2.3))

$$\frac{\sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}}}{\frac{\sum x}{n}} \quad (2.3)$$

Avec x , l'épaisseur pour un point donné de la plaque et n le nombre de points mesurés (9 dans notre cas).

TABLE 2.1: Conditions de dépôt appliquées pour l'élaboration des matériaux à changement de phase par pulvérisation cathodique magnétron (équipement AC CT 200).

Matériau déposé	type de pulvérisation	Débit de gaz (sccm)	puissance appliquée sur la cible (W)	vitesse de dépôt ($\text{\AA}/\text{s}$)	Uniformité (%)
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	Simple	Ar : 50	100	6,6	3,1
GeTe	Simple	Ar : 50	100	6,1	4,3
$\text{Ge}_{(1-x)}\text{Te}_x$	Co-pulvérisation	Ar : 50	Ge : 200 Te : 20 à 60	7,2 - 12,2	4,6 - 5,6
GeTe N (2 à 10%)	Co-pulvérisation réactive	Ar : 49 à 45 / N : 1 à 5	100	5,8 - 6,2	9 - 12,9
GeTe C (2 à 10%)	Co-pulvérisation	Ar : 50	GeTe : 90 à 35 C : 75 à 150	3,2 - 5,6	10,8 - 18,2
GeTe B (2 à 5%)	Co-pulvérisation	Ar : 50	GeTe : 25 à 62 B : 150	1,9 - 4,1	$\simeq 5$

Le procédé de dépôt par pulvérisation cathodique est une méthode relativement simple à mettre en œuvre et permettant d'étudier un nombre important de matériaux grâce au principe de co-pulvérisation.

Un des avantages les plus intéressants de la pulvérisation cathodique en tant que technique de dépôt est que les films déposés présentent les mêmes compositions que les matériaux sources. Cette identité stœchiométrique entre le film et la cible peut sembler surprenante du fait que le rendement de pulvérisation dépende de la masse atomique des atomes de la cible. En effet, il peut paraître normal qu'un élément d'un alliage ou d'un mélange se pulvérise plus rapidement que les autres éléments de la cible conduisant ainsi à un enrichissement de cet élément dans le dépôt. Cependant, seuls les atomes surfaciques de la cible sont pulvérisés. L'éjection plus rapide d'un élément conduit à l'enrichissement de la surface par les autres éléments, compensant ainsi la différence entre les vitesses de pulvérisation. C'est un avantage que ne possède pas les techniques thermiques d'évaporation par exemple, où un élément de la cible peut avoir une pression de vapeur plus élevée conduisant au dépôt d'un film possédant une composition différente de la cible initiale.

Si la pulvérisation cathodique est comparée cette fois à l'épitaxie par jet moléculaire (MBE, *Molecular beam epitaxy*), il apparaît que cette dernière dispose d'une vitesse moindre. Or, une vitesse de dépôt plus élevée conduit à une incorporation d'impuretés plus faible (moins d'impuretés peuvent atteindre la surface du substrat pendant le même temps de dépôt). Par conséquent, la pulvérisation cathodique peut avoir recourt à des gaz précurseurs de moins bonnes qualités avec un taux d'impuretés supérieur.

2.2 Techniques de caractérisation

Différentes techniques de caractérisations ont permis d'étudier les matériaux à changement de phase au cours de ce projet. Celles-ci sont détaillées dans les sections suivantes.

2.2.1 Spectroscopie d'émission optique

Cette méthode est la plus fréquemment utilisée pour analyser le plasma car elle est relativement simple à mettre en œuvre et non perturbatrice. Les espèces excitées radiatives (neutres ou chargées) présentes dans le plasma sont identifiées grâce à cette technique. En effet, lors de la désexcitation d'une espèce A^* excitée dans le plasma, un photon d'énergie $h\nu$ est émis. Il a pour longueur d'onde $\lambda = \frac{c}{\nu}$. h est la constante de Planck, ν la fréquence et c la vitesse de la lumière dans le vide. Le processus de désexcitation est donc le suivant :



Un spectre d'émission optique est donc obtenu grâce aux photons émis par l'ensemble des espèces radiatives présentes. Comme les longueurs d'onde de désexcitation sont connues pour une espèce donnée, l'analyse du spectre permet d'identifier les espèces radiatives présentes et de suivre leurs évolutions [5].

2.2.2 Caractérisations par faisceaux ionique et électronique

Les méthodes de caractérisation par faisceaux d'ions et d'électrons ont permis de mesurer précisément les compositions des différents matériaux à changement de phase déposés par pulvérisation cathodique. Les pourcentages de dopants incorporés dans ces matériaux ont également été déterminés.

2.2.2.1 Analyse de l'émission de rayons X par interaction avec une particule (PIXE)

La méthode d'analyse PIXE (*Particule Induced X-ray Emission*) est basée sur l'utilisation d'un faisceau d'ion. Celui-ci va ioniser les couches inférieures de l'atome cible et la lacune électronique créée va être comblée par un électron d'une couche électronique supérieure à celle ionisée. L'excédent énergétique est relaxé par émission de photons X caractéristiques de l'atome ionisé car l'énergie E de chaque photon est liée au numéro atomique Z de l'atome émetteur (loi de Moseley, équation (2.4)).

$$E = C(Z - s)^2 \quad (2.4)$$

La méthode PIXE dispose de plusieurs avantages. En effet, le rendement de production de rayons X est très élevé ce qui permet d'avoir une intensité de faisceau extrêmement faible, de l'ordre de 1 nA. Cette méthode est donc non-destructive. De plus les mesures sont réalisées rapidement (quelques minutes) et l'intensité du fond continu est très réduite. Cette technique d'une très grande sensibilité, la limite de détection pouvant atteindre la partie par million (ppm), est particulièrement adaptée au dosage des éléments présents à l'état de traces et permet de déterminer la composition d'une cible inconnue avec une précision de l'ordre de 5%. L'imprécision sur la mesure est due à des effets de matrices complexes provoqués par des ralentissements des protons incidents dans l'épaisseur de la cible, à l'atténuation des rayons X émergents ainsi qu'à la fluorescence secondaire.

2.2.2.2 Analyse par rétrodiffusion d'ions (RBS)

La rétrodiffusion de Rutherford (RBS, *Rutherford BackScattering*) est une des méthodes d'analyse par faisceau d'ions les plus employées en science des matériaux. Son principe est basé sur la diffusion élastique, c'est-à-dire avec conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique du système projectile / cible, d'un ion incident après interaction coulombienne (électrostatique) entre son noyau et celui de l'atome cible. Pour un angle de diffusion θ donné, choisi en général dans une gamme de 150° à 170° par rapport à la direction du faisceau, l'énergie des ions rétrodiffusés après interaction est caractéristique de la masse du noyau cible. Le facteur K, appelé facteur cinématique, est exprimé au travers de la relation (2.5) et permet de calculer cette masse.

$$E_\theta = K^2 E_{incident}$$

avec :

$$K = \frac{(\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta)^2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (2.5)$$

La probabilité ou section efficace de la diffusion suivant la loi de Rutherford est proportionnelle à $Z^2/E^2(\sin \frac{\theta}{2})^4$, Z correspondant au nombre atomique de l'atome cible, E représentant l'énergie des ions incidents et θ étant l'angle de diffusion.

Il s'agit donc d'une technique particulièrement appropriée à l'analyse des éléments lourds et intermédiaires comme le germanium et le tellure déposés sur un substrat plus léger comme le silicium. Le spectre obtenu lors de l'analyse d'une cible épaisse est constitué de marches successives correspondant à chaque élément constitutif de la cible. La hauteur de

chaque marche est, en première approximation, proportionnelle à la concentration atomique de l'élément. Pour un échantillon mince, le spectre obtenu contient une succession de pics étroits et leurs intensités sont également fonction des concentrations atomiques des éléments. Un spectre RBS contient intrinsèquement des informations sur la distribution en profondeur des éléments de la cible car les pertes d'énergies de l'ion incident et de l'ion rétrodiffusé, se produisant lors de leurs trajets respectifs au sein de la cible, sont consignées dans des tables et dans les logiciels de traitement des spectres RBS.

2.2.2.3 Analyse par réaction nucléaire (NRA)

La méthode d'analyse par réaction nucléaire (NRA, *Nuclear Reaction Analysis*) est basée sur l'étude des réactions nucléaires induites entre un faisceau d'ions primaires légers comme les protons, les deutons ou plus rarement par des ions plus lourds comme ^{15}N ou ^{19}F et les noyaux de la cible. La gamme d'énergie accessible avec de petits accélérateurs ne permet d'obtenir des réactions nucléaires qu'avec des noyaux cibles légers. En effet, lorsque les atomes cibles sont lourds, la répulsion électrostatique (barrière coulombienne) devient trop élevée pour que l'ion incident puisse s'approcher suffisamment et induire la réaction nucléaire. Cette méthode est donc particulièrement utile pour doser des éléments légers tels que le soufre, le lithium, l'azote, le bore ou encore le carbone avec une sensibilité de l'ordre de quelques dizaines de ppm.

Lorsque la réaction nucléaire a lieu, un photon ou un ion secondaire caractéristique du noyau cible est émis, permettant d'avoir une sélectivité élevée allant jusqu'au niveau isotopique (les isotopes n'ayant pas le même nombre de nucléons, le produit de réaction détecté est différent).

Il existe deux types d'analyse par réaction nucléaire. Celui basé sur les réactions ion / rayon gamma est appelé PIGE (*Particle-Induced Gamma-ray Emission*) et est complémentaire de la technique d'analyse PIXE. L'autre type est basé sur des réactions ion / ion et fournit des informations sur la distribution en profondeur des éléments, complétant ainsi la technique RBS. Certaines réactions nucléaires possèdent une résonance étroite dans leur fonction d'excitation (variation de la section efficace avec l'énergie). Elles sont très intéressantes pour déterminer le profil de concentration d'un élément en fonction de la profondeur.

2.2.3 La diffraction des rayons X (XRD)

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD, *X-Ray Diffraction*) est basée sur l'utilisation d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ et d'incidence θ qui est dirigé sur l'échantillon à analyser. La diffraction de ce faisceau sur les plans cristallographiques de l'échantillon est analysée en indexant les pics de diffraction grâce aux indices de Miller

hkl . La taille des cristallites orientées selon hkl , D_{hkl} , est calculée à l'aide de la formule de Scherrer (2.6) :

$$D_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{2\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta} \quad (2.6)$$

Avec λ la longueur d'onde du faisceau X (1,5406 Å en général), $\beta_{\frac{1}{2}}$ la largeur à mi-hauteur en radians et θ l'angle d'apparition du pic de diffraction considéré.

Une description plus détaillée de la diffraction des rayons X est donnée en **Annexe 2** (cf.p.262).

De plus, grâce à la méthode des $\sin^2 \Psi$ permettant de mesurer l'état de contrainte du matériau et au coefficient de poisson du matériau non contraint, il est possible de déterminer la distance inter-réticulaire d_{hkl} libre de contrainte. Des données sur la structure cristalline à l'ordre local peuvent être obtenues car cette méthode ne tient pas compte des contraintes mécaniques dues aux traitements thermiques par exemple. Cette analyse a donc contribué à l'étude de l'influence de l'ajout de dopants comme l'azote et le carbone sur la structure cristalline du matériau GeTe.

2.2.4 La réflexion des rayons X (XRR)

La réflectométrie des rayons X (XRR, *X-Ray Reflectometry*) est basée sur l'utilisation d'un faisceau de rayons X dont la réflexion est mesurée à incidence rasante (de 0° à 5°) sur un échantillon plan [6]. Cette technique permet d'obtenir trois paramètres : l'épaisseur de la couche mesurée, sa rugosité ainsi que sa densité. Il faut noter que les mesures d'épaisseurs ne sont possibles que si elles sont supérieures à la rugosité. La valeur de cette dernière nécessite d'être corrigée par un coefficient constant pour être identique à la valeur absolue relevée par microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy*) par exemple. De manière globale, le domaine de mesure se situe entre 10 nm et 300 nm car pour des épaisseurs plus élevées les franges d'interférences ne peuvent plus être différenciées. L'intérêt principal de cette méthode est qu'elle permet de déterminer les propriétés physiques d'un empilement de plusieurs couches de matériaux différents. L'**Annexe 3** donne une description plus détaillée de cette technique d'analyse (cf.p.269).

Les épaisseurs des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et GeTe préparés par PVD ainsi que leurs variations de densité entre leurs états amorphes et cristallins ont été mesurées par XRR .

2.2.5 La spectroscopie EXAFS

La spectroscopie EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine structure*) est une méthode d'analyse de spectrométrie basée sur l'absorption des rayons X et utilisant généralement

le rayonnement synchrotron de haute énergie. Cette technique d'analyse permet d'obtenir des informations sur l'environnement atomique d'un élément donné. Au contraire de techniques d'analyses comme la diffraction des rayons X qui nécessitent que l'échantillon possède une structure régulière, la spectroscopie EXAFS permet de sonder tout type de milieu, qu'il soit solide, liquide, gazeux ou qu'il s'agisse d'une interface. Pour obtenir de meilleures informations, la spectroscopie EXAFS est couramment utilisée avec la technique XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*).

Principe : L'échantillon à analyser est soumis à un faisceau de rayons X dont l'énergie est variable. Lorsque cette énergie est égale à l'énergie de transition d'un électron de cœur de l'atome vers un niveau hors de l'atome, un seuil d'absorption correspondant à l'éjection de cet électron est observé. La région proche du maximum d'absorption, caractéristique de l'état électronique de l'élément, correspond à la zone d'analyse de la méthode XANES. Après le seuil d'absorption, des oscillations sont observées sur plusieurs centaines d'électronvolts, correspondant à la zone d'analyse de la méthode EXAFS. En effet, ces oscillations sont caractéristiques de la distance entre l'atome excité et ses premiers voisins au sein de l'échantillon et renseignent également sur la nature de ces premiers voisins.

Les oscillations proviennent de la dualité onde-corpuscule du photo-électron éjecté de l'atome excité. En effet celui-ci peut être considéré comme une onde sphérique qui est diffractée par les atomes voisins. Ces derniers, d'après le principe Huygens-Fresnel, émettent à leur tour chacun une onde sphérique interférant avec l'onde incidente. Des variations de l'absorption sont donc observées et les longueurs d'ondes de ces variations dépendent de la nature des atomes voisins, de leur distance et, dans certains cas, de leur nombre et des angles qu'ils forment entre eux.

Le signal EXAFS correspond donc à l'état final d'interférence dû à la diffraction du photo-électron émis sous forme d'une onde sphérique dont la longueur d'onde s'exprime par l'équation (2.7) :

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (2.7)$$

avec :

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (2.8)$$

E correspond à l'énergie du photon incident et E_0 est la valeur d'énergie du seuil étudié. La théorie de l'EXAFS consiste en une théorie de courte portée, monoélectronique et monodiffraction. Pour un désordre thermique et statistique modéré et pour une énergie relativement élevée (60 eV), la modulation du taux d'absorption en EXAFS, normalisée par rapport à l'absorption due au bruit de fond est donnée par l'équation (22) :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.9)$$

Pour pouvoir relier χ aux paramètres structuraux, il faut convertir l'énergie E en vecteur d'onde du photo-électron k (cf. équation (2.8)). Cette transformation donne $\chi(k)$ exprimé par l'équation :

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_i(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \frac{\sin(2kr_j + \varphi_j(k))}{kr_j^2}$$

avec :

- $F_j(k)$ l'amplitude de diffraction provenant de chacun des N_j atomes voisins de type j possédant un facteur de Debye-Waller de σ_j (afin de prendre en compte les vibrations liées à la température et au désordre statistique) à une distance r_j .
- $\varphi_j(k)$ le déphasage total subit par le photo-électron.
- $e^{-2r_j/\lambda(k)}$ un facteur lié aux pertes d'énergies inélastiques, λ correspondant au libre parcours moyen du photo-électron.
- $S_i(k)$ le facteur de réduction d'amplitude dû aux effets d'interaction.

Analyse des données : Au contraire de la méthode d'analyse XANES dont les données sont utilisables directement, la spectroscopie EXAFS nécessite un traitement mathématique préalable. Le signal EXAFS est extrait du spectre d'absorption puis subit une transformée de Fourier. Sur cette dernière, les différentes contributions des atomes environnant l'atome excité apparaissent. Ces contributions sont ensuite analysées après une transformée de Fourier inverse. La méthode consiste donc à simuler ces contributions à l'aide de valeurs théoriques et permet de déduire la distance entre un atome rétrodiffuseur et un atome absorbeur ainsi que le nombre d'atomes rétrodiffuseurs pour ce même atome absorbeur, correspondant à un nombre moyen de coordination.

La méthode complémentaire XANES, mesurable à une fraction d'électronvolt près, permet d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation de l'élément étudié et dépend de la symétrie du champ local autour de l'atome central.

2.2.6 La spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) est basée sur l'interaction entre un rayonnement X et la matière. Cette interaction provoque l'émission d'électrons provenant des niveaux atomiques excités [7]. Le spectre d'énergie

correspondant à ces photoélectrons est un ensemble de pic représentant chacun un élément dans un état d'excitation donné. La nature des liaisons chimiques de l'échantillon peut alors être déterminée qualitativement par l'analyse des énergies de liaisons des pics. De plus, les intensités de ces derniers, corrigées par la section efficace de photoémission des éléments, autorisent la quantification relative des éléments de la couche.

Sur la figure 2.6 sont représentés les spectres XPS de films minces de germanium, d'antimoine et de tellure déposés par PVD, ces trois éléments étant les composants principaux des matériaux à changement de phase ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeTe , Sb_2Te_5).

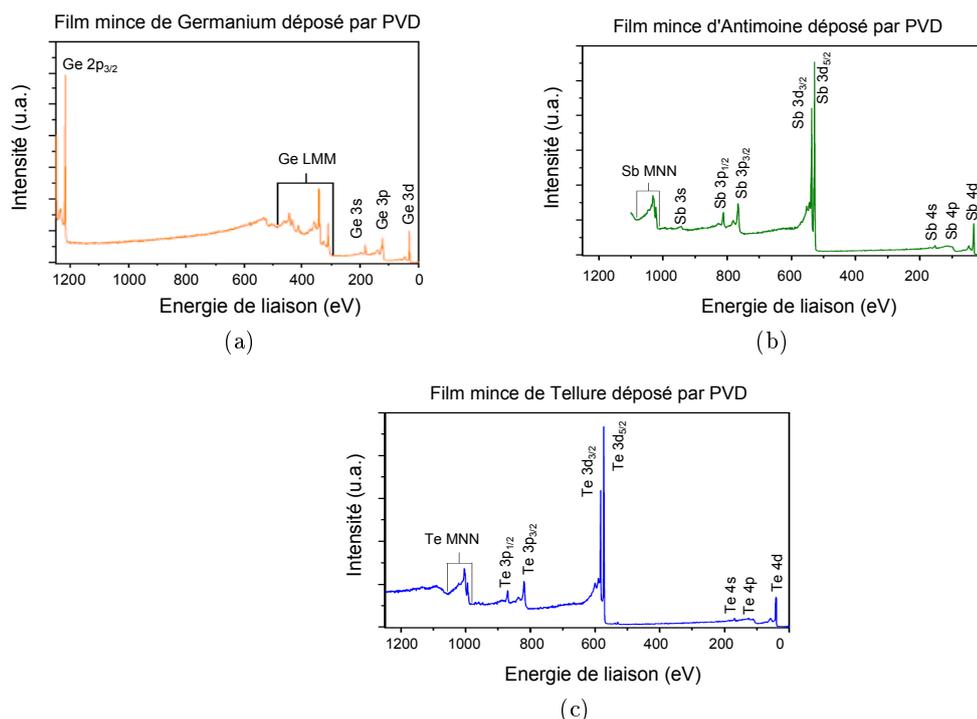


FIGURE 2.6: Spectres XPS des éléments (a) Ge, (b) Sb et (c) Te déposés par PVD en films minces.

Il peut être observé que chaque spectre présente un pic de plus haute intensité, à savoir Ge 2p vers 1220 eV pour le germanium, Sb 3d vers 530 eV pour l'antimoine et Te 3d vers 570 eV pour le tellure, qui peut être utile à l'analyse de l'environnement chimique et pour la quantification relative des éléments. Cependant, le spectre du germanium diffère fortement de ceux des deux autres éléments avec notamment la position du pic le plus intense à plus haute énergie, rendant la comparaison difficile. Pour effectuer celle-ci, il faut se placer dans des domaines d'énergie équivalents, en se basant sur les niveaux de cœur Ge 3d, Sb 4d et Te 4d (pic le plus à droite sur les différents spectres).

L'analyse a été effectuée en utilisant une lentille de collection multicanaux permettant la

réalisation de différentes mesures pour différents angles de collection en mode PARXPS (*Parallel Angle Resolved XPS*). Cette méthode permet de déterminer des épaisseurs très faibles de l'ordre de quelques nanomètres. L'essentiel des mesures XPS effectuées sur les matériaux à changements de phase du projet e-PCRAM a été réalisé au cours du travail de thèse d'E. Gourvest [8].

2.2.7 La spectroscopie RAMAN

La technique d'analyse appelée spectroscopie Raman est basée sur l'interaction élastique entre les photons d'un faisceau lumineux incident de fréquence connue et les constituants du matériau à analyser. Cette méthode dispose d'une excellente résolution spatiale définie par la taille d'un spot laser focalisé et permet de contrôler les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs et métalliques. En effet, cette analyse permet d'extraire des informations concernant la position et le profil des bandes caractéristiques des semi-conducteurs et donc de déduire la distribution spatiale de nombreuses grandeurs physiques comme les contraintes ou les orientations cristallographiques et ceci pour des volumes d'échantillons très faibles, de l'ordre de la dimension des grains, ce qui n'est pas accessible avec la diffraction des rayons X. C'est pourquoi cette méthode d'analyse a été utilisée de façon complémentaire avec la diffraction des rayons X afin de caractériser les phases cristallines des différents matériaux à changement de phase à l'ordre local. En outre, la spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur la structure de l'état amorphe car elle est sensible aux modes vibrationnels du matériau caractérisé.

Sur la figure 2.7, les spectres Raman d'un échantillon du matériau GeTe en phase amorphe et en phase cristalline peuvent être observés. En analysant les différences entre ces deux spectres, il est possible d'interpréter les modifications des modes vibrationnels entre l'état amorphe et l'état cristallin. Pour cela, un four de recuit *in situ* a été utilisé afin de suivre les changements se produisant durant la transition de phase. Ce travail a été réalisé principalement durant la thèse d'E. Gourvest [8].

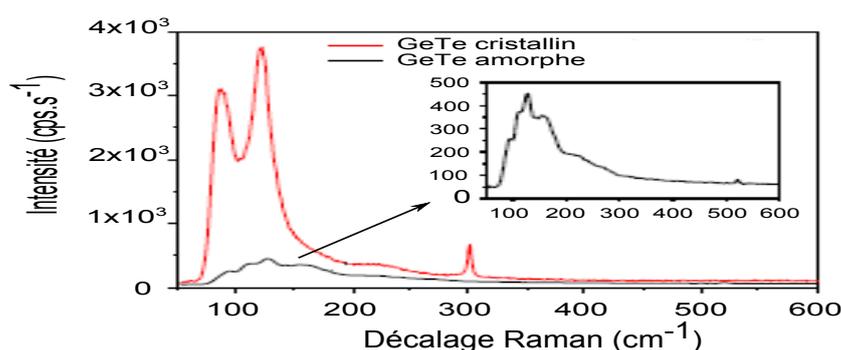


FIGURE 2.7: Spectres Raman d'un échantillon du matériau GeTe à l'état amorphe et à l'état cristallin.

2.2.8 L'ellipsométrie

L'utilisation grandissante des traitements de surface dans les domaines de l'optique, de la métallurgie ou encore des semi-conducteurs, a contribué au développement de techniques optiques d'analyse de surface telles que l'interférométrie, la réflectométrie ou l'ellipsométrie. Cette dernière est une méthode optique de caractérisation et d'analyse de surface qui est basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après sa réflexion sur une surface plane de l'échantillon. Bien que son principe soit connu depuis plus d'un siècle, l'essor de cette technique d'analyse s'est intensifié au cours des vingt dernières années avec l'apparition d'ellipsomètres spectroscopiques, plus particulièrement dans le domaine de la micro-électronique [9]. En effet, il faut distinguer l'ellipsométrie à une seule longueur d'onde, la plus simple, à l'ellipsométrie spectroscopique pouvant réaliser des mesures sur tout un spectre et permettant d'interpréter des structures complexes (multicouches, rugosité d'interface, homogénéité, etc.). L'ellipsométrie dispose de plusieurs atouts, notamment son caractère non-destructif, sa large gamme de mesure allant d'une fraction de couche monoatomique à quelques micromètres ainsi que la possibilité de contrôler *in situ* l'épaisseur de couches pendant leur croissance en temps réel. C'est pourquoi cette méthode d'analyse est largement mise en œuvre pour la caractérisation des milieux isotropes et trouve de nombreuses applications :

- La mesure des constantes optiques des matériaux.
- La mesure de l'épaisseur des couches minces, du nanomètre au micromètre.
- Le suivi *in situ* de la croissance d'une couche.
- La caractérisation des interfaces liquide / solide ou liquide / liquide.
- La mesure de rugosité de surface.

Le principe d'un ellipsomètre spectroscopique consiste donc à envoyer une onde électromagnétique de type laser à travers un dispositif miroir plan / miroir concave afin d'éviter la divergence de cette onde. Le faisceau est ensuite polarisé à l'aide d'un polariseur avant d'entrer en contact avec l'échantillon. Après réflexion, il passe au travers d'un analyseur avant d'être transmis au spectromètre. La figure 2.8 schématise un ellipsomètre spectroscopique.

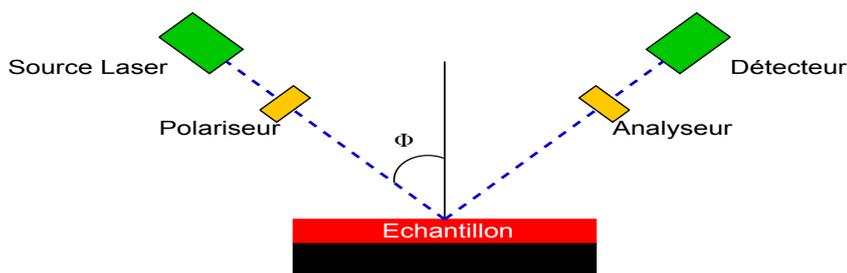


FIGURE 2.8: Schéma représentatif d'une analyse ellipsométrique.

Plus d'informations sur l'ellipsométrie peuvent être trouvées en **Annexe 4** (cf.p.271).

2.2.9 La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM, *Atomic Force Microscopy*) est une technique d'analyse locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe de cette analyse est basé sur les interactions entre un échantillon et une pointe placée sur un microlevier. La surface de l'échantillon est scannée par la pointe AFM dont la hauteur varie selon un paramètre de rétroaction. Cette hauteur est enregistrée par un ordinateur, permettant la reconstitution de l'image de la surface. La microscopie à force atomique donne accès à une vaste gamme de propriétés des surfaces, qu'elles soient mécaniques, magnétiques ou électriques, rapidement et avec une bonne résolution spatiale. Le microscope peut fonctionner à l'air, sous vide ou encore en milieu liquide, fournissant des images primordiales pour de nombreux domaines tels que les nanotechnologies et surtout la biologie. La microscopie à force atomique participe à de nombreuses découvertes en recherche fondamentale à l'échelle du nanomètre mais est aussi au cœur des domaines industriels et technologiques, notamment du fait de sa relative simplicité de mise en œuvre pour des caractérisations de contrôle dans le domaine de la microélectronique par exemple.

Principe et mode de fonctionnement : Les atomes ont une tendance naturelle à s'attirer, formant des molécules ou des cristaux lorsque l'affinité entre eux est grande. Cependant, dans la plupart des cas, cette attraction est très faible et perceptible uniquement à faible distance. Elle est caractérisée par les forces de Van der Waals. Quand les atomes sont très proches, le phénomène inverse se produit, les atomes se repoussent car les électrons de leur cortège électronique subissent la répulsion électrostatique. Il existe donc une distance d'équilibre au-delà de laquelle les forces de Van der Waals contribuent à rapprocher les atomes et en dessous de laquelle la répulsion électrostatique contribue à les éloigner les uns des autres.

C'est ce phénomène d'attraction / répulsion qui est utilisé dans la microscopie à force atomique entre les atomes surfaciques et la pointe sondeuse. Cette dernière est montée sur un levier très flexible (appelé cantilever) dont la flexion, correspondant à la force d'interaction entre la surface sondée et la pointe, est mesurée au cours de l'expérience.

Plusieurs modes de fonctionnement existent en microscopie à force atomique et ceux-ci peuvent être classés en deux catégories : le mode contact (statique) et les modes dynamiques comprenant la modulation d'amplitude, aussi appelée contact intermittent ou « *tapping* » (bien qu'il soit possible qu'il n'y ait aucun contact entre la surface de l'échantillon et la pointe), et la modulation de fréquence, aussi appelée non-contact résonant (bien qu'il soit possible que la pointe indente l'échantillon) :

- Le mode statique contact consiste à se servir des forces répulsives. En effet, la pointe appuie sur la surface de l'échantillon et est repoussée selon le principe de Pauli, le microlevier étant donc dévié. La rétroaction est effectuée sur la mesure de la direction de la déviation.
- Le mode d'amplitude, dit « *tapping* » commercialement, est le mode le plus utilisé. Celui-ci consiste à faire vibrer le microlevier à sa fréquence propre de résonance, typiquement de l'ordre de la centaine de kHz, avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe va interagir avec la surface de l'échantillon l'amplitude va décroître car la fréquence de résonance change. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.
- Le mode modulation de fréquence permet d'accéder à des résolutions atomiques. Il est essentiellement utilisé sous vide. Il est plus délicat à gérer que le mode modulation d'amplitude mais permet de séparer directement l'effet des forces conservatives et dissipatives.

Le principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique est schématisé sur la figure 2.9.

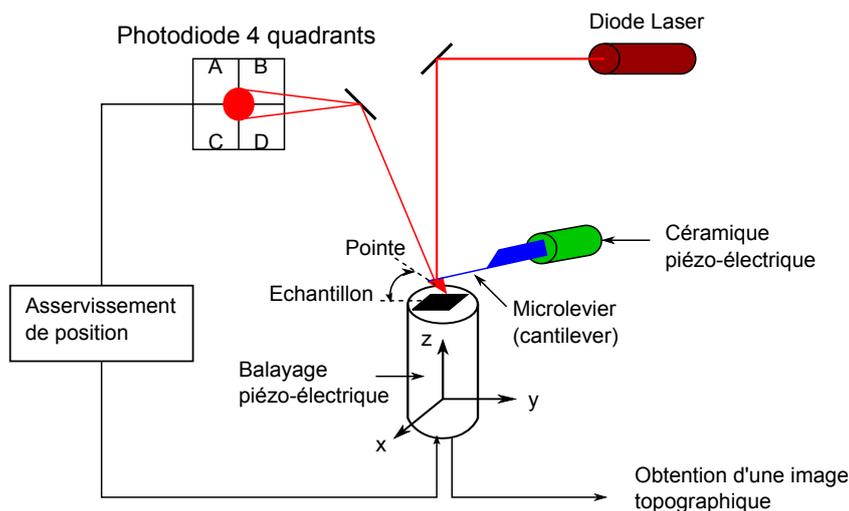


FIGURE 2.9: Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Mesure de la déviation du microlevier : Plusieurs méthodes pour mesurer la déviation du levier existent mais la plus usuelle est la mesure via la réflexion d'un laser. Pour cela la pointe est montée sur un microlevier réfléchissant sur lequel est focalisé un laser. Si ce dernier dévie, alors le levier s'est incliné (dans un sens ou dans l'autre) d'une manière révélatrice des forces d'interactions entre la surface de l'échantillon et la pointe. La mesure de la déviation de la pointe s'effectue donc par l'analyse de la modification de la position du faisceau laser grâce à un quadrant de photodiodes (photodiode circulaire divisée en quatre quarts égaux selon deux diamètres ; cf. figure 2.9).

Lorsqu'il n'y a pas déviation du faisceau laser, celui est au centre de la photodiode quatre quadrants. Par contre, si le faisceau est dévié vers le haut par exemple, les deux photodiodes supérieures recevront plus de signal que celles du bas, provoquant une différence de tension. C'est cette dernière qui est utilisée pour la mesure de la rétroaction.

La mesure de la déviation par laser présente donc l'avantage d'être facile à mettre en œuvre. Elle permet également d'accéder à une mesure secondaire qui est celle de la friction. Lorsque la pointe entre en contact avec la surface de l'échantillon, elle va générer des frottements et infléchir le microlevier autour de son axe. Cette déviation va provoquer cette fois une différence de tension entre les photodiodes situées à droite et à gauche de la photodiode quatre quadrants. La connaissance des forces de frottement entre la pointe et la surface permet d'obtenir qualitativement la nature chimique de la surface.

Résolution : Au travers de la méthode de mesure il apparaît que la résolution du microscope à force atomique est essentiellement due à la dimension du sommet de la pointe, correspondant à son rayon de courbure. Excepté pour le mode non-contact, la microscopie à force atomique est basée sur l'utilisation des forces répulsives, c'est-à-dire de contact. Les pointes très fines s'abiment donc rapidement (et la surface de l'échantillon également). Avec l'utilisation du mode « *tapping* », le contact est intermittent permettant d'user moins vite les pointes ou d'en utiliser des plus fines, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. La résolution latérale est donc de l'ordre de cette dizaine de nanomètres tandis que la résolution verticale est elle de l'ordre de l'angström, permettant ainsi de visualiser des marches atomiques sur une surface suffisamment propre. La surface pouvant être scannée va dépendre de la céramique piézoélectrique utilisée, pouvant aller de 100 nm² à environ 150 μm².

2.2.10 La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS, *Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy*) est une méthode d'analyse permettant de caractériser la composition élémentaire, isotopique et moléculaire de la surface d'un matériau. Pour cela, l'échantillon est bombardé avec un faisceau d'ions primaires. Une partie de la matière pulvérisée de l'échantillon est ionisée et ces ions secondaires sont accélérés vers un spectromètre de masse permettant l'analyse de la surface de l'échantillon. Afin de déterminer la composition en fonction de la profondeur, un second faisceau d'ions (Cs⁺, O²⁻) est utilisé pour abraser progressivement l'échantillon. Lorsque le faisceau primaire a une énergie d'impact inférieure à 500 eV, la résolution de l'analyse en profondeur est inférieure au nanomètre. L'analyse quantitative est possible grâce à des échantillons de référence contrôlés par une autre technique. Il est possible de réaliser des analyses locales de rapports isotopiques avec une précision de 0,01%. La spectrométrie de masse des ions

secondaires permet également d'obtenir des détections limite d'éléments traces entre 10^{12} et 10^{16} atomes/cm³.

La spectrométrie de masse des ions secondaires est donc une méthode d'analyse destructive, typiquement sur une zone de quelques centaines de μm^2 . Bien qu'il s'agisse de la technique d'analyse de surface la plus sensible, son interprétation quantitative précise est plus difficile que pour d'autres techniques.

Principe : L'interaction entre une source pulsée d'ions primaires mono ou multi-atomique (Ga^+ , Bi^{n+} , Au^+ , C_{60}^+ , ...) de quelques centaines d'eV à quelques dizaines de keV et l'échantillon à analyser provoque la pulvérisation des atomes de surface de ce dernier comme le montre la figure 2.10. Une partie de ces atomes pulvérisés est ionisée et les ions secondaires produits sont accélérés dans l'analyseur de temps de vol avec une énergie de quelques keV. Le temps de parcours des ions secondaires au sein de cette analyseur est proportionnel à la racine carrée du ratio masse / charge ($E = \frac{1}{2}mv^2$) du fait que leurs énergies cinétiques soient fixées par la tension d'extraction. Comme le faisceau d'ions primaires est pulsé, avec des impulsions de l'ordre des nanosecondes, le temps de vol des ions peut être chronométré et leurs masses déterminées, les plus légers étant les plus rapides. Plus le temps de comptage est long, plus des ions ou groupement d'ions de masses élevées sont détectés. En utilisant un dispositif permettant le balayage du faisceau d'ions primaires, il est possible d'obtenir une cartographie des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface avec une résolution submicronique.

Tout matériau à l'état solide et compatible avec l'ultra-vide peut être analysé grâce à cette méthode.

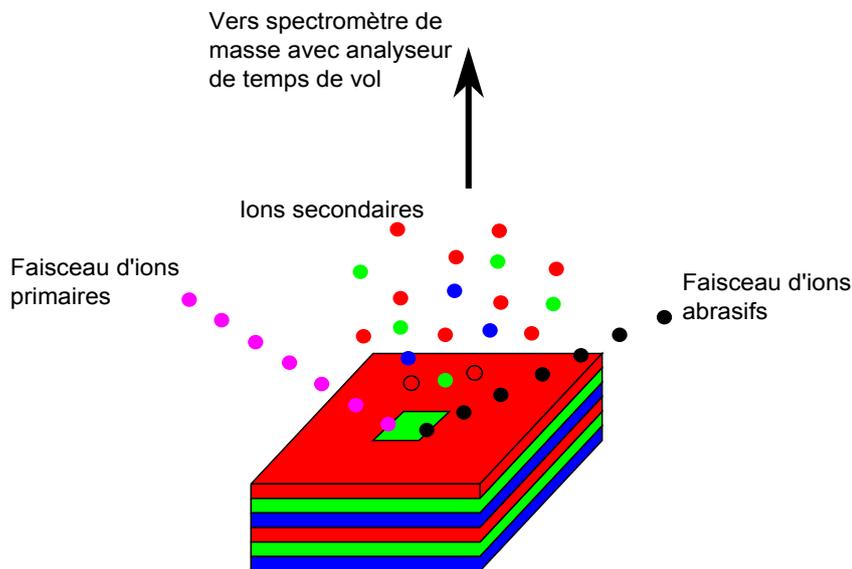


FIGURE 2.10: Principe de l'analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol.

2.2.11 Réflectivité optique / Résistivité électrique

Pour évaluer un matériau à changement de phase, sa température de cristallisation ainsi que l'énergie d'activation de sa cristallisation sont des informations primordiales. Grâce à ces deux paramètres, l'estimation d'une part de la stabilité de la phase amorphe face à une cristallisation spontanée et, d'autre part, de la cinétique de cristallisation (qui influe sur la vitesse d'écriture dans un dispositif intégré) peut être effectuée. C'est pourquoi ces deux paramètres donnent une première indication sur les capacités d'archivage de l'information du matériau avant son intégration dans une cellule PCRAM.

Sur la figure 2.11, le temps de rétention de l'information est donnée en fonction de la valeur de l'énergie d'activation de la cristallisation ainsi que de la température de cristallisation, à partir d'une loi d'Arrhenius de type $t = A \cdot \exp(-E_a/K_B T)$. Connaissant les valeurs de l'énergie d'activation de cristallisation et la température pour laquelle le matériau cristallise en une seconde, ce graphique donne une extrapolation du temps de stabilité de la phase amorphe à 150°C.

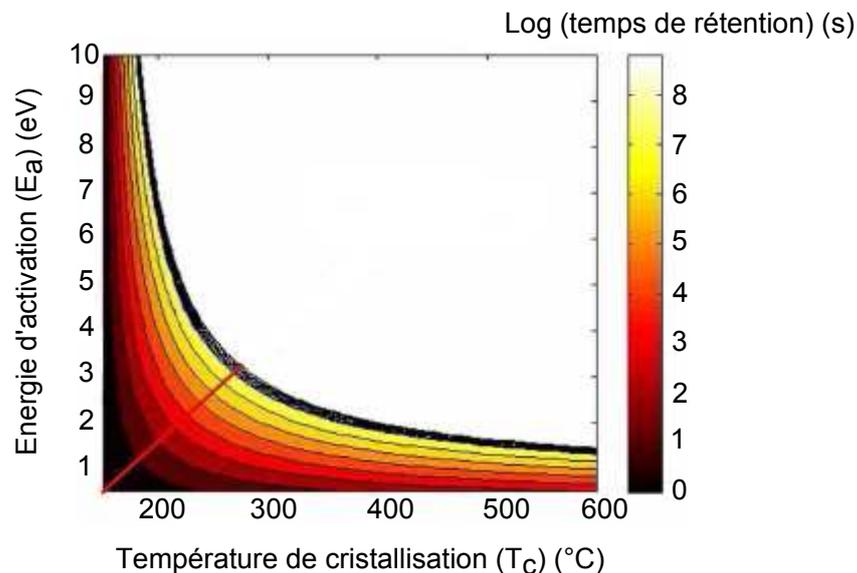


FIGURE 2.11: Impact de l'énergie d'activation et de la température de cristallisation sur le temps de rétention des données pour un matériau à changement de phase non intégré.

Afin de mesurer ces deux paramètres, deux méthodes ont été employées : le suivi de l'évolution de la réflectivité optique à l'aide d'un laser sonde et le suivi de l'évolution de la résistivité électrique par mesure quatre pointes, en fonction de la température. La température de cristallisation est relevée lors du changement brusque de propriétés physiques, que ce soit la réflectivité ou la résistivité. En effet, l'état amorphe est peu réflecteur et très

résistif tandis que l'état cristallin est très réflecteur et peu résistif. Pour calculer l'énergie d'activation, la température de cristallisation est mesurée pour différentes rampes de chauffe selon la méthode de Kissinger [10, 11]. En effet, la vitesse de transformation d'un système d_x/d_t est égale au produit de deux fonctions, l'une dépendante de la fraction de transformation x et l'autre de la température T :

$$\frac{d_x}{d_t} = f(x).k(T) \quad (2.10)$$

L'équation suivante s'applique pour un processus activé thermiquement :

$$k(T) = k_o. \exp(E_a/k_B T) \quad (2.11)$$

avec :

- k_0 , un coefficient sans unité.
- E_a , l'énergie d'activation du système.
- k_B , la constante de Boltzmann.

En intégrant l'équation (2.10) par séparation de variable, l'équation devient :

$$\int_0^{x_c} \frac{d_x}{f(x)} = \frac{k_0}{\beta} \int_0^{T_c} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right).dT = \frac{k_0.E_a}{\beta.k_B} \int_{y_c}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2}.dy \quad (2.12)$$

avec :

$$y = E_a/k_B T \text{ et } y_c = E_a/k_B T_c$$

T_c correspond à la température pour laquelle une fraction donnée x_c a été transformée et $\beta = dT/dt$ correspond à la vitesse de chauffe. Pour $y_c \gg 1$, le terme $\int_{y_c}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} dy$ peut être approximé par $\frac{\exp(-y_c)}{y_c^2}$ (pour la majorité des réactions à l'état solide, y_c est compris entre 15 et 60). Le logarithme de l'équation (2.12) devient alors :

$$\ln \int_0^{x_c} \frac{d_x}{f(x)} = \ln \frac{k_0.E_a}{k_B} + \ln \frac{1}{\beta.y_c^2} - y_c \quad (2.13)$$

Pour une fraction transformée x constante, l'équation donne :

$$\ln\left(\frac{1}{T_c^2} \cdot \frac{dT}{dt}\right) = -\frac{E_a}{k_B T_c} + C \quad (2.14)$$

avec C une constante. La régression linéaire du tracé $\ln(\beta/T_c^2)$ en fonction de $1/T_c$ donne la pente $-E_a/k_B$.

La description des méthodes expérimentales donnant accès à ces paramètres sont données dans les paragraphes suivants. Le matériau est à l'état amorphe après dépôt PVD.

2.2.11.1 La réflectivité optique

L'échantillon à analyser est placé sur une platine chauffante et sa réflectivité est suivie en temps réel à l'aide d'un laser sonde rouge de longueur d'onde $\lambda = 670$ nm. La température maximale ainsi que la rampe de température peuvent être paramétrées et l'étude se déroule sous atmosphère d'argon ou sous vide afin d'éviter toute oxydation thermique de l'échantillon. La réflectivité est mesurée de manière absolue grâce à un étalonnage préalable à l'aide d'un échantillon d'aluminium dont la réflectivité est connue à la longueur d'onde du laser sonde. Par rapport à la mesure électrique quatre points décrite dans le paragraphe 2.2.11.2, l'appareil de mesure de réflectivité permet d'accéder à des températures plus élevées, sous atmosphère contrôlée et possède des rampes de température ajustables. Ce dispositif expérimental est décrit figure 2.12.

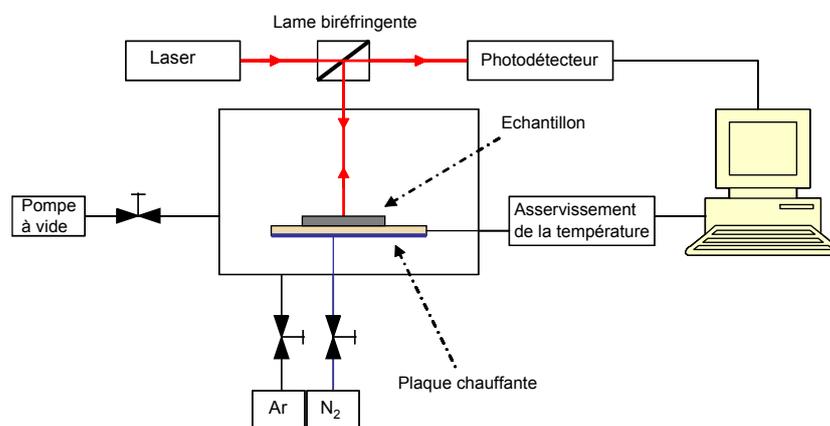


FIGURE 2.12: Schéma du dispositif expérimental de mesure de la réflectivité. La température maximale atteinte est de 400°C , sous atmosphère contrôlée. Les rampes de températures peuvent être choisies entre $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2.11.2 Mesure de la résistivité (méthode quatre pointes)

Lorsque l'épaisseur d'une couche de matériau déposé en pleine tranche, c'est-à-dire uniformément sur l'ensemble de la plaque, est connue, la résistivité électrique de ce matériau peut être déterminée par la mesure de sa résistance carrée. Pour cela, quatre pointes espacées d'une même longueur l sont mises en contact avec la surface de l'échantillon. Les deux pointes des extrémités imposent le courant alors que les deux autres relèvent la tension correspondante. Il faut noter que pour que la mesure soit valable, la distance l entre les pointes doit être fortement supérieure à l'épaisseur du film et très inférieure à la longueur de l'échantillon. Le dispositif expérimental est présenté figure 2.13.

La valeur de la résistance carrée est obtenue grâce à l'équation (2.15) :

$$R_{carrée} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \approx 4,53 \cdot \frac{V}{I} \quad (2.15)$$

Pour connaître la valeur de la résistivité, il faut multiplier la valeur calculée de la résistance carrée par l'épaisseur de la couche mesurée. Pour la mesure, l'échantillon est placé sur une platine chauffante et différentes vitesses de chauffe comprises entre $0,3$ et $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ peuvent être choisies. Comme l'expérience se déroule à l'air ambiant, la température maximale est fixée à 300°C pour empêcher une remontée de la résistivité due à la formation d'un oxyde thermique.

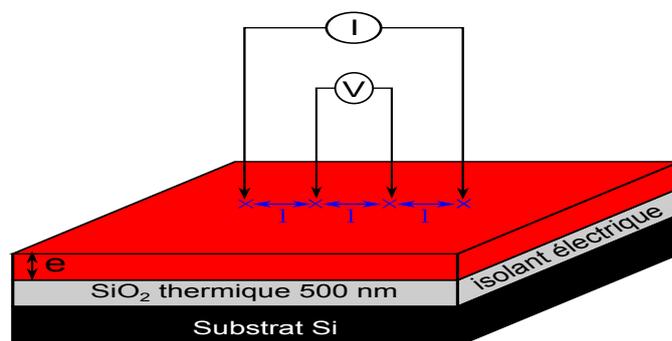


FIGURE 2.13: Schéma du dispositif expérimental pour le mesure de la résistivité par la méthode quatre pointes.

2.2.12 Le testeur statique

Le testeur statique est un dispositif permettant de caractériser optiquement les matériaux à changement de phase et notamment d'étudier leurs cinétiques d'amorphisation et de cristallisation. La figure 2.14 décrit le testeur statique. Celui-ci est constitué d'une diode laser bleue possédant une longueur d'onde égale à 405 nm . Le faisceau laser est

focalisé à l'aide de divers miroirs sur l'échantillon. Le faisceau réfléchi est dirigé vers une photodiode. Les réflectivités de l'échantillon, obtenues avant et après l'application des impulsions lasers, sont collectées par l'ordinateur. Une platine de mouvement peut déplacer l'échantillon selon les axes x et y et un programme LABVIEW est utilisé pour régler les puissances et durées des impulsions laser appliquées. Un oscilloscope permet également d'observer le signal reçu par la photodiode.

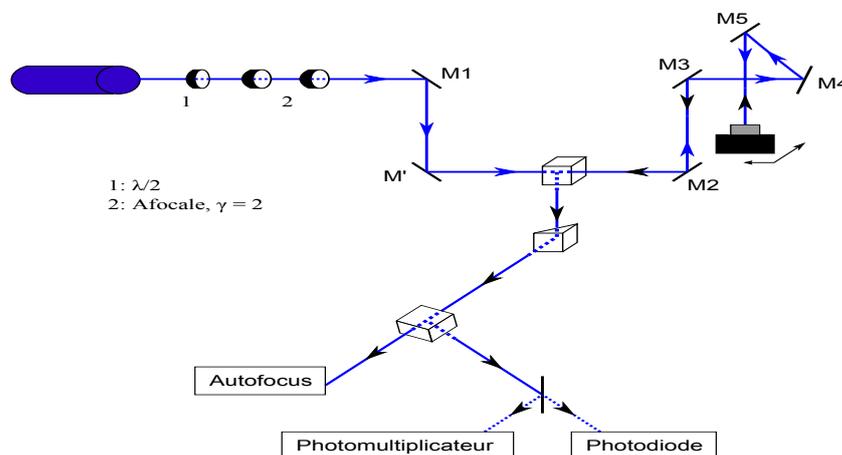


FIGURE 2.14: Schéma représentatif du testeur statique permettant de caractériser optiquement les échantillons.

2.2.13 Tests électriques sur les matériaux intégrés dans des dispositifs

Pour réaliser les tests électriques sur des dispositifs, un masque de lithographie dénommé PME1 a été fabriqué au LETI. Les différents matériaux à changement de phase étudiés ont été intégrés dans ces dispositifs puis des tests dynamiques $R(V)$ et $I(V)$ ont été effectués afin de caractériser le changement de phase dans des conditions proches du fonctionnement réel d'une cellule PCRAM. Pour cela, le dispositif est soumis à des impulsions électriques de durées et tensions variables pour observer le changement du matériau de la phase amorphe vers la phase cristalline et inversement.

2.2.13.1 Fabrication des dispositifs tests

Les matériaux à changements de phase ont donc été intégrés dans des dispositifs relativement simples pour valider les propriétés de commutation électrique et d'endurance. Ces dispositifs se basent sur les structures « champignons » apparaissant dans la littérature (cf. tableau 1.21, chapitre 1). En effet, cette structure possède l'avantage d'être compatible avec les procédés de dépôt PVD comme les procédés de dépôt CVD. Le masque PME1 permet de tester des dispositifs de 300 nm de diamètre (correspondant au diamètre

du « heater »). Cette dimension est largement supérieure à ce qu'il peut être vu dans la littérature mais permet tout de même d'évaluer les propriétés des nouveaux matériaux sans contraintes technologiques trop élevées.

La figure 2.15 présente les différentes étapes du processus de fabrication (« *process flow* ») d'un lot électrique PME1. Les substrats utilisés sont Si + SiO₂ thermique (épaisseur 500 nm).

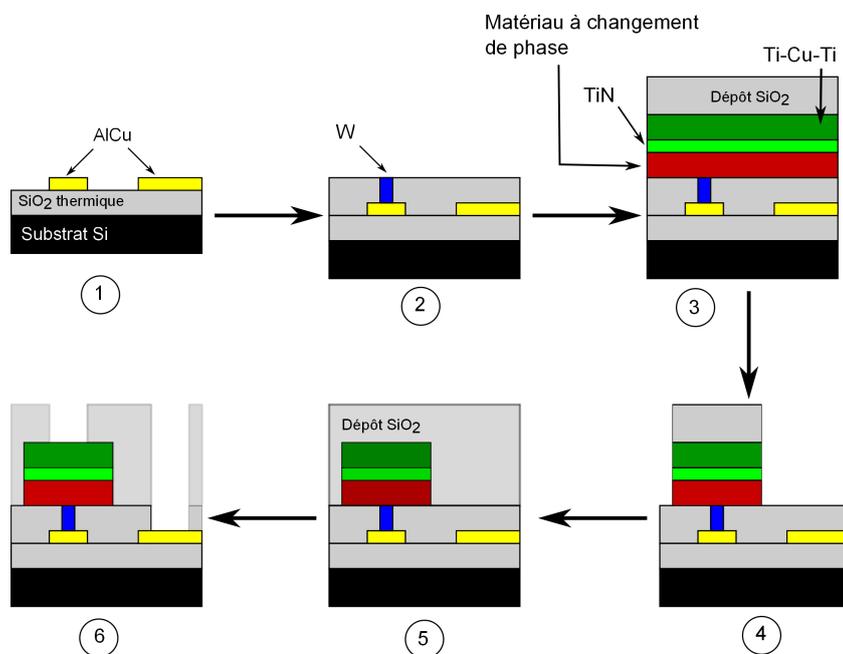


FIGURE 2.15: Processus de fabrication d'un dispositif électrique PME1.

L'étape 1 correspond à la fabrication des électrodes inférieures » :

- Oxydation thermique SiO₂ + planarisation.
- Dépôt AlCu par PVD.
- Lithographie AlCu.
- Gravure AlCu.
- Stripping AlCu.

L'étape 2 décrit la fabrication du « heater » :

- Dépôt SiO₂ + planarisation.
- Lithographie submicronique SiO₂ (via 300 nm).
- Gravure SiO₂ avec arrêt sur électrode inférieure.
- Stripping SiO₂.

- Dépôt W par CVD + planarisation avec arrêt sur SiO₂.

L'étape 3 concerne le dépôt du matériau à changement de phase et de l'électrode supérieure :

- Dépôt matériau à changement de phase (100 nm).
- Dépôt barrière de diffusion TiN (5 nm) par PVD.
- Dépôt électrode supérieure Ti-Cu-Ti par PVD.
- Encapsulation SiO₂.

L'étape 4 décrit la gravure des plots mémoires, et l'étape 5 l'encapsulation par SiO₂ :

- Lithographie électrode supérieure.
- Gravure partielle SiO₂ (RIE).
- Stripping SiO₂.
- Gravure des points mémoire (IBE).
- Encapsulation SiO₂.

Enfin, l'étape 6 présente l'aspect final après ouverture des contacts électriques :

- Lithographie contacts électriques.
- Gravure SiO₂ avec arrêt sur métal.
- Stripping SiO₂.

Une couche barrière de nitrure de titane (TiN) est déposée sur le matériau à changement de phase dans le même équipement de dépôt (AC CT 200). En effet, cette couche joue plusieurs rôles car elle permet d'une part d'encapsuler le matériau à changement de phase et d'éviter toute oxydation ou modification au contact de l'air ambiant et d'autre part d'empêcher la diffusion du titane de l'électrode supérieure au sein du matériau actif lors du fonctionnement du point mémoire. La forte affinité chimique entre le tellure et le titane a été étudiée par S. Loubriat pendant ses travaux de DRT [12] et a conduit à l'utilisation de cette couche protectrice qui possèdent également l'avantage de renforcer l'adhérence entre la couche de matériau à changement de phase et l'électrode supérieure.

Lors de l'étape de gravure, la dimension du matériau à changement de phase est laissée volontairement largement supérieure à celle du « heater ». En effet, les matériaux à changement de phase peuvent interagir très aisément avec des espèces environnantes et c'est pourquoi le volume programmable, situé uniquement au-dessus du « heater », est placé loin des interfaces latérales, ayant pu subir des altérations par réaction avec l'air ambiant entre l'étape de gravure et l'étape d'encapsulation, pour avoir une réponse réellement caractéristique du matériau. De plus, les matériaux à changement de phase

sont d'excellents isolants thermiques et le confinement de la chaleur autour du volume programmable est donc grandement amélioré.

A la suite des étapes décrites dans la figure 2.15, un recuit est réalisé à 250°C pendant 20 min sous atmosphère d'argon de manière à cristalliser le matériau initialement déposé à l'état amorphe. Ce recuit est primordial avant de réaliser les étapes de programmation car sans celui-ci, il est impossible de lire une différence de résistance.

2.2.13.2 Equipement de tests électriques des dispositifs

La figure 2.16 représente la caractéristique courant-tension d'un matériau à changement de phase. La lecture est réalisée pour de faibles tensions, très inférieures à la tension seuil V_{th} afin de ne pas perturber la mesure. Pour cela une mesure à champ faible est effectuée en fixant la tension à 0,1 V. Pour l'écriture, c'est-à-dire la cristallisation, les tensions des impulsions appliquées doivent être supérieures à la tension seuil et de durées suffisantes pour passer à l'état conducteur. Pour réaliser l'effacement, il faut appliquer des impulsions de tension beaucoup plus importantes afin que le chauffage par effet Joule soit assez intense pour dépasser la température de fusion du matériau.

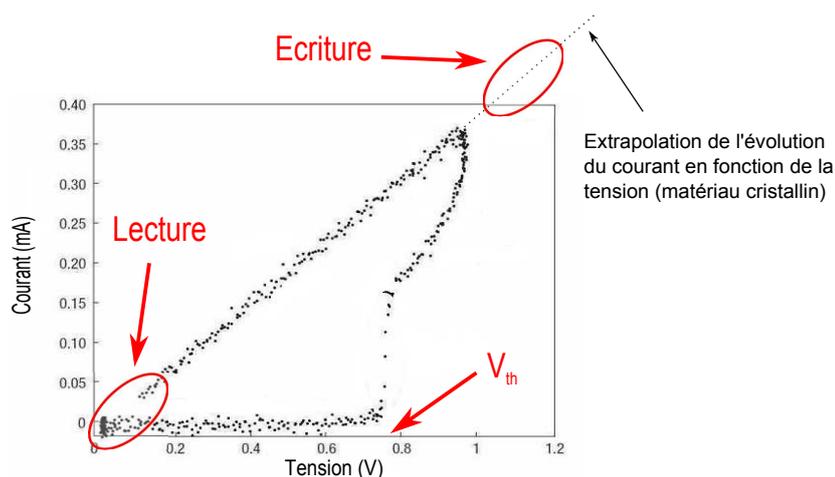


FIGURE 2.16: Domaines de lecture et d'écriture sur une courbe courant-tension caractéristique d'un matériau à changement de phase.

La figure 2.17 représente le dispositif de tests électriques. Celui-ci permet de programmer la cellule mémoire PCRAM ainsi que de lire la valeur de la résistance. Pour programmer la cellule, un générateur d'impulsion HP8110 est connecté aux lignes inférieure et supérieure de la cellule mémoire et une résistance de charge R_L de 50 Ω est utilisée pour adapter l'impédance des lignes électriques. Les impulsions générées ont des tensions et des durées variables, de 0 V à 10 V et de 25 ns à 1 μ s respectivement. Le courant fourni à chaque

impulsion est mesurée à l'aide d'un oscilloscope Keithley4200 connecté aux bornes de la résistance R_2 (100Ω) et les courbes $R(I)$ et $I(V)$ peuvent être tracées. La résistance R_2 est choisie pour être du même ordre de grandeur que la résistance de la cellule PCRAM à l'état cristallin (30 à 50Ω) de manière à disposer d'une dynamique de mesure la plus élevée possible.

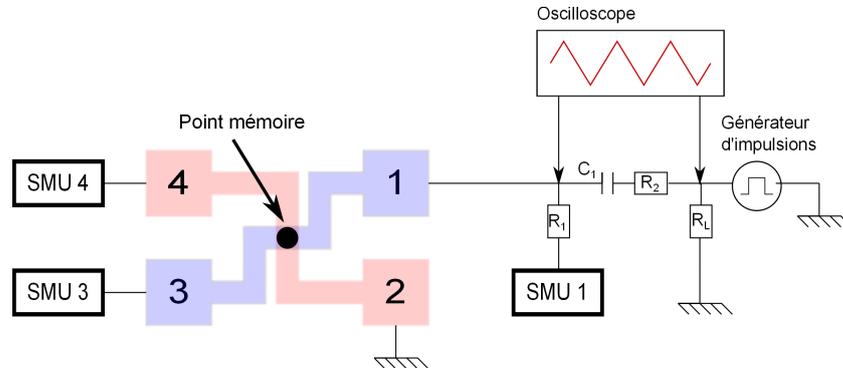


FIGURE 2.17: Dispositif expérimental pour les tests électriques dynamiques des cellules PCRAM.

Pour effectuer la lecture, un dispositif quatre pointes est utilisé. Lors de la réalisation des cellules mémoires PCRAM, deux plots de connexion ont été prévus pour chaque ligne inférieure et supérieure. Pour que le banc de mesure fonctionne correctement, il faut dissocier la partie mesure en continu de la partie programmation en fréquence. Pour cela, un filtre passe-haut constitué d'une capacité $C_1 = 47 \text{ nF}$ et d'une résistance $R_1 = 100 \text{ k}\Omega$ a été placé au niveau du plot de connexion.

2.3 Conclusion

Au cours de ce chapitre, la méthode d'élaboration des matériaux à changement de phase pour leur étude comparative a été décrite. Il ressort que le procédé de dépôt physique en phase vapeur, notamment la pulvérisation cathodique magnétron effectuée dans l'équipement Alliance Concept Cluster Tool 200, possède plusieurs avantages comme des vitesses de dépôt élevées ou la possibilité de réaliser des co-pulvérisations et d'avoir donc accès à un large panel de compositions de matériaux. Cet équipement a donc permis de réaliser de nombreux matériaux innovants et prometteurs. Pour maîtriser les conditions de dépôt et ainsi obtenir les compositions voulues, des analyses par faisceaux d'ions et électrons telles que des analyses RBS ou NRA ont été effectuées.

Une multitude d'outils de caractérisation a ensuite permis d'analyser les matériaux. En effet, leurs propriétés physico-chimiques ont pu être déterminées par des analyses des rayons X telles que la diffraction des rayons X (DRX) ou la spectroscopie des photoélectrons (XPS). L'analyse Raman a permis de sonder localement les propriétés des matériaux à l'état amorphe et cristallin tandis que les propriétés de changement de phase ont été analysées par des méthodes optiques et électriques. D'autres analyses telles que la microscopie électronique en transmission (TEM, *Transmission electron microscopy*) ont été effectuées lors du travail de thèse d'A. Bastard afin d'observer notamment la dégradation des matériaux à changement de phase lors du cyclage. Les matériaux prometteurs, intégrés dans des cellules tests PCRAM, ont été testés à l'aide d'un dispositif électrique.

Bibliographie

- [1] Christian Manasterski. *La pulvérisation cathodique industrielle*. Presses polytechniques et universitaire romandes, Lausanne (Suisse), June 2005.
- [2] Yan-Mei Jiang. *Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur*. PhD thesis, Orsay, 1992.
- [3] F.M. Penning. Die glimmentladung bei niedrigem druck zwischen koaxialen zylindern in einem axialen magnetfeld. *Physica*, 3(9) :873–894, November 1936.
- [4] F.M. Penning. Coating by cathode disintegration.
- [5] Christophe VALLEE. *Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène / organosilicié dans un réacteur hélicon*. PhD thesis, Nantes, 1999.
- [6] A. van der Lee. Grazing incidence specular reflectivity : theory, experiment, and applications. *Solid State Sciences*, 2(2) :257–278, May 2000.
- [7] Jean-Pierre Eberhart. *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*. Dunod, Paris, 1997.
- [8] E. Gourvest. *Développement et élaboration par MOCVD de matériaux à changement de phase à base d'alliages GeTe : applications aux mémoires embarquées pour la microélectronique*. PhD thesis, Grenoble, Grenoble, 2010.
- [9] A.C. Hall. A century of ellipsometry. *Surface Science*, 16 :1–13, August 1969.
- [10] H. E. Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11) :1702–1706, November 1957.
- [11] M. J. Starink. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. *Thermochimica Acta*, 288(1-2) :97–104, October 1996.
- [12] S. Loubriat. Etude des interfaces des matériaux à changement de phase intégrés dans les cellules mémoires non-volatiles PC-RAM. 2010.

Chapitre 3

Etudes statiques et dynamiques des matériaux à changement de phase pour applications dans les PCRAM

Sommaire

3.1	Le matériau de référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	94
3.1.1	Analyses des structures amorphes et cristallines	96
3.1.2	Etude de la cristallisation en conditions dynamiques	99
3.1.3	Etude de l'amorphisation de l'état cristallin	103
3.1.4	Cristallisation de l'amorphe « <i>melt-quenched</i> »	108
3.1.5	Conclusion sur le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	112
3.2	Le matériau GeTe	114
3.2.1	Analyses des structures amorphes et cristallines	115
3.2.2	Etude de la cristallisation en conditions dynamiques	117
3.2.3	Etude de l'amorphisation de l'état cristallin	121
3.2.4	Cristallisation de l'amorphe « <i>melt-quenched</i> »	122
3.2.5	Conclusion sur le matériau GeTe	124
3.3	Le matériau GeTe dopé par les éléments azote, carbone et bore	125
3.3.1	Dopage par l'élément azote	125
3.3.2	Dopage par l'élément carbone	134
3.3.3	Dopage par l'élément Bore	142
3.3.4	Analyses complémentaires sur le dopage du matériau GeTe	150
3.3.5	Bilan	157
3.4	Matériaux intégrés dans les cellules PME1 - Caractérisations électriques	159
3.4.1	Courbes caractéristiques courant - tension	159
3.4.2	Etude dynamique de la cellule PCRAM	160
3.4.3	Etude de l'endurance	164
3.4.4	Bilan	166
3.5	Conclusion	167
	Bibliographie	169

Le projet e-PCRAM a pour but de concevoir des mémoires PCRAM embarquées, notamment dans le domaine automobile qui requiert des hautes températures de fonctionnement. Pour cela, le matériau à changement de phase intégré dans le dispositif mémoire doit être très performant et disposer notamment de vitesse et température de cristallisation élevées ainsi que d'une différence de résistivité électrique de plusieurs ordres de grandeur entre l'état cristallin et l'état amorphe. La figure 3.1 rappelle les principales spécifications d'une mémoire à changement de phase.

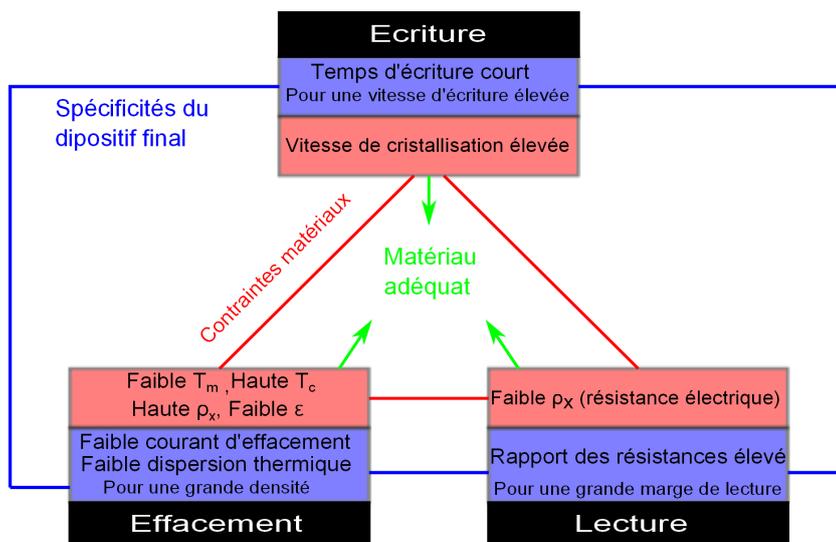


FIGURE 3.1: Principales spécifications matériau et dispositif pour obtenir une mémoire PCRAM haute performance.

Cependant, le matériau à changement de phase le plus étudié, utilisé et rencontré dans la littérature est le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Bien que ce matériau ne satisfasse pas aux

spécifications exigées dans le cadre d'une utilisation dans une mémoire embarquée, il constitue néanmoins notre référence pour toute étude matériau. Nous verrons donc au cours de ce chapitre les propriétés physico-chimiques de ce matériau ainsi que celles des matériaux GeTe et GeTe dopé par différents éléments (azote, carbone et bore).

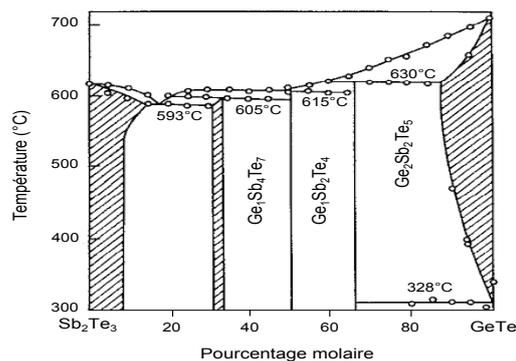
3.1 Le matériau de référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est issu des recherches menées à la fin des années 80 dans le domaine du disque optique sur le système Ge :Sb :Te pour des applications CD (*Compact Disc*) et DVD (*Digital Versatile Disc*) réinscriptibles (RW, *Re Writeable*). En effet, les matériaux issus du système Ge :Sb :Te possèdent les propriétés nécessaires à la réalisation de mémoires à changement de phase, c'est-à-dire :

- Une cristallisation rapide.
- Une phase amorphe métastable à température ambiante.
- Une énergie d'activation suffisamment élevée pour assurer la stabilité de la phase amorphe à des températures supérieures à la température ambiante.
- Une grande différence de réflectivité entre états cristallin et amorphe perdurant lors des cycles écriture/effacement.

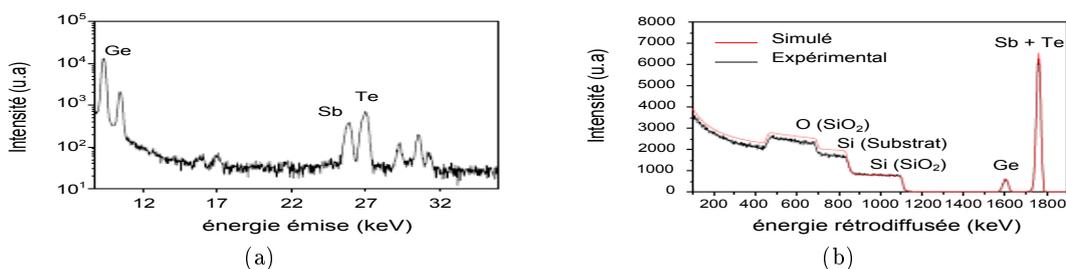
Parmi les matériaux du système Ge :Sb :Te, ceux situés sur la ligne pseudo-binaire GeTe-Sb₂Te₃ ont été les plus étudiés [1, 2]. En effet, le système GeTe présente un seul point de fusion congruente, correspondant à la fusion d'un composé défini AB solide en un composé AB liquide de même stœchiométrie, pour la composition Ge₁Te₁. Le système SbTe présente quant à lui deux points de fusions congruentes pour les compositions Sb₂Te et Sb₂Te₃, cette dernière possédant une température de cristallisation supérieure. Il a été démontré que les vitesses de cristallisations les plus élevées ainsi que les meilleures cyclabilités sont obtenues pour des composés stables ne présentant pas de séparation de phase et il est par conséquent important de se baser sur les compositions présentant une fusion congruente. C'est pourquoi, les compositions du système Ge :Sb :Te possédant les transitions de phases les plus rapides et ayant donc été les plus étudiées se situent sur la ligne pseudo-binaire GeTe-Sb₂Te₃, c'est-à-dire entre les deux points de fusion congruente [3].

Le diagramme de phase le long de cette ligne pseudo-binaire a été étudié par Abrikosov et al. [4] et est présenté sur la figure 3.2. Trois compositions intermédiaires apparaissent dans ce diagramme de phase, à savoir $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ et $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$. Lorsque la stœchiométrie n'est pas parfaitement l'une de ces trois compositions, un mélange de celles-ci est obtenu ainsi qu'éventuellement la ségrégation des éléments simples [5]. Lorsque la stœchiométrie est exactement celle d'une de ces compositions, la séparation de phase due au processus d'écriture/effacement (chauffage et trempes thermiques) est réduite.

FIGURE 3.2: Diagramme de phase le long de la ligne pseudo-binaire $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [4].

Le composé $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est celui qui a été le sujet de plus d'études car il possède la température de cristallisation la plus élevée [4], lui assurant donc un état amorphe plus stable et un temps d'archivage plus long. De plus, il possède une vitesse de cristallisation élevée [1]. Ce matériau a d'ailleurs été utilisé avec succès dans des démonstrateurs PCRAM, comme il a été vu dans le premier chapitre, disposant d'une bonne vitesse de fonctionnement (120 ns) ainsi que d'une endurance élevée (10^8 cycles) [6]. C'est pourquoi, le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est la référence des matériaux à changement de phase au sein du projet e-PCRAM.

Le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ a donc été déposé par pulvérisation cathodique, à l'aide de l'équipement ACCT200 présenté dans le chapitre 2 (2.1.4), à partir d'une cible de stœchiométrie $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sur substrat silicium. Une mesure PIXE (*Particule Induced X-Ray Emission*) a été réalisée afin de déterminer la stœchiométrie exacte du film déposé. Le spectre obtenu à l'issue de cette analyse est présenté sur la figure 3.3a et celui obtenu grâce à une analyse RBS (*Rutherford BackScattering*) est visible sur la figure 3.3b. La mesure de la composition chimique donne la stœchiométrie $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{23}\text{Te}_{55}$, très proche de celle de la cible pulvérisée. Il peut être constaté que l'analyse RBS ne permet pas de différencier les éléments Sb et Te dont les masses atomiques sont trop proches.

FIGURE 3.3: Spectres (a) PIXE (H^+ : 3,2 MeV ; $q = 135^\circ$; $a = 0^\circ$) et (b) RBS (He^+ : 2,0 MeV ; $q = 160^\circ$; $a = 0^\circ$) d'un empilement $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 30 nm/ SiO_2 500 nm/Si 750 μm .

3.1.1 Analyses des structures amorphes et cristallines

3.1.1.1 Etude de la phase amorphe

Des analyses XPS ont été réalisées sur le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ lors du travail de thèse d'E. Gourvest [7]. Il ressort de ces analyses que les éléments Ge et Sb dont les électronégativités respectives sont de 2,01 et 2,05 sur l'échelle de Pauling se lient avec l'élément Te légèrement plus électronégatif (2,1 sur l'échelle de Pauling). Ces résultats sont en accord avec la littérature [8] dans laquelle les auteurs préconisent que la structure amorphe de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est principalement basée sur les liaisons Ge-Te. L'élément Sb est localisé, pour sa part, au niveau des sites de Ge et la structure obtenue est de la forme Te-Ge-Te-Sb-Te. La stœchiométrie obtenue par l'analyse XPS est $\text{Ge}_{0,22}\text{Sb}_{0,23}\text{Te}_{0,55}$, c'est-à-dire la même que celle obtenue avec l'analyse PIXE, malgré une précision beaucoup plus faible. L'obtention de cette valeur est uniquement possible car la mesure a été effectuée immédiatement après le dépôt et que le matériau présente très peu d'impuretés.

Le contrôle du vieillissement du matériau laissé dans une salle à atmosphère contrôlée (température et taux d'humidité) permet de constater que des modifications se produisent au niveau de la couche surfacique (dix premiers nanomètres) en deux temps, au bout de quelques heures puis de plusieurs semaines. L'analyse de ces modifications par le biais du calcul des énergies de liaisons révèle la formation des oxydes les plus stables thermodynamiquement, c'est-à-dire TeO_2 , Sb_2O_3 et GeO_2 , comme précisé dans la littérature [9]. L'oxydation s'effectue donc en plusieurs étapes, affectant d'abord l'élément germanium, puis l'antimoine. L'oxydation du tellure se produit beaucoup plus tard, après quelques semaines. Le composé de stœchiométrie initiale $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ évolue au cours de ces semaines, sur la profondeur d'analyse XPS. Après trois mois, la stœchiométrie du composé des éléments non oxydés est $\text{Ge}_{0,07}\text{Sb}_{0,13}\text{Te}_{0,80}$ [7]. Les propriétés de changement de phase du matériau seront donc affectées car, comme il a été vu précédemment, les températures et vitesses de cristallisation ne seront plus les mêmes en fonction de la composition.

L'épaisseur d'oxyde augmente de façon logarithmique en fonction du temps. Il s'agit d'un comportement déjà rencontré dans la littérature concernant l'oxydation du germanium [10]. Pour des temps de vieillissement compris entre 50 et 100 jours, les valeurs d'épaisseur d'oxyde obtenues sont comprises entre 5 et 6 nm. Rapportée à une épaisseur de matériau beaucoup plus grande, de l'ordre de 100 nm, cette oxydation native ne devrait pas modifier les propriétés de changement de phase. Par contre, pour des épaisseurs de matériau beaucoup plus faibles, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, l'effet de cette oxydation peut nuire grandement au fonctionnement d'un dispositif PCRAM.

3.1.1.2 Etude de l'état cristallin

L'analyse par rayons X a été réalisée tout d'abord sur le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ après dépôt. Le spectre obtenu peut être observé sur la figure 3.4. Aucun pic n'est présent sur ce spectre, confirmant donc que le matériau est dans un état amorphe à l'issue du dépôt.

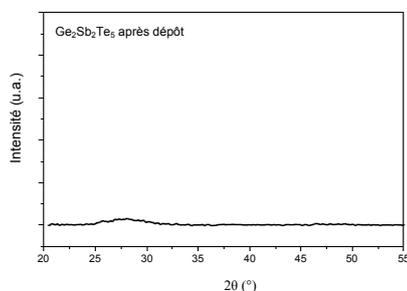


FIGURE 3.4: Spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'un échantillon de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ après dépôt.

L'analyse des phases cristallines de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ a été réalisée par diffraction des rayons X en incidence rasante à différentes températures de recuit. L'apparition d'une première phase cristalline cubique faces centrées (CFC) est observée après un recuit à 150°C et est indexée sur la figure 3.5 (traits violets). Une seconde phase cristalline, hexagonale compacte (HC), apparaît après un recuit à 400°C et est également indexée sur la figure 3.5 (traits noirs). Ces résultats sont en accord avec la littérature [1, 3], la première phase cristalline CFC métastable se formant à environ 150°C et la phase cristalline HC stable cristallisant à environ 300°C . Il peut être noté que la phase cristalline CFC reste présente à 400°C .

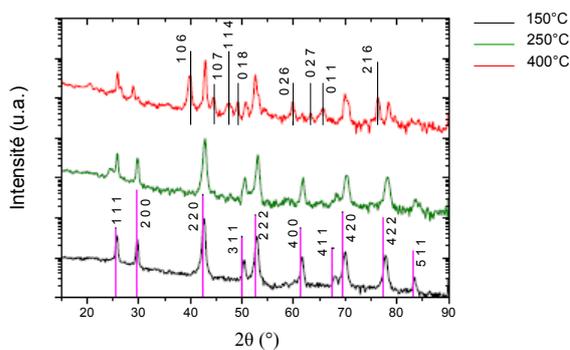


FIGURE 3.5: Spectres de diffraction des rayons X en incidence rasante (1°) sur les empilements $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (100nm)/ SiO_2 thermique (500nm) recuits à différentes températures. Les traits violets et noirs correspondent respectivement aux pics de diffraction des phases cristallines cubique faces centrées (CFC) et hexagonale compacte (HC) du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

D'autres analyses de diffraction des rayons X ont été obtenues par détecturation [7] sur les échantillons en couches minces afin de pouvoir les comparer aux données de la littérature issues des diagrammes de poudre. Pour cela, plusieurs spectres de diffraction sont mesurés pour plusieurs angles d'inclinaison Ψ de l'échantillon. L'orientation préférentielle des grains cristallins est déduite de l'intensité d'un pic de Bragg donné en fonction de l'angle Ψ . En effectuant la moyenne des spectres obtenus pour chaque angle, un spectre de diffraction pour lequel les effets d'orientation des grains sont moyennés est tracé.

Le constat est le même qu'avec la précédente étude car, après un recuit à 200°C, une phase cristalline sans orientation préférentielle est observée, l'intensité des pics de diffraction restant constante quel que soit l'angle Ψ [7]. Cette phase cristalline correspond à la phase CFC de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Après un recuit à 400°C, une nouvelle phase cristalline possédant des effets d'orientations apparaît, les intensités des pics de Bragg correspondant aux plans $\{111\}$, $\{200\}$ et $\{220\}$ variant en fonction de l'angle Ψ . La comparaison du spectre avec les diagrammes de poudre permet de constater que cette phase cristalline correspond à la structure HC de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ qui apparaît à plus haute température [11].

Les deux structures cristallines sont représentées sur la figure 3.6. Elles possèdent les structures cristallographiques suivantes [12] :

- La phase CFC métastable cristallise dans le système $Fm\bar{3}m$, formant un empilement de 6 couches Te ou Ge-Sb (figure 3.6a).
- La phase HC stable cristallise dans le système $P\bar{3}m1$, formant un empilement de 9 couches de Te ou Ge-Sb. Chacune de ces couches est décalée de $1/3$ dans la direction $[110]$ par rapport aux couches l'encadrant (figure 3.6b).

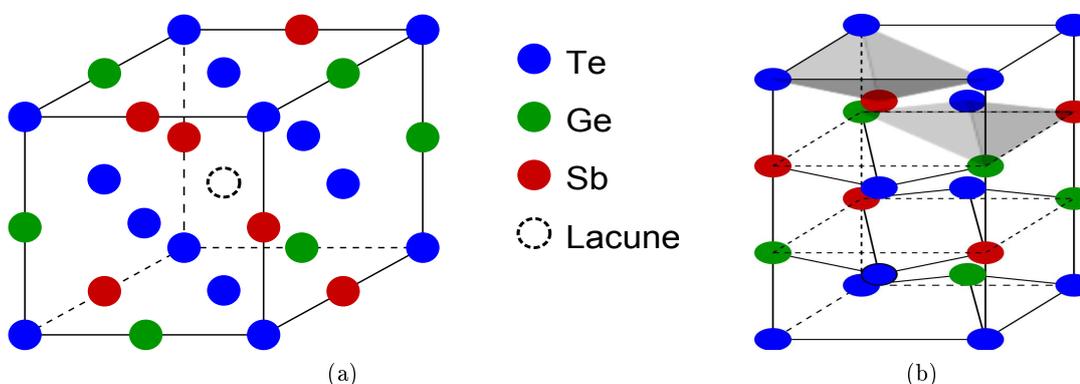


FIGURE 3.6: Représentations schématiques des structures cristallines de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. (a) Phase métastable CFC. (b) Phase stable HC.

D'un point de vue cristallographique, les atomes de la phase cristalline CFC sont en coordinence 6. Dans la configuration théorique idéale, la stoechiométrie du matériau serait

donc $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$, possédant, pour une moyenne de cinq mailles, 10 atomes de Ge et de Sb et 20 atomes de Te. Concernant le composé réel $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, pour une moyenne de quatre mailles, il y a 8 atomes de Ge et Sb et 20 atomes de Te. Pour passer de la configuration idéale $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ à la configuration réelle $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, il faut donc tenir compte de deux lacunes de Ge et deux lacunes de Sb, représentant un total de quatre lacunes sur un ensemble de vingt sites du sous-réseau Ge-Sb de la configuration idéale. La concentration lacunaire dans la phase CFC est donc de 20%. Ce résultat a été prouvé expérimentalement par plusieurs auteurs [13, 14]. La phase cristalline HC est plus dense que la phase CFC en raison de l'absence de lacunes.

Des analyses XRR réalisées en parallèle par E. Gourvest [7] montrent une augmentation de la densité du matériau en fonction de la température de recuit tandis que l'épaisseur diminue (10% de moins après recuit à 400°C). Ces changements sont dus à la cristallisation du matériau dans sa phase métastable en premier lieu puis dans sa phase stable. Il peut donc être noté que le matériau intégré dans un dispositif PCRAM sera soumis à de fortes contraintes mécaniques lors des étapes de programmation. Celles-ci pourront affecter à terme l'endurance de la cellule mémoire.

3.1.2 Etude de la cristallisation en conditions dynamiques

La cristallisation d'un matériau est un phénomène dépendant de la température. Contrôler l'évolution des propriétés optiques et électriques en fonction de la température est une méthode efficace pour caractériser le changement de phase car celles-ci diffèrent entre l'état amorphe et l'état cristallin. Les variations de réflectivité et de résistivité du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ont donc été mesurées en fonction de la température afin de déterminer la température de cristallisation.

3.1.2.1 Mesure de la température de cristallisation

L'évolution de la réflectivité du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en fonction de la température a été mesurée à l'aide du réflectomètre décrit dans le chapitre 2 (2.2.11.1) et est présentée sur la figure 3.7a. Initialement à l'état amorphe, le matériau est optiquement absorbant et sa réflectivité est très faible. Un large saut de réflectivité est observé à une température de 148°C, pour laquelle la transition entre l'état amorphe et l'état cristallin a lieu. Le matériau devient réflecteur, typique de l'état cristallin. Une seconde augmentation de la réflectivité, beaucoup plus faible, est observé vers 370°C et est caractéristique de la transition entre la phase cristalline CFC et la phase cristalline HC.

Le même comportement est observé lors de la mesure de résistivité en fonction de la température et est présenté sur la figure 3.7b. Initialement élevée à l'état amorphe, la résistivité diminue monotonement jusqu'à la température de 147°C où une chute d'environ

deux décades est observée. Après cette transition, le matériau est cristallin et sa résistivité est beaucoup plus faible. La variation de résistivité observée à l'état amorphe avant la transition est réversible lors du retour à la température ambiante [15]. Après la transition, la résistivité est constante lors du retour à la température ambiante, caractéristique d'un comportement électrique du matériau de type métallique. Une précédente étude a démontrée que le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ présente un comportement semi-conducteur dans sa phase cristalline CFC et un comportement métallique dans sa phase cristalline HC [16, 17]. Si le matériau se trouve en phase cristalline CFC, une légère augmentation de la résistivité pendant le retour à la température ambiante doit être observée [3]. Ce comportement confirme le passage à la phase cristalline stable HC avant 400°C .

Les deux techniques d'analyse permettent donc d'avoir accès à la température de cristallisation et donne un résultat similaire ($\pm 1^\circ\text{C}$). La température de cristallisation de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est donc de $147,5^\circ\text{C}$ pour une rampe de chauffage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La transition entre la phase cristalline métastable CFC et la phase cristalline stable HC semble se produire aux alentours de 370°C .

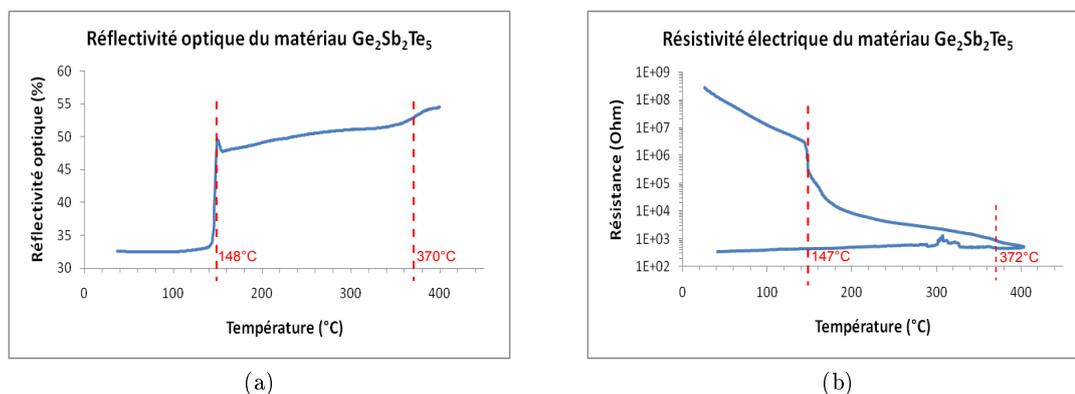


FIGURE 3.7: Détermination de la température de cristallisation du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ par (a) le suivi de la réflectivité optique en fonction de la température (rampe $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) et (b) le suivi de la résistance en fonction de la température (rampe $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

La mesure des températures caractéristiques du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ a également été effectuée par analyse thermique différentielle. L'appareillage utilisé, DSC 404 NETZSCH, permet de chauffer l'échantillon jusqu'à 1400°C si nécessaire et a été utilisé en premier lieu pour déterminer la température de fusion des matériaux utilisés. Le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphe, sous forme de copeaux, a donc été soumis à une élévation de température de l'ambiante jusqu'à 800°C , avec une rampe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, et le thermogramme obtenu est représenté sur la figure 3.8. La précision de cette analyse est plus faible que le suivi de la réflectivité ou de la résistivité car la quantité de matière utilisée au cours de la manipulation est de seulement environ 1 mg. Pour avoir une meilleure sensibilité de mesure,

il faudrait disposer d'au moins 5 mg ce qui s'est révélé impossible pour la gamme de temps de dépôt utilisée. Aucun changement thermique n'a lieu aux alentours de 370°C et cette analyse ne permet donc pas de discriminer les deux phases cristallines. La température de fusion de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, de l'ordre de 615°C est en accord avec les données de la littérature [18, 19].

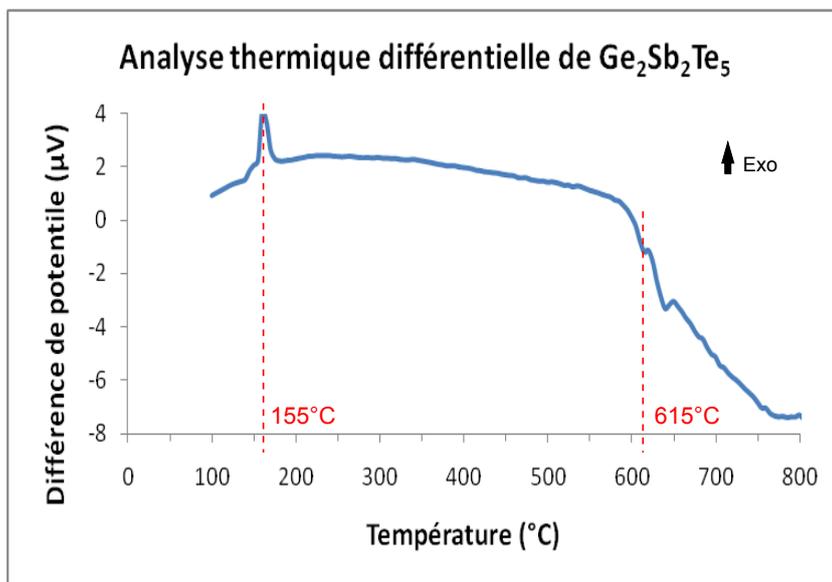


FIGURE 3.8: Analyse thermique différentielle du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (rampe $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

3.1.2.2 Mesure de l'énergie d'activation de cristallisation

L'énergie d'activation de la cristallisation est un des principaux paramètres permettant d'évaluer l'intérêt d'un matériau à changement de phase. Pour déterminer la valeur de cette énergie, la mesure de la réflectivité du matériau en fonction de la température est effectuée pour différentes rampes de montée en température (méthode de Kissinger, chapitre 2, p.81). Une fois les valeurs de températures de cristallisations mesurées (figure 3.9a), la courbe $\ln\left[\frac{\beta}{T_c^2}\right]$ en fonction de $\frac{1}{k_B \cdot T_c}$ est tracée, avec $\beta = \frac{dT}{dt}$ (correspondant donc à la rampe de chauffage). Celle concernant le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est représentée sur la figure 3.9b. La pente de la droite obtenue permet d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation de la cristallisation. Celle-ci est d'environ $2,49$ eV pour $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, correspondant aux valeurs relevées dans la littérature [1, 20].

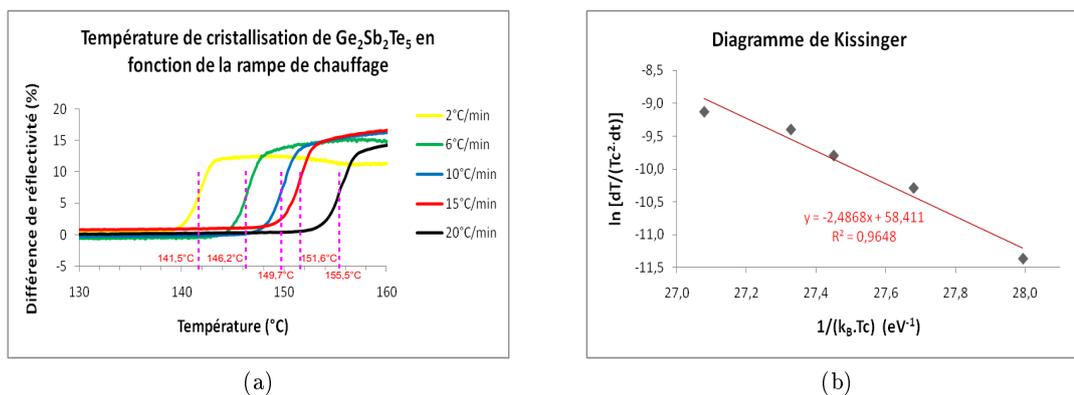


FIGURE 3.9: (a) Mesure de la réflectivité du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ pour différentes rampes de montée en température. (b) Détermination de l'énergie d'activation de la cristallisation de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ grâce à un diagramme de Kissinger.

3.1.2.3 Stabilité de la phase amorphe avant cristallisation

Une autre méthode de calcul de l'énergie d'activation de cristallisation est utilisée grâce à une relation de type Arrhenius $t = A \cdot \exp \frac{E_a}{k_B \cdot T}$. En traçant la courbe $\ln t$ en fonction de $\frac{1}{k_B \cdot T}$, la valeur de l'énergie d'activation peut être déterminée. Cette relation permet également d'estimer la température de fonctionnement pour une durée de vie donnée.

La réflectivité de l'échantillon, initialement à l'état amorphe, est suivie pour différentes isothermes inférieures à la température de cristallisation préalablement déterminée (147,5°C pour $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$). Pour chaque isotherme, le temps provoquant une élévation de la réflectivité de 5% par rapport à la réflectivité avant la transition est choisi comme valeur de temps de cristallisation de la phase amorphe. Il s'agit d'un critère subjectif permettant de s'assurer que la cristallisation a réellement débuté. La figure 3.10a représente les différentes isothermes réalisées sur le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, la figure 3.10b permet d'estimer la valeur de l'énergie d'activation de cristallisation et la figure 3.10c représente l'extrapolation de la stabilité de la phase amorphe grâce à la loi de type Arrhenius. La régression linéaire, sur cette dernière figure, est extrapolée jusqu'à 10 ans pour obtenir une estimation de la stabilité du matériau. La valeur de l'énergie d'activation de cristallisation obtenue par cette méthode est d'environ 2,40 eV ce qui est très proche de celle obtenue par la méthode de Kissinger (2,49 eV). La valeur de température obtenue par l'extrapolation est faible, de l'ordre de 63,5°C, confirmant donc que le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ n'est pas utilisable dans des applications PCRAM embarquées où les spécifications requièrent une durée de vie de 10 ans à une température de 150°C.

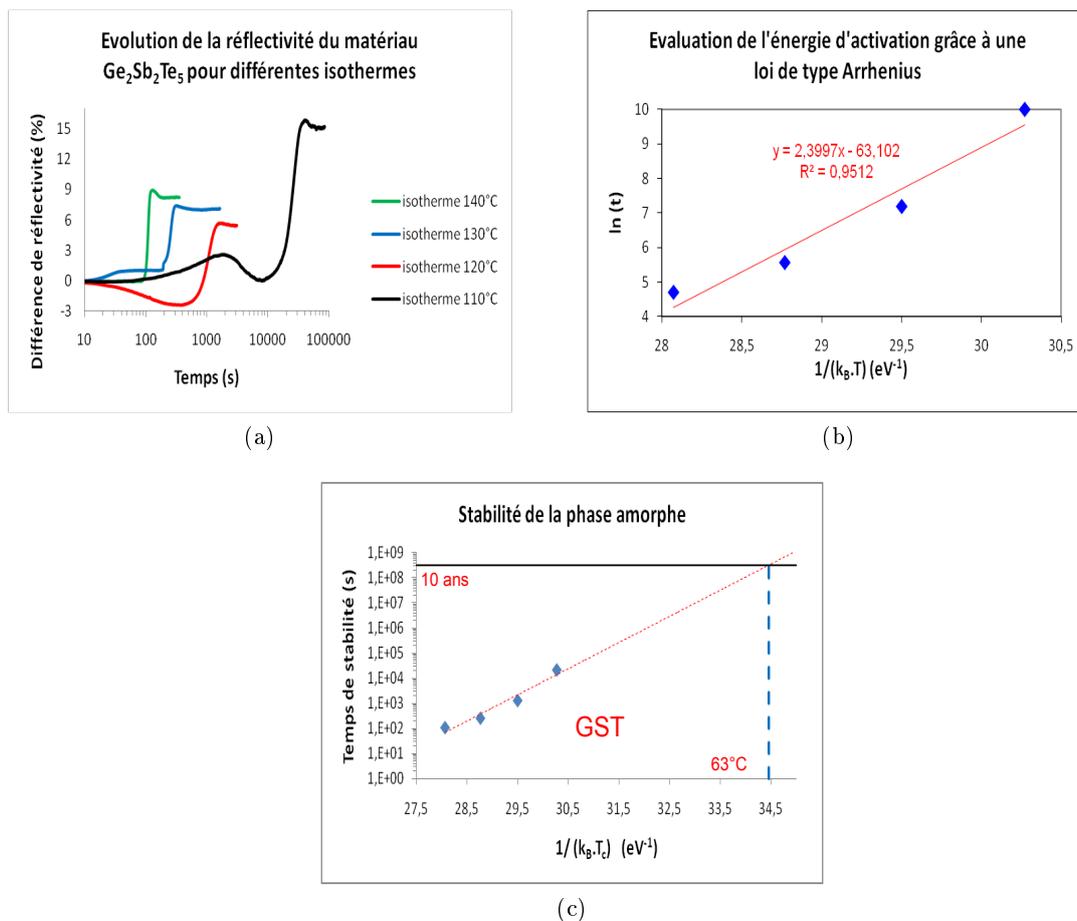


FIGURE 3.10: (a) Réflectivité du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ pour différentes isothermes. Le temps de cristallisation est déterminé pour une augmentation de 5% de la réflectivité par rapport à l'état initial. (b) Détermination de l'énergie d'activation. (c) Extrapolation de la stabilité du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_2$ en température grâce à une loi de type Arrhenius.

3.1.3 Etude de l'amorphisation de l'état cristallin

3.1.3.1 L'empilement actif

Pour pouvoir réaliser l'amorphisation du matériau, il faut que celui-ci soit placé au sein d'un empilement permettant d'évacuer très rapidement la chaleur et donc de créer des trempes thermiques. Ce phénomène permet de figer le liquide surfondu dans un état amorphe lorsque la source délivrant l'énergie (impulsion laser, impulsion électrique) est coupée. L'empilement choisi est basé sur la technologie des disques optiques qui ont été

étudiés au département optronique (DOPT) du CEA/LETI [21, 22]. Celui-ci est représenté sur la figure 3.11. La couche de matériau à changement de phase (CP) est encapsulée entre deux matériaux diélectriques protecteurs, $(\text{ZnS})_{0,8}(\text{SiO}_2)_{0,2}$ (noté ZnS-SiO₂ par commodité) [23], et SiO₂. Le matériaux ZnS-SiO₂ s'est imposé comme le matériaux standard de la couche diélectrique des disques optiques en raison de sa transparence dans le visible, de sa faible conductivité thermique et de sa stabilité à haute température [24].



FIGURE 3.11: Empilement actif utilisé pour l'analyse optique grâce au testeur statique.

Le matériau à caractériser est donc déposé par PVD sur un empilement substrat Si/SiO₂ (800 nm)/TiN (60 nm)/W (30 nm)/SiO₂ (20 nm). Une couche protectrice (*capping layer*) de 20 nm de ZnS-SiO₂ est ensuite déposée sur le matériau grâce à un second bâti de dépôt PVD. Le matériau est stocké sous vide entre ces deux étapes. Cet empilement est appelé IPIM (*Interlayer/Phase Change material/Interlayer/Metal*). Les valeurs des épaisseurs déposées sont le fruit d'une étude antérieure [21] visant à optimiser l'empilement IPIM afin de répondre aux contraintes thermiques et optiques, à savoir que la puissance laser utilisée pour amorphiser le matériau doit être en accord avec celle fournie par les diodes laser commerciales et que la réflectivité de l'empilement soit suffisante pour que les informations puissent être détectées et analysées. Chaque couche a son importance :

- La couche supérieure de ZnS-SiO₂ permet, suivant son épaisseur, de piloter la réflectivité totale de l'empilement. Elle assure également un rôle protecteur pour le matériau à changement de phase vis-à-vis de l'oxydation lors du recuit. Enfin, elle permet de contenir le matériau à changement de phase lors de l'amorphisation. En effet, ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de volume du matériau, qui est de l'ordre de 7% pour Ge₂Sb₂Te₅ [25].
- La couche de SiO₂ inférieure a, quant à elle, un rôle thermique puisqu'elle permet de contrôler les flux de chaleur entre le matériau à changement de phase et la couche de tungstène (W) servant de puits thermique. Plus son épaisseur est grande, plus la température au sein du matériau à changement de phase augmente rapidement mais l'évacuation de la chaleur peut alors ne plus être suffisante pour conduire à l'amorphisation. Son épaisseur est donc un compromis entre la vitesse d'élévation de température et la possibilité d'amorphisation.

- La couche de W assure le rôle de puits thermique grâce à sa grande conductivité thermique. La chaleur est donc évacuée très rapidement après l'application des pulses lasers et les hypertrempees générées permettent d'obtenir la phase amorphe.
- La couche de TiN a pour fonction de servir de couche d'accroche entre le SiO₂ thermique et le W. Elle est également présente afin de se rapprocher d'une structure d'une mémoire PCRAM contenant une électrode inférieure Ti / TiN.

3.1.3.2 Le spot laser

L'étude de l'amorphisation de la phase cristalline est effectuée à l'aide du testeur statique décrit dans le chapitre 2 [26] (p.83). Le matériau, préalablement recuit sous vide à 400°C puis refroidit jusqu'à température ambiante, est soumis à différentes impulsions laser dont les durées Δt et puissances P sont modulables.

Le spot laser focalisé sur l'échantillon résulte du passage du faisceau laser au travers d'un objectif de focalisation qui permet de le concentrer en un seul point sur le plan focal. Cet objectif de focalisation est caractérisé par son ouverture numérique (ON), exprimée dans la relation (3.1) :

$$ON = n \cdot \sin u \simeq n \cdot \frac{R}{f} \quad (3.1)$$

avec :

- n , l'indice du milieu dans lequel est focalisé le faisceau.
- u , l'angle du rayon marginal par rapport à l'axe optique.
- R , le rayon de l'objectif.
- f , la distance focale de l'objectif, c'est-à-dire la distance entre la pupille et le plan focal.

L'objectif de focalisation est représenté sur la figure 3.12a. Comme la pupille de l'objectif est circulaire, la distribution de l'intensité $I(\rho)$ dans le plan focal est représentée par la tache d'Airy (figure 3.12b). Cette intensité s'exprime au travers de l'expression (3.2) :

$$I(\rho) = I_0 \left(\frac{2 \cdot J_1 \left(2\pi \frac{\rho \cdot ON}{\lambda} \right)}{2\pi \frac{\rho \cdot ON}{\lambda}} \right)^2 \quad (3.2)$$

et :

$$I_0 = \frac{\pi P \cdot ON^2}{\lambda^2}$$

avec :

- J_1 , la fonction de Bessel d'ordre 1
- P , la puissance du faisceau après normalisation. $P = 2\pi \int_0^\infty I(r).r.dr$.

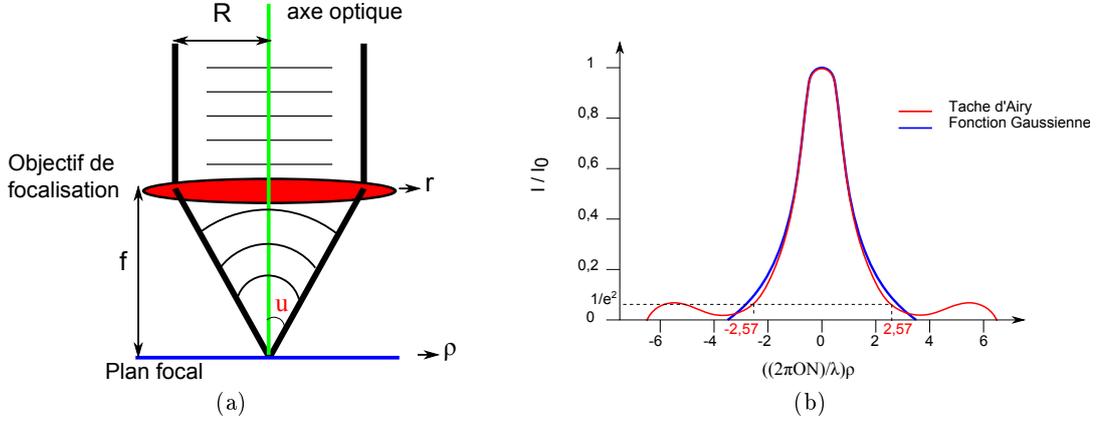


FIGURE 3.12: (a) Schéma de l'objectif de focalisation. (b) Tache d'Airy correspondant à l'intensité normalisée du spot au plan focal.

La tache d'Airy peut être approximée par une fonction gaussienne, l'intensité $I(\rho)$ s'écrit alors $I_G(\rho)$ et s'exprime par la relation (3.3) :

$$I_G(\rho) = I_0 \cdot \exp\left(-2 \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2\right) \quad (3.3)$$

avec ρ_0 le rayon de la fonction gaussienne choisit de manière à répondre à la relation (3.4) :

$$I(\rho_0) = I_G(\rho_0) = I_0 \cdot \exp(-2) \quad (3.4)$$

Il a été démontré que $\rho_0 = \frac{2,57 \cdot \lambda}{2\pi \cdot ON} \simeq 0,41 \cdot \frac{\lambda}{ON}$. Par conséquent, le diamètre efficace du spot laser ϕ_{eff} peut être obtenu et est exprimé par l'équation (3.5) :

$$\phi_{eff} = 2 \cdot \rho_0 \simeq 0,82 \cdot \frac{\lambda}{ON} \quad (3.5)$$

La valeur de ce diamètre permet d'estimer la surface du matériau à changement de phase exposé au spot laser lors de la caractérisation. Dans notre cas, la valeur de l'ouverture numérique de l'objectif est de 0,75 et la longueur d'onde du faisceau est de 405 nm. Le diamètre efficace du spot focalisé est donc d'environ 443 nm.

3.1.3.3 Cartographie d'amorphisation du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Comme il a été dit précédemment, les mesures réalisées avec le testeur statique permettent d'accéder aux puissances et durées d'impulsion générant des modifications structurales du matériau (amorphisation/cristallisation). Ceci est possible grâce au suivi des changements de réflectivité de l'échantillon par une photodiode rapide qui les convertit en fluctuations de courant électrique qui sont visualisées grâce à un oscilloscope. Une diminution de la réflectivité est synonyme d'augmentation du diamètre du domaine fondu et donc d'une amorphisation plus importante. Le contraste optique (équation (3.6)) obtenu est tracé en fonction des durées et puissances des impulsions lasers.

$$C = \frac{R_{finale}}{R_{initiale}} \quad (3.6)$$

avec :

- $R_{initiale}$, la réflectivité de la phase cristalline.
- R_{finale} , la réflectivité obtenue après l'impulsion laser de durée et puissance variables.

La figure 3.13 présente une cartographie d'amorphisation du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

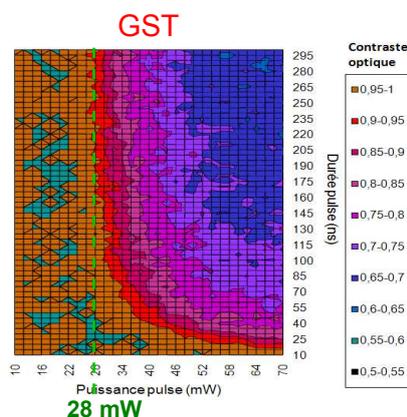


FIGURE 3.13: Cartographie d'amorphisation du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Le contraste optique est représenté en fonction des puissances et durées des impulsions laser. Plus le contraste optique est faible, plus le volume de matériau amorphisé est grand.

Deux données importantes peuvent être tirées de cette cartographie d'amorphisation, à savoir l'énergie requise pour amorphiser le matériau pour des temps d'impulsion laser relativement long (300 ns) et la durée d'impulsion laser requise pour amorphiser le matériau

pour des puissances élevées (70 mW). Il apparait que le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nécessite une puissance d'environ 28 mW pour une durée d'impulsion de 300 ns et une durée d'environ 17 ns pour une puissance d'impulsion de 70mW. Ces données serviront de référence pour estimer comparativement les cinétiques d'amorphisation des autres matériaux étudiés.

3.1.4 Cristallisation de l'amorphe « *melt-quenched* »

Plusieurs états amorphes sont distingués lorsqu'il s'agit des matériaux à changement de phase. En effet, différentes études ont démontré que l'amorphe obtenu après dépôt du matériau (appelé amorphe *as-deposited*) ne possède pas les mêmes propriétés optiques et électriques que l'amorphe issu de l'état cristallin porté à la fusion et ayant subi une hyper-trempe thermique (appelé amorphe *melt-quenched*) [27, 28, 29]. Etant donné le mode de fonctionnement d'une mémoire PCRAM, l'état amorphe possède des propriétés proches de l'amorphe *melt-quenched*. La cinétique de cristallisation ainsi que le mode de cristallisation des matériaux (nucléation ou croissance) ont donc également été étudiés à l'aide du testeur statique.

3.1.4.1 Cinétique de cristallisation

Le matériau est à l'état cristallin au commencement de l'analyse et différentes pré-impulsions d'amorphisation sont choisies à partir de la cartographie d'amorphisation préalablement obtenue sur un autre échantillon du même matériau. Ainsi, plusieurs cartographies de cristallisation sont tracées pour chaque pré-impulsion choisie et chaque point de ces cartographies correspond à l'application de la pré-impulsion suivie d'une seconde impulsion de puissance et durée paramétrables. Les différentes cartographies de cristallisation réalisées pour le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sont présentées sur la figure 3.14.

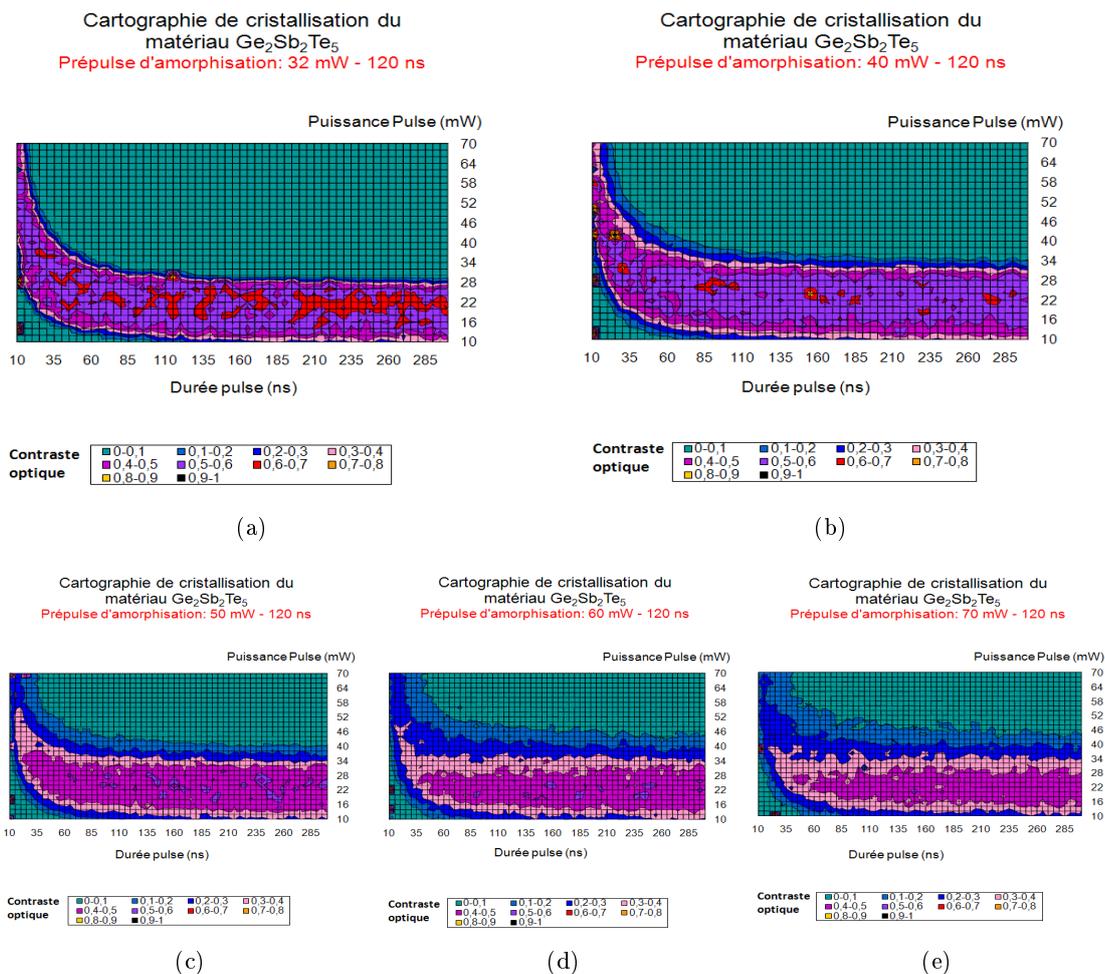


FIGURE 3.14: Cartographies de cristallisation du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ pour différentes valeurs de puissances laser de la pré-impulsion d'amorphisation (de (a) à (e)). Ces différentes pré-impulsions conduisent respectivement à des contrastes optiques égaux à 0,93 ; 0,79 ; 0,74 ; 0,72 et 0,69 avant l'application de la seconde impulsion par rapport à l'état cristallin initial.

Sur ces cartographies de cristallisation, le contraste optique est tracé en fonction des durées et puissances des impulsions laser appliquées. Pour cette méthode d'analyse le contraste optique est égal à :

$$C = \frac{R_{finale} - R_{intermédiaire}}{R_{initiale} - R_{intermédiaire}}$$

avec :

- $R_{initiale}$, la réflectivité de la phase cristalline avant la pré-impulsion d'amorphisation.
- $R_{intermédiaire}$, la réflectivité obtenue après la pré-impulsion d'amorphisation.
- R_{finale} , la réflectivité obtenue après l'application de la seconde impulsion de durée et puissance variables.

Cette expression du contraste optique représente en fait directement la fraction cristalline $\chi(R) = \frac{R-R_\alpha}{R_\chi-R_\alpha}$ avec :

- R , la réflectivité finale.
- R_α , la réflectivité de la phase amorphe.
- R_χ , la réflectivité de la phase cristalline.

Nous supposons donc que la réflectivité évolue linéairement avec la fraction cristalline. Lorsque que le contraste optique est égal à 0 (fraction cristalline nulle), le matériau est amorphe. Au contraire, lorsque le contraste optique est égal à 1, le matériau est entièrement cristallin.

Grâce à ces cartographies de cristallisation, il peut être constaté que le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ recristallise rapidement, en accord avec les données de la littérature [1, 30, 31]. En effet, peu importe la valeur de la pré-impulsion d'amorphisation utilisée, la cristallisation est observée en moins de 15 ns pour des valeurs de puissances laser élevées (70 mW). De même, pour des puissances laser faibles (16 mW), seulement 35 ns sont nécessaires pour observer une recristallisation. Ces valeurs serviront de références pour l'analyse comparative des cinétiques de cristallisation des autres matériaux étudiés. Il peut être noté qu'au-delà d'une certaine énergie fournie au système, l'amorphisation est de nouveau observée, le contraste optique étant alors égal à 0.

3.1.4.2 Mode de cristallisation

Les matériaux à changement de phase sont classés en deux grandes catégories, à savoir les matériaux à cristallisation dominée par la nucléation et ceux à cristallisation dominée par la croissance comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1 (p.30). De manière synthétique, la première catégorie correspond aux matériaux générant aisément beaucoup de nucléi qui vont ensuite croître. La seconde catégorie n'est pas propice à la création de nucléi et leur cristallisation va s'effectuer depuis la frontière phase cristalline/phase amorphe vers le centre de la marque amorphe. Ces deux comportements sont rappelés au travers de la figure (3.15).

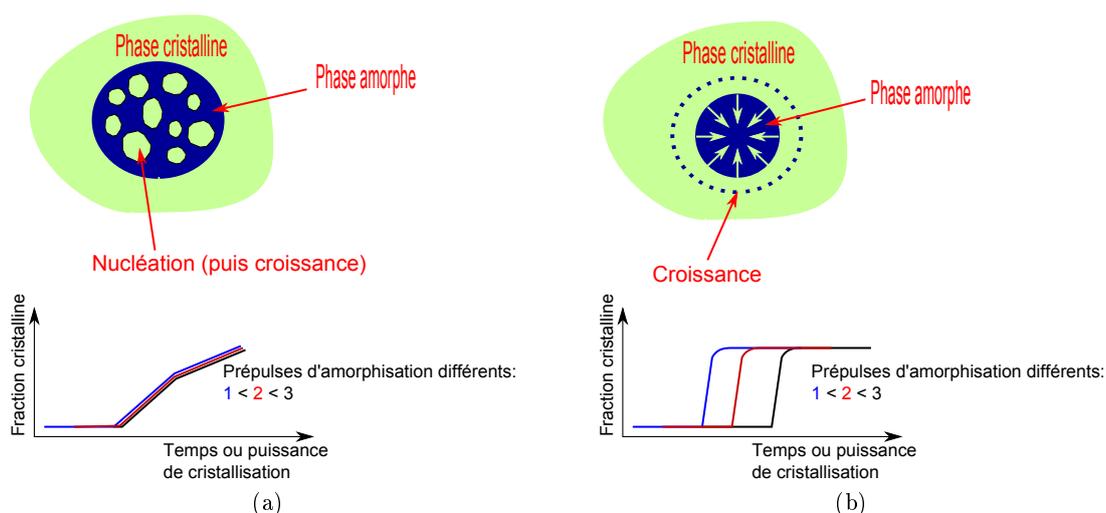


FIGURE 3.15: Mécanismes de cristallisation d'un matériau (a) dominé par la nucléation et (b) dominé par la croissance. Les courbes schématisent la valeur de la fraction cristalline en fonction de la puissance ou de la durée de l'impulsion de cristallisation pour les différents modes de cristallisation.

Il peut donc être noté que pour un matériau à cristallisation dominée par la nucléation, peu importe la valeur de la pré-impulsion d'amorphisation, la cristallisation commence pour la même durée et/ou puissance de l'impulsion de cristallisation. Au contraire, pour un matériau dont la cristallisation est dominée par la croissance, plus la valeur de la pré-impulsion d'amorphisation est importante, plus celle de la durée et/ou de la puissance de l'impulsion de cristallisation sera élevée [32].

Les courbes représentant la fraction cristalline en fonction de la durée de l'impulsion de cristallisation ont donc été tracées à partir des cartographies de cristallisation pour le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Celles-ci sont présentées sur la figure 3.16.

Il peut être observé sur cette figure que peu importe la valeur de la pré-impulsion d'amorphisation employée (de 32 mW–120 ns à 70 mW–120 ns), la durée de l'impulsion requise pour amorcer la cristallisation ne varie pas et est égale à environ 20 ns (pour une puissance d'impulsion de cristallisation égale à 20 mW). A titre d'information, le comportement en cristallisation du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en sortie de bâti de dépôt (*as-deposited*) est également tracé sur cette figure. Il apparaît que cette phase amorphe nécessite légèrement plus d'énergie puisqu'à puissance égale, il faut une impulsion d'environ 30 ns pour amorcer la cristallisation. Cette constatation est en accord avec le fait que la phase amorphe *melt-quenched* peut présenter des sites de nucléation restés présents lors de la fusion de la phase cristalline suivie de la trempe de la phase liquide et facilitant donc la cristallisation. Le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ présente donc un comportement typique d'un matériau dont la cristallisation est dominée par la nucléation comme reporté dans la littérature [30, 33].

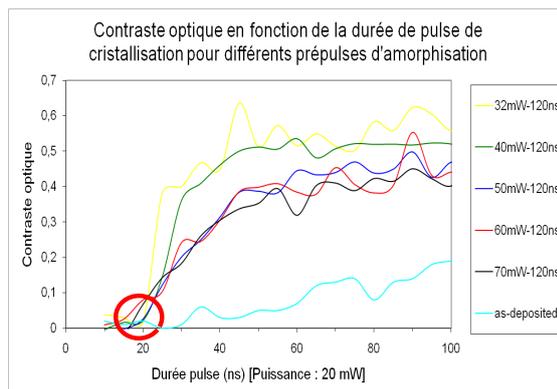


FIGURE 3.16: Contraste optique en fonction de la durée de l'impulsion de cristallisation pour différentes valeurs de la pré-impulsion d'amorphisation. La puissance de l'impulsion de cristallisation est de 20 mW.

3.1.5 Conclusion sur le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

L'étude de la phase amorphe du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ après dépôt PVD, réalisée par E. Gourvest [7], a démontré la grande affinité chimique de ce matériau avec l'oxygène conduisant à l'apparition d'une couche d'oxyde à la surface du matériau. Cependant, l'épaisseur de cette couche d'oxyde reste relativement faible (5 à 6 nm après 100 jours de vieillissement) et ne devrait pas influencer sur la cristallisation d'une couche de 100 nm d'épaisseur de matériau.

La phase amorphe a ensuite été recuite afin d'étudier la dynamique de la cristallisation. Il apparaît qu'une première transition est observée vers $147,5^\circ\text{C}$ lorsque le matériau passe de l'état amorphe à l'état cristallin. Des analyses par diffraction des rayons X ont montré que la phase cristalline obtenue est de nature cubique faces centrées (CFC). Une deuxième transition plus faible est observée aux alentours de 370°C et correspond à la transition entre la phase CFC et la phase hexagonale compacte (HC). Pour les mémoires PCRAM embarquées, seule la première transition est importante puisqu'elle détermine la stabilité de la phase amorphe vis-à-vis de la cristallisation. Cette étude dynamique de la cristallisation a également permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation de cristallisation par la méthode de Kissinger ainsi que d'estimer la stabilité de la phase amorphe. Ainsi, le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dispose d'une énergie d'activation de cristallisation égale à environ 2,49 eV et sa phase amorphe est stable jusqu'à $63,5^\circ\text{C}$ pour une durée de vie de 10 ans. Ce matériau ne peut donc pas répondre aux spécifications du projet e-PCRAM qui vise une durée de vie de 10 ans à 150°C .

Néanmoins, le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ constitue notre référence en tant que matériau à changement de phase et c'est pourquoi sa dynamique d'amorphisation et son mode de cristallisation ont également été étudiés grâce au testeur statique afin de pouvoir réaliser

des comparaisons avec les autres matériaux étudiés ultérieurement. Il apparaît que ce matériau s'amorphise aisément puisque, pour des durées d'impulsion relativement longues (300 ns), la puissance laser requise est de seulement 28 mW, et pour des puissances élevées (70 mW), la durée de l'impulsion requise n'est que d'environ 17 ns.

Enfin, l'étude de la cristallisation de l'amorphe *melt-quenched* a permis de démontrer que le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ possède un mode de cristallisation dominé par la nucléation, en accord avec les données de la littérature [30, 33].

3.2 Le matériau GeTe

Comme il a été vu précédemment, la majorité des études réalisées dans le domaine de l'effet mémoire par changement de phase a été effectuée sur les matériaux à base de tellure puisqu'ils possèdent des temps de cristallisation courts [34]. Cependant, la phase amorphe de tellure est instable à température ambiante et une des solutions envisagées pour remédier à ce problème a été de réaliser des alliages tellure-germanium [35]. Il ressort de ces études que le composé GeTe dispose d'une vitesse de cristallisation rapide ainsi que d'une température de cristallisation supérieure à celle du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [36, 37] et c'est donc tout naturellement que nous nous sommes penchés sur l'étude de ce matériau dans le cadre du projet e-PCRAM.

Le diagramme de phase GeTe est présenté sur la figure 3.17a [38, 39]. Il apparaît, comme il a été précisé précédemment, que ce système binaire ne présente qu'un seul point de fusion congruente pour la composition GeTe. En se focalisant sur cette zone (figure 3.17b d'après [38]), il peut être noté que le système GeTe est stable pour des températures inférieures à 650 K et pour des compositions $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ avec $50\% < x < 51\%$. Un excès de germanium ou de tellure provoque la ségrégation de cet élément en plus de la composition $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$. Ce type de comportement peut être source de problèmes dans une cellule mémoire PCRAM en provoquant par exemple une diffusion et/ou une oxydation de l'élément ségrégué, la non-répétabilité des cycles écriture/effacement, etc. Une étude a démontré que l'application d'un champ électrique, comme dans une mémoire PCRAM, entraîne la migration des éléments seuls, le germanium et l'antimoine se déplaçant vers la cathode et le tellure vers l'anode [40].

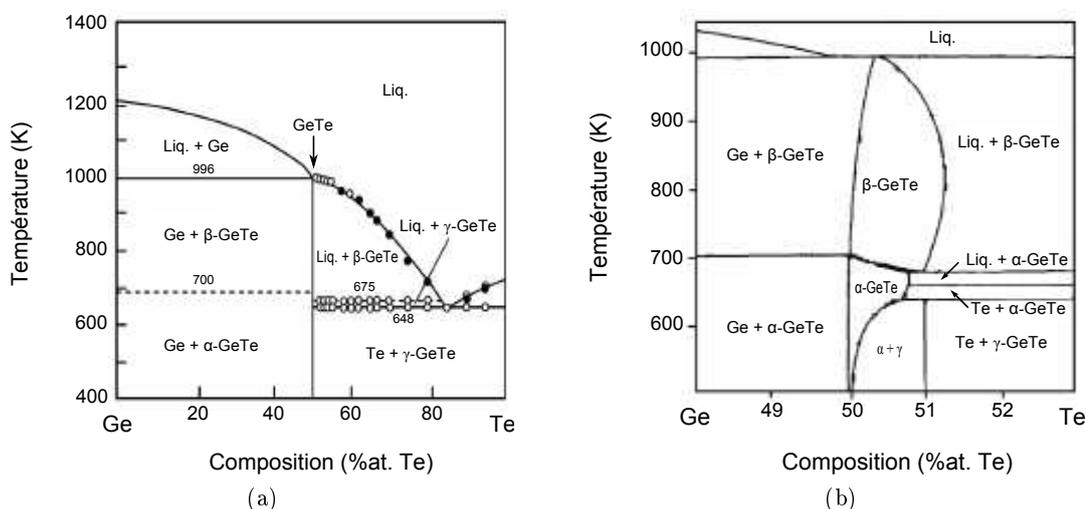


FIGURE 3.17: (a) Diagramme de phase du système binaire GeTe d'après [38, 39]. (b) Agrandissement de la zone proche de la stœchiométrie d'après [38].

Il faut donc maîtriser les paramètres de dépôt afin d'obtenir la composition stœchiométrique. Le matériau GeTe a donc été déposé par pulvérisation cathodique à l'aide d'une monocible $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$. L'analyse RBS effectuée après le dépôt est présentée sur la figure 3.18. Les mesures révèlent une composition $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$.

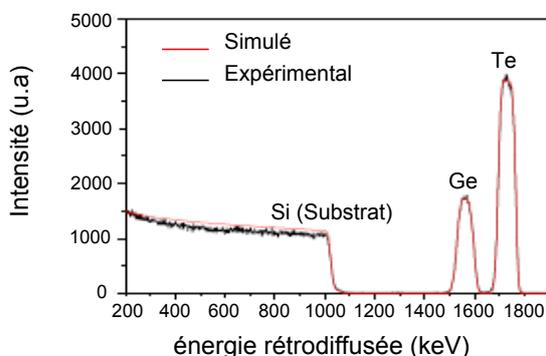


FIGURE 3.18: Spectres RBS simulé et expérimental du matériau GeTe 100 nm après dépôt sur un substrat Si 750 μm .

3.2.1 Analyses des structures amorphes et cristallines

3.2.1.1 Etude de la phase amorphe

Cette étude a été réalisée lors des travaux de thèse d'E. Gourvest [7] par le biais d'analyses XPS et PARXPS (*Parallel Angle Resolved XPS*).

Le même comportement que pour le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est observé, à savoir une oxydation de la surface en plusieurs étapes, en commençant par la formation d'un oxyde de germanium puis d'un oxyde de tellure. Les épaisseurs de ces oxydes, mesurées par PARXPS, révèle un processus d'oxydation en trois étapes :

- Dans les premières heures, il y a croissance d'un oxyde de germanium avec une cinétique de formation de type logarithmique.
- La deuxième étape de l'oxydation consiste en une croissance beaucoup plus lente de ce même oxyde pendant une dizaine de jours.
- Enfin, pour des durées beaucoup plus élevées, de plusieurs semaines, il y a apparition d'un oxyde de tellure.

L'oxydation du matériau GeTe est donc relativement complexe puisqu'elle est différente en fonction du temps. Limitée aux premiers nanomètres dans les premiers jours, l'oxydation peut représenter une épaisseur de 10 nm après plusieurs semaines, ayant donc la

possibilité d'affecter fortement des dispositifs mémoires, notamment lorsque ceux-ci possèdent des dimensions réduites où l'épaisseur de matériau à changement de phase peut être inférieure à 50 nm. C'est pourquoi le processus de fabrication de ces cellules mémoires est extrêmement important, nécessitant notamment un enchaînement rapide des étapes de réalisation des dispositifs afin d'éviter l'oxydation du matériau à changement de phase.

3.2.1.2 Etude de l'état cristallin

La diffraction des rayons X a été effectuée sur le matériau GeTe recuit à différentes températures, à savoir 250°C et 400°C. Les spectres de diffractions sont présentés sur la figure 3.19.

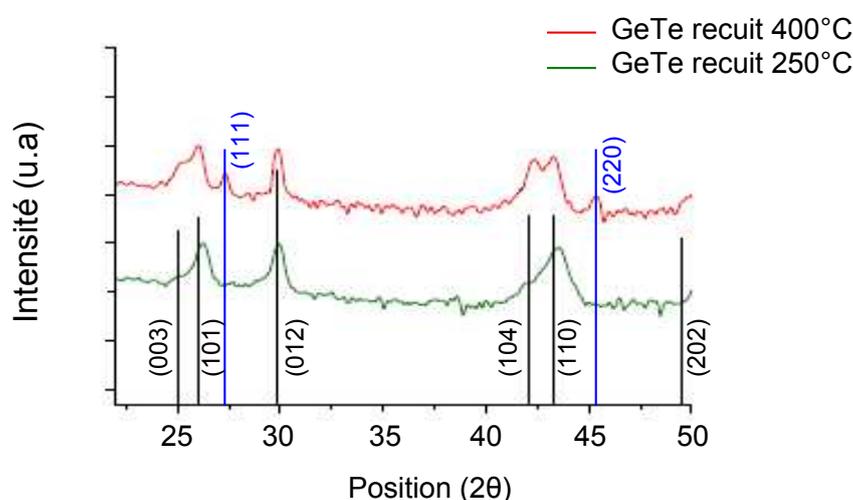


FIGURE 3.19: Spectres de DRX en incidence rasante (1°) sur les empilements GeTe 100 nm/SiO₂ thermique 500 nm à différentes températures de recuit. Les traits noirs correspondent aux pics de diffraction de la phase cristalline rhomboédrique du GeTe [41] et les traits bleus à la phase cristalline cubique du Ge [42].

L'analyse des spectres de diffraction permet de voir que le composé GeTe cristallise dans un système rhomboédrique. En effet, le double pic situé aux alentours de 42° et 43° est caractéristique de cette structure et correspond aux plans cristallins $\{104\}$ et $\{110\}$ [41]. Lorsque le matériau est recuit à 400°C , plusieurs pics supplémentaires apparaissent notamment vers 27° et 45° . Ceux-ci correspondent aux plans cristallins $\{111\}$ et $\{220\}$ de la phase cristalline cubique du germanium [42]. L'apparition de ces pics corrobore l'analyse RBS mettant en évidence un léger excès de germanium dans le matériau, qui cristallise donc au-delà de 250°C .

Des analyses XRR réalisées lors du travail de thèse d'E. Gourvest appuient ces constatations [7]. En effet, il ressort de ces études qu'aucune modification du matériau n'a lieu jusqu'à 150°C. A partir de 250°C, une diminution de l'épaisseur du film mince de GeTe ainsi qu'une augmentation de la densité d'environ 10% sont observées. Par rapport à l'étude menée sur le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, les valeurs d'épaisseur et de densité restent stables jusqu'à 400°C et le changement structural lié à la cristallisation se produit pour une température plus élevée et de manière plus franche.

Une autre analyse RBS a été réalisée sur le matériau GeTe recuit à 400°C et est présentée sur la figure 3.20. La stœchiométrie obtenue est $\text{Ge}_{52}\text{Te}_{48}$, très proche de celle mesurée sur la phase amorphe à l'issue du dépôt. Il est donc constaté que le matériau GeTe reste stable chimiquement jusqu'à des températures de l'ordre de 400°C.

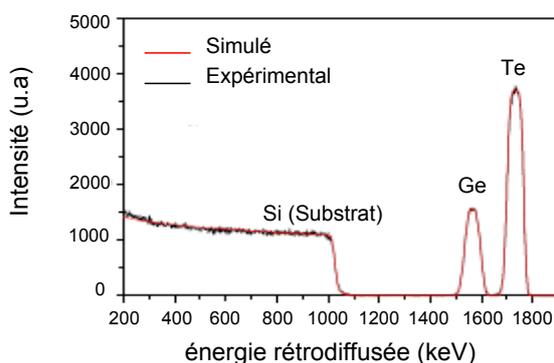


FIGURE 3.20: Spectres RBS expérimental et simulé d'une couche de GeTe 100 nm sur substrat Si 750 μm recuit sous atmosphère d'argon pendant 15 minutes à 400°C.

Par commodité, nous appellerons ce matériau GeTe.

3.2.2 Etude de la cristallisation en conditions dynamiques

Tout comme le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, la cristallisation du matériau GeTe a été étudiée grâce aux suivis de la réflectivité et de la résistivité en fonction de la température.

3.2.2.1 Mesure de la température de cristallisation

L'évolution de la réflectivité du matériau GeTe en fonction de la température est présentée sur la figure 3.21a. Aux basses températures, la réflectivité est faible, ce qui est caractéristique d'une phase amorphe optiquement absorbante. Un brusque changement de réflectivité se produit à 182°C et le matériau devient réflecteur, c'est-à-dire qu'il se

trouve à l'état cristallin. Aucun changement de réflectivité n'est observé ensuite jusqu'à 400°C, le matériau GeTe cristallisant dans un système rhomboédrique jusqu'à environ 430°C, comme le montre le diagramme de phase (figure 3.17a) ainsi que des analyses DRX menées ultérieurement à l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) (paragraphe 3.3.4).

L'évolution de la résistivité électrique du matériau GeTe est représentée sur la figure 3.21b. Le même type de comportement est observé, le matériau passant d'un état fortement résistif ($R = 3.10^6$ ohm) caractéristique de la phase amorphe à un état conducteur ($R = 3.10^2$ ohm) caractéristique de la phase cristalline pour une température de 184 °C. Comme pour le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, la résistivité est ensuite constante lors du retour à température ambiante, ce qui est caractéristique d'un matériau de type métallique. Le contraste électrique mesuré entre les états amorphe et cristallin est plus important que pour le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, quatre décades et contre deux décades environ, augmentant donc la marge de lecture pour une cellule mémoire PCRAM.

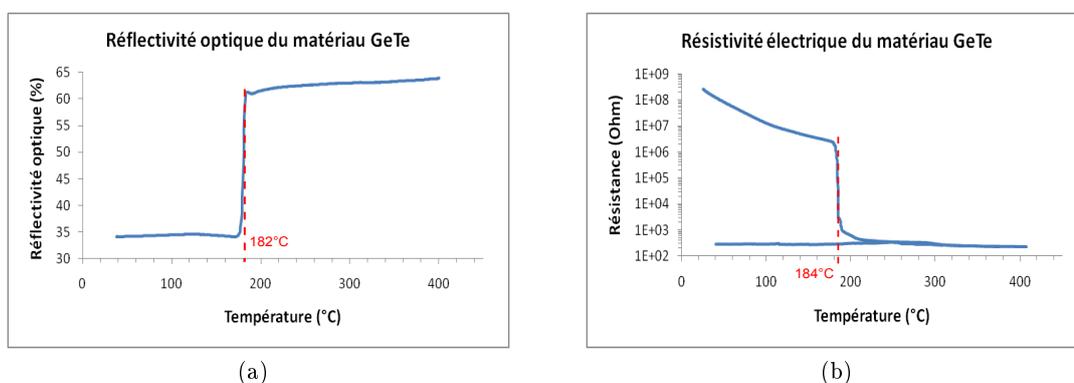


FIGURE 3.21: Evolution de (a) la réflectivité optique de GeTe en fonction de la température (rampe $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) et (b) la résistivité électrique de GeTe en fonction de la température (rampe $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

L'analyse thermique différentielle est présentée sur la figure 3.22.

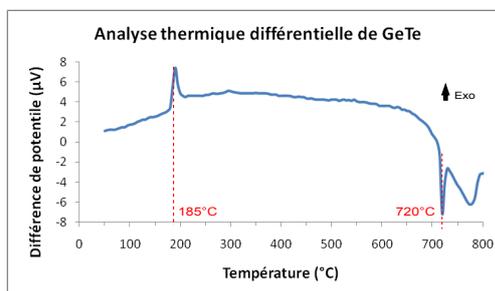


FIGURE 3.22: Analyse thermique différentielle du matériau GeTe (rampe $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Le thermogramme obtenu permet de déterminer les températures caractéristiques du matériau GeTe. La température de cristallisation obtenue est de 185°C soit quasiment la même que celles obtenues par le biais des techniques précédentes. La température de fusion du matériau GeTe est de 720°C, contre 615°C pour le matériau Ge₂Sb₂Te₅. Ceci suggère qu'il faudra apporter plus d'énergie pour amorphiser le matériau GeTe par rapport au matériau Ge₂Sb₂Te₅.

Les trois techniques conduisent à quasiment la même température de cristallisation qui est donc moyennée à 183,7°C pour une rampe de température de 10°C.min⁻¹.

3.2.2.2 Mesure de l'énergie d'activation de cristallisation

L'énergie d'activation de cristallisation de GeTe a été déterminée de la même manière que celle du matériau Ge₂Sb₂Te₅, en utilisant la méthode de Kissinger. Les courbes de réflectivité optique en fonction des rampes de chauffage sont présentées sur la figure 3.23a et le diagramme de Kissinger sur la figure 3.23b.

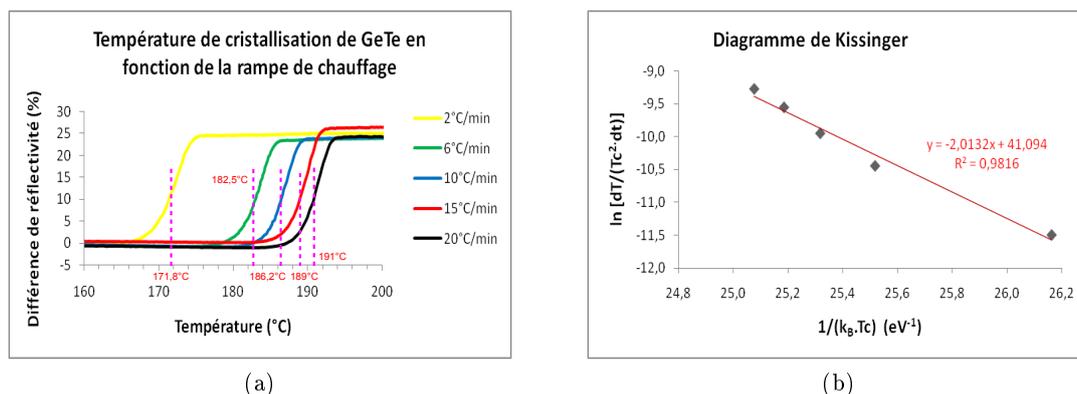


FIGURE 3.23: (a) Réflectivité optique du matériau GeTe pour différentes rampes de chauffage. (b) Détermination de l'énergie d'activation de cristallisation grâce au diagramme de Kissinger.

L'énergie d'activation de cristallisation obtenue est égale à 2,01 eV. Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour Ge₂Sb₂Te₅ (2,49 eV).

3.2.2.3 Stabilité de la phase amorphe avant cristallisation

La stabilité de la phase amorphe de GeTe a également été estimée de la même manière que celle du Ge₂Sb₂Te₅. Différentes mesures de la réflectivité ont été réalisées pour différentes

isothermes jusqu'à l'observation de la cristallisation du matériau et sont présentées sur la figure 3.24a. Les temps de cristallisation sont déterminés pour une augmentation de 5% de la réflectivité par rapport à la valeur initiale (réflectivité de la phase amorphe) et sont reportés sur un diagramme de type Arrhenius, figure 3.24c. L'énergie d'activation de cristallisation est également estimée grâce à cette méthode (figure 3.24b).

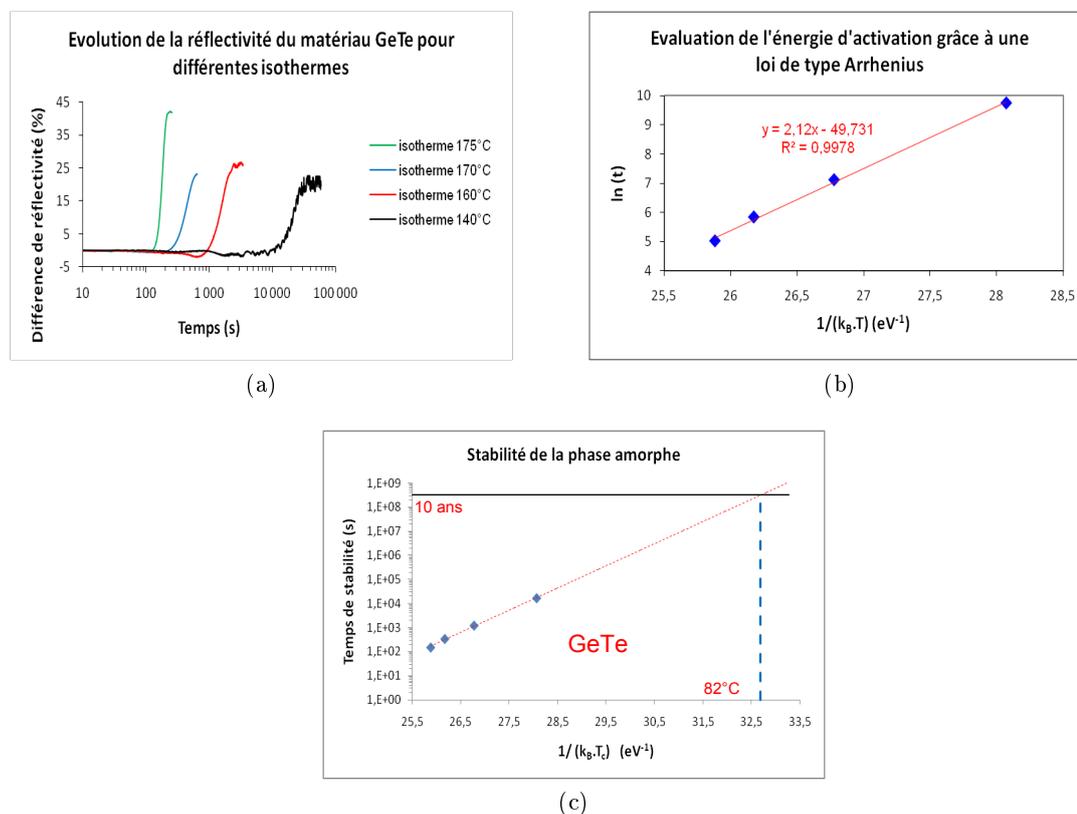


FIGURE 3.24: (a) Evolution de la réflectivité de GeTe pour différentes isothermes. Le temps de cristallisation est déterminé pour une augmentation de la réflectivité de 5% par rapport à la valeur initiale. (b) Détermination de l'énergie d'activation. (c) Extrapolation de la stabilité du matériau GeTe en température grâce à une loi de type Arrhenius.

L'énergie d'activation de la cristallisation estimée par cette méthode est proche de celle obtenue par la méthode de Kissinger (2,12 eV et 2,01 eV respectivement). La stabilité de la phase amorphe, pour une durée de vie de 10 ans, est estimée à $81,7^\circ\text{C}$. Bien que l'énergie d'activation de la cristallisation du matériau GeTe soit plus faible que celle du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, la stabilité de la phase amorphe est améliorée grâce à une température de cristallisation plus élevée. Cependant ce matériau ne permet pas non plus de répondre aux exigences de stabilité du projet e-PCRAM.

3.2.3 Etude de l'amorphisation de l'état cristallin

Le matériau GeTe est intégré au sein de l'empilement actif décrit dans la sous-section 3.1.3.1 afin d'être amorphisé à l'aide du testeur statique. La figure 3.25 présente une cartographie d'amorphisation du matériau GeTe.

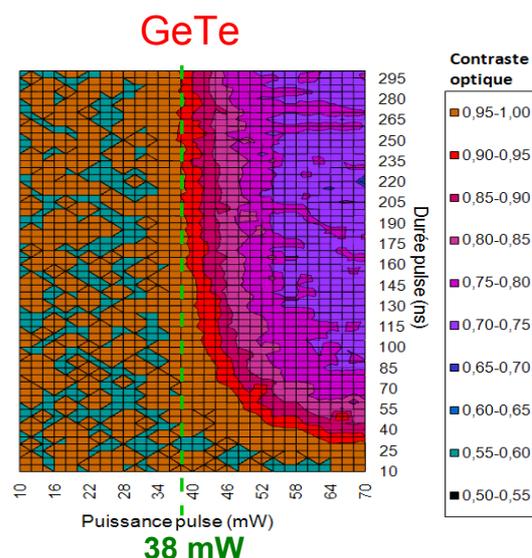


FIGURE 3.25: Cartographie d'amorphisation du matériau GeTe. Le contraste optique est représenté en fonction des puissances et durées des impulsions laser. Plus le contraste optique est faible, plus le volume de matériau amorphisé est grand.

Comme pour le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, plusieurs données peuvent être extraites de cette cartographie d'amorphisation. En effet, la puissance requise pour amorphiser le matériau pour des durées d'impulsions longues (300 ns) est obtenue et est d'environ 38 mW. Lorsque la puissance laser est élevée (70 mW), la durée d'impulsion requise pour initier l'amorphisation est de 35 ns.

L'amorphisation du matériau GeTe requiert donc plus d'énergie que celle du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, supposant donc un courant d'amorphisation plus important au sein d'une cellule PCRAM. Ce résultat est en accord avec l'analyse thermique différentielle qui montre que la température de fusion du matériau GeTe est environ 105°C supérieure à celle du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

3.2.4 Cristallisation de l'amorphe « *melt-quenched* »

3.2.4.1 Cinétique de cristallisation

La caractérisation de la cristallisation de l'amorphe *melt-quenched* est effectuée sur le matériau GeTe, initialement cristallisé à 400°C, puis refroidit à température ambiante. De façon analogue au matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, différentes pré-impulsions d'amorphisation sont appliquées afin d'obtenir plusieurs cartographies de cristallisation. Celles-ci sont présentées sur la figure 3.26.

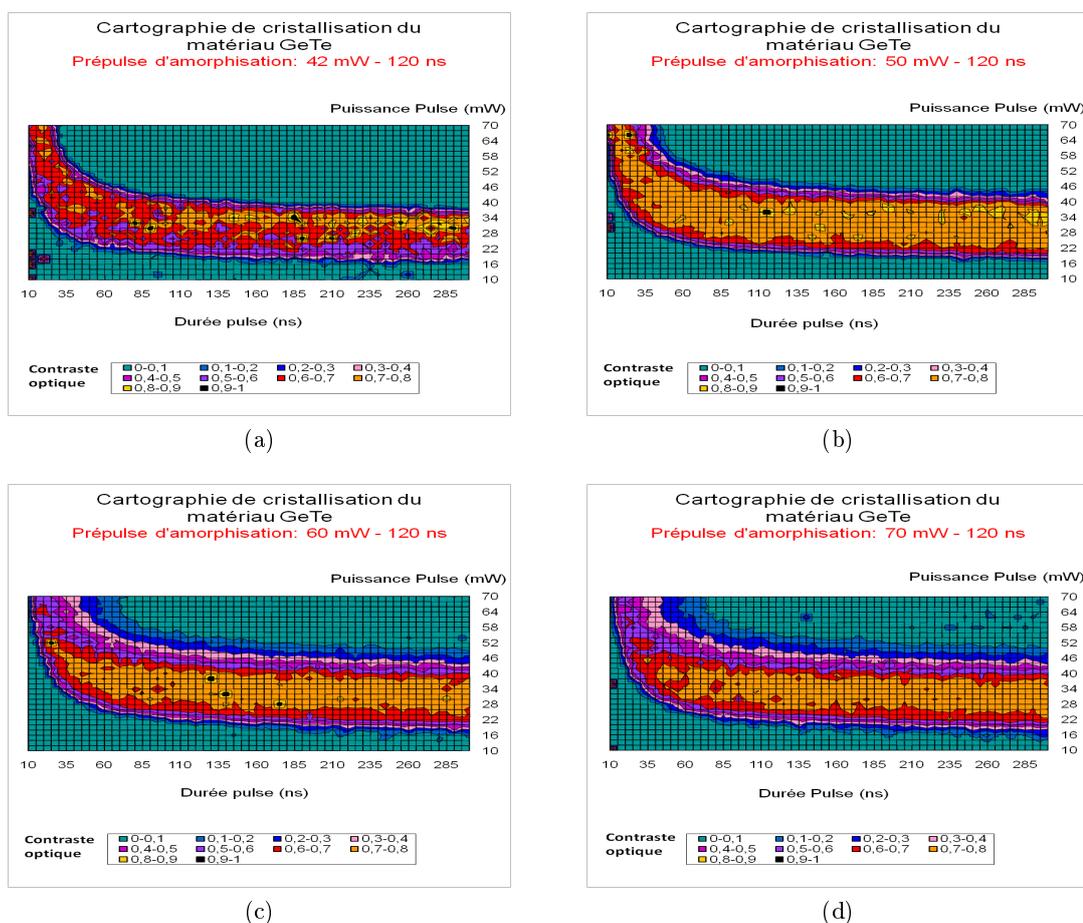


FIGURE 3.26: Cartographies de cristallisation du matériau GeTe pour différentes valeurs de puissances laser de la pré-impulsion d'amorphisation (de (a) à (d)). Ces différentes valeurs conduisent respectivement à des contrastes optiques égaux à 0,94 ; 0,81 ; 0,76 et 0,74 avant l'application de la seconde impulsion par rapport à l'état cristallin initial.

Il peut être observé au travers de ces cartographies de cristallisation que le matériau GeTe nécessite plus d'énergie pour cristalliser que le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. En effet, alors que pour ce dernier matériau, la cristallisation est amorcée dès 10 mW dans le cas d'impulsions de longue durée (300 ns), il faut environ 18 mW dans le même cas pour le matériau GeTe. Il est cependant constaté que cette cristallisation est également rapide comme pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, car dans le cas d'impulsions lasers de puissance élevée (70 mW), la cristallisation est observée en moins de 15 ns. Lorsque la puissance laser est plus faible (24 mW), la cristallisation est observée en moins de 55 ns. Le matériau GeTe est donc compatible avec les vitesses de fonctionnement requises pour les mémoires PCRAM.

3.2.4.2 Mode de cristallisation

Le mode de cristallisation du matériau GeTe a été extrait des cartographies de cristallisation de manière analogue à celui du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Le contraste optique, représentant la fraction cristallisée, est tracé en fonction de la durée de l'impulsion de cristallisation (pour une puissance fixe) pour les différentes pré-impulsions d'amorphisation. Ces courbes sont représentées sur la figure 3.27.

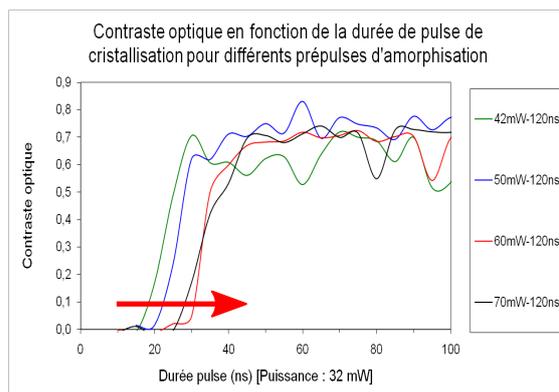


FIGURE 3.27: Contraste optique en fonction de la durée de l'impulsion de cristallisation pour différentes valeurs de pré-impulsion d'amorphisation. La puissance de l'impulsion de cristallisation est de 32 mW.

Il apparaît clairement que le matériau GeTe présente un comportement opposé à celui du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. En effet, il peut être constaté que cette fois, plus la valeur de la pré-impulsion est importante, plus la durée de l'impulsion de cristallisation nécessaire pour amorcer la cristallisation est élevée. Ce comportement suggère que la cristallisation est dépendante de la taille de la marque amorphe initiale, correspondant donc à une cristallisation dominée par la croissance. Bien que la puissance laser utilisée soit plus grande (32 mW pour GeTe contre 20 mW pour GST), la cristallisation a lieu pour des durées du même ordre de grandeur, c'est-à-dire environ 20 ns. La cristallisation de la phase amorphe

GeTe *as-deposited*, non représentée ici, est beaucoup plus longue (environ 190 ns), nous laissant donc suggérer que la génération de nuclei est très faible comparativement au matériau Ge₂Sb₂Te₅.

3.2.5 Conclusion sur le matériau GeTe

Le matériau GeTe a été pulvérisé à partir d'une monocible de stœchiométrie Ge_{0,5}Te_{0,5}. Les analyses RBS réalisées après le dépôt révèle une composition Ge_{0,53}Te_{0,47} présentant donc un excès en germanium. Les analyses XPS et PARXPS réalisées par E. Gourvest montrent que ce matériau présente, tout comme le matériau Ge₂Sb₂Te₅, une grande affinité chimique avec l'oxygène. Cette oxydation peut se révéler très problématique lorsque le matériau est réduit à de faibles dimensions et c'est pourquoi l'enchaînement rapide des étapes lors du processus de fabrication est primordial. Les analyses DRX montrent que ce matériau cristallise dans un système rhomboédrique, l'augmentation de la densité étant de l'ordre de 10% lors du passage de la phase amorphe à la phase cristalline. Lorsque le matériau est recuit à 400°C, la cristallisation de l'élément Ge en excès a lieu en phase cubique. Le calcul de l'énergie d'activation de cristallisation par la méthode de Kissinger conduit à une valeur d'environ 2,01 eV, inférieure à celle du matériau Ge₂Sb₂Te₅. Pourtant, du fait de sa plus haute température de cristallisation, estimée aux alentours de 183,7°C pour une rampe de chauffage de 10°C.min⁻¹, la stabilité de la phase amorphe du matériau GeTe est supérieure à celle du matériau Ge₂Sb₂Te₅. L'extrapolation de la température de fonctionnement pour une durée de vie de 10 ans grâce à une loi de type Arrhenius donne une valeur de 81,7°C, toujours incompatible avec le projet des mémoires PCRAM embarquées (durée de vie de 10 ans à 150°C).

Le matériau GeTe à l'état cristallin nécessite plus d'énergie que le matériau Ge₂Sb₂Te₅ afin de provoquer l'amorphisation, en accord avec les valeurs de températures de fusion obtenue par analyse thermique différentielle (720°C et 615°C pour les matériaux GeTe et Ge₂Sb₂Te₅ respectivement). La cristallisation de la phase amorphe *melt-quenched* est légèrement moins rapide et nécessite légèrement plus d'énergie que celle du matériau Ge₂Sb₂Te₅. L'analyse du mode de recristallisation conduit à la conclusion que la cristallisation du matériau GeTe est dominée par la croissance.

3.3 Le matériau GeTe dopé par les éléments azote, carbone et bore

Le « dopage » des matériaux à changement de phase a été étudié de manière intensive [43, 44, 45, 46]. Ces études ont mis en lumière que la température de cristallisation augmente généralement avec l'ajout d'éléments dopants. Cette augmentation nous permet d'envisager une amélioration de la stabilité de la phase amorphe à plus haute température afin de répondre au cahier des charges du projet e-PCRAM. Ce projet prévoit également de déposer à terme les matériaux à l'aide d'une méthode de dépôt plus conforme que la méthode PVD, à savoir la MOCVD (*Metal Organic CVD*). Cette méthode de dépôt utilise des molécules organiques comme précurseurs afin de déposer les différents éléments. Les précurseurs commerciaux du germanium et du tellure sont composés des éléments azote et carbone et c'est pourquoi l'impact du « dopage » du matériau GeTe par ces éléments, déposés par PVD, a été évalué. Le terme « dopage » employé est un abus de langage puisque les pourcentages d'éléments incorporés sont relativement importants.

3.3.1 Dopage par l'élément azote

Pour effectuer le dopage en azote du matériau GeTe, le procédé de pulvérisation réactive a été utilisé. Le matériau GeTe est pulvérisé à partir de la cible de stœchiométrie $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ placée dans une enceinte contenant le mélange de gaz Argon/diazote. Le débit d'introduction du gaz dans l'enceinte détermine la concentration en azote. Les compositions des matériaux déposés ont été analysées par RBS (*Rutherford BackScattering*) pour déterminer les pourcentages de germanium et tellure et par NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) pour obtenir celui de l'azote, élément trop léger pour l'analyse RBS.

Les différentes conditions de dépôt utilisées et les résultats des mesures RBS et NRA sont reportés dans le tableau 3.1.

TABLE 3.1: Paramètres de dépôt et résultats des analyse RBS et NRA pour les matériaux GeTe dopés azote, déposés par pulvérisation réactive. La puissance appliquée sur la cible $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ est de 100 W.

Débit N_2 (sccm)	Pourcentage atomique Ge	Pourcentage atomique Te	Rapport Ge/Te	Pourcentage atomique N
0	53,5 (± 3)	46,5 (± 3)	1,15 ($\pm 0,05$)	0
1	52,4 (± 1)	45,9 (± 1)	1,14 ($\pm 0,05$)	1,7 ($\pm 0,5$)
2,5	51,5 (± 1)	44,6 (± 1)	1,15 ($\pm 0,05$)	3,9 ($\pm 0,5$)
4	48,2 (± 1)	43,5 (± 1)	1,11 ($\pm 0,05$)	8,3 ($\pm 0,5$)
5	47,5 (± 1)	42,3 (± 1)	1,12 ($\pm 0,05$)	10,2 ($\pm 0,5$)

Il peut être constaté que le rapport Ge/Te est constant, peu importe le pourcentage d'azote incorporé, et est le même que celui du matériau non dopé. Dans la suite de ce chapitre, nous parlerons des différents matériaux en se reportant aux pourcentages atomiques demandés et non mesurés, à savoir $(\text{GeTe})_{0,98}\text{N}_{0,02}$ ou GeTe-N2%, $(\text{GeTe})_{0,95}\text{N}_{0,05}$ ou GeTe-N5%, $(\text{GeTe})_{0,92}\text{N}_{0,08}$ ou GeTe-N8% et $(\text{GeTe})_{0,90}\text{N}_{0,10}$ ou GeTe-N10%.

3.3.1.1 Etude de la cristallisation en conditions dynamiques

Températures de cristallisation

Les températures de cristallisation des matériaux GeTe dopés azote ont été déterminées comme précédemment par le suivi de leurs réflectivités et de leurs résistivités en fonction de la température. Les courbes obtenues concernant l'évolution de la réflectivité avec la température sont présentées sur la figure 3.28a, celles concernant l'évolution de la résistivité avec la température sont reportées sur la figure 3.28b. Il apparaît que le dopage du matériau GeTe par de l'azote conduit à une augmentation de la température de cristallisation.

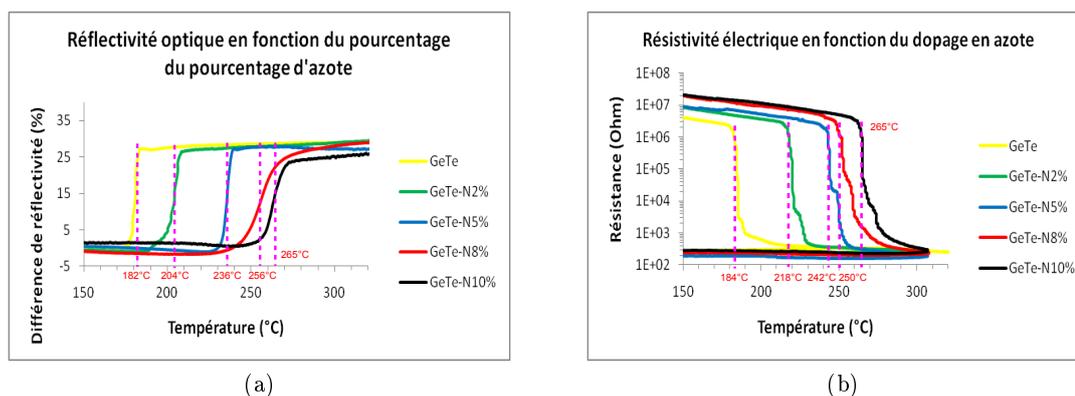


FIGURE 3.28: Evolution de (a) la réflectivité optique et (b) la résistivité électrique des matériaux GeTe et GeTe dopé azote en fonction de la température.

Il peut être noté que les matériaux GeTe dopés azote présentent donc toujours un fort contraste optique et électrique entre leurs états amorphe et cristallin, avec notamment une différence de résistance de l'ordre de quatre décades. Il est constaté cependant que le changement de réflectivité est moins abrupt pour les forts dopages, la transition s'étalant sur une plus large gamme de température. L'azote semble donc modifier le mécanisme de cristallisation du matériau GeTe.

Les valeurs des températures de cristallisation déterminées par le suivi de la résistivité électrique en fonction de la température sont différentes de celles obtenues par le suivi de la réflectivité. En effet, la rampe de température utilisée n'est pas la même dans les

deux cas. Elle est de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dans le cas du suivi de la réflectivité et de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ dans celui du suivi de la résistivité. Cependant, excepté pour le matériau $(\text{GeTe})_{0,98}\text{N}_{0,02}$ les valeurs restent très proches entre les deux techniques. La chute de résistivité est également moins abrupte en fonction du dopage, plus particulièrement dans sa seconde partie en fin de transition. Il peut être noté que la résistance de l'état amorphe augmente avec le dopage, initialement d'environ $2,6\cdot 10^8 \Omega$ pour GeTe, elle est de $2,9\cdot 10^9 \Omega$ pour $(\text{GeTe})_{0,90}\text{N}_{0,10}$, alors que la résistance à l'état cristallin est sensiblement la même à température ambiante pour les différents matériaux, environ 250Ω .

Ces résultats sur le dopage azote du matériau GeTe vont dans le même sens que ceux réalisés sur le dopage azote du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ qui démontrent également une augmentation de la température de cristallisation [47, 48].

L'analyse thermique différentielle a été effectuée sur deux différentes compositions, à savoir $(\text{GeTe})_{0,95}\text{N}_{0,05}$ et $(\text{GeTe})_{0,90}\text{N}_{0,10}$. Les courbes sont représentées sur la figure 3.29.

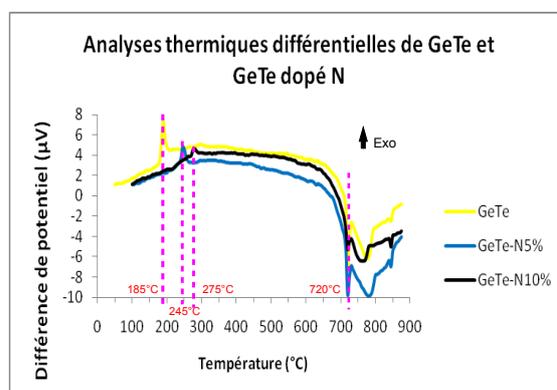


FIGURE 3.29: Analyses thermiques différentielles des matériaux GeTe, $(\text{GeTe})_{0,95}\text{N}_{0,05}$ et $(\text{GeTe})_{0,90}\text{N}_{0,10}$ (rampe $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Cette analyse permet d'obtenir les températures de cristallisation de ces deux matériaux. Celles-ci, respectivement de 245°C et de 275°C , sont plus élevées que celles obtenues par les autres techniques mais restent cependant du même ordre de grandeur. Cette analyse confirme que la transition état amorphe/état cristallin est moins abrupte car le pic exothermique de cristallisation est de plus en plus faible. L'analyse des températures de fusion des deux matériaux dopés révèle que ces dernières n'évoluent pas en fonction du dopage en azote et qu'elles sont égales à celle du matériau GeTe, c'est-à-dire 720°C .

Energie d'activation de la cristallisation

Comme pour les matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et GeTe, les énergies d'activation de cristallisation des matériaux GeTe dopés azote ont été déterminées par la méthode de Kissinger en

relevant les différentes températures de cristallisation en fonction de la rampe de chauffage lors du suivi de la réflectivité optique. Les courbes de réflectivités des différents matériaux en fonction de la rampe de chauffage sont présentées sur la figure 3.30. Le diagramme de Kissinger correspondant est reporté sur la figure 3.31.

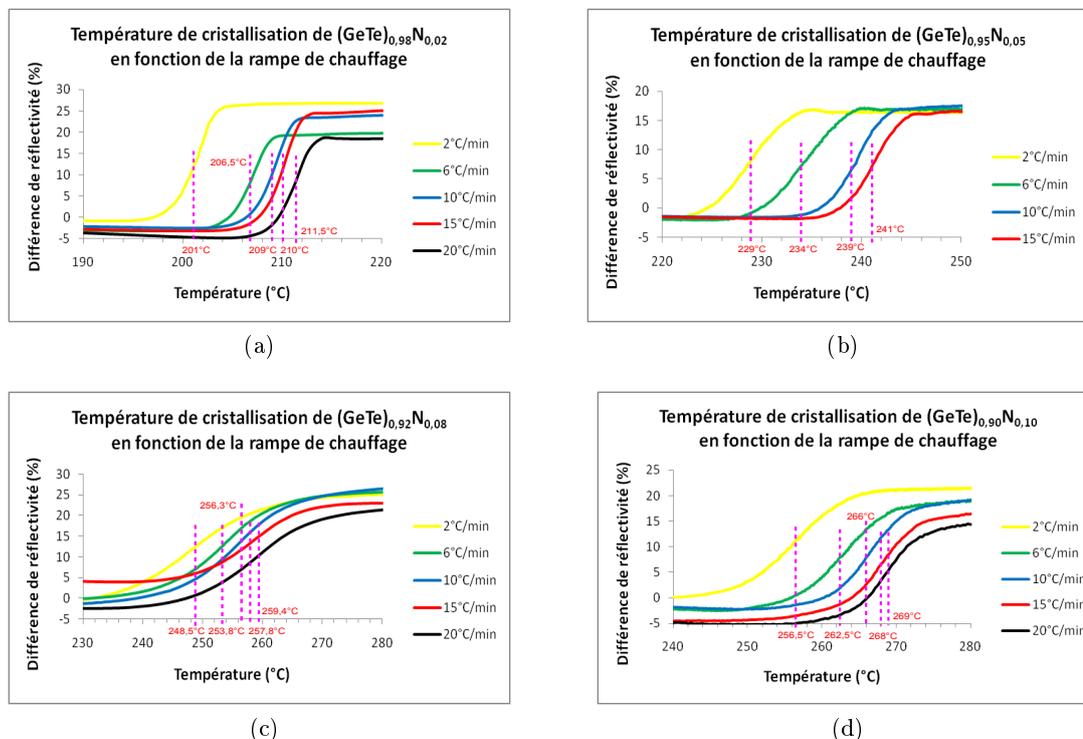


FIGURE 3.30: Evolution de la réflectivité des matériaux (a) $(\text{GeTe})_{0,98}\text{N}_{0,02}$, (b) $(\text{GeTe})_{0,95}\text{N}_{0,05}$, (c) $(\text{GeTe})_{0,92}\text{N}_{0,08}$ et (d) $(\text{GeTe})_{0,90}\text{N}_{0,10}$ en fonction de la température pour différentes rampes de chauffage.

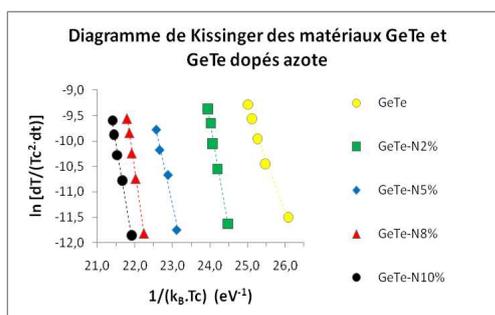


FIGURE 3.31: Diagramme de Kissinger pour les différents matériaux GeTe et GeTe dopés azote. Les énergies d'activation de cristallisation correspondent à l'opposé des pentes des régressions linéaires.

Les valeurs des énergies d'activation de cristallisation ainsi que les températures de cristallisation obtenues pour une rampe de chauffage de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sont résumées dans le tableau 3.2. Il peut être noté qu'en plus de provoquer une élévation de la température de cristallisation, le dopage en azote du matériau GeTe conduit à une forte augmentation, supérieure à 50%, de l'énergie d'activation de cristallisation. Seule la valeur de l'énergie d'activation du matériau $(\text{GeTe})_{0,05}\text{N}_{0,95}$ est différente de celles des trois autres matériaux mais c'est la seule analyse effectuée sur seulement quatre points, donc moins précise que les autres qui disposent de cinq points. Une précédente étude menée sur le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dopé azote et pour lequel une augmentation de 40% de la valeur de l'énergie d'activation est relevée corrobore ces résultats [49].

TABLE 3.2: Températures de cristallisation et énergies d'activation de cristallisation des matériaux GeTe et GeTe dopé azote. Les températures de cristallisation correspondent à la moyenne de celles obtenues au travers des différentes techniques pour une rampe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

pourcentage atomique d'azote demandé	Température de cristallisation ($^{\circ}\text{C}$)	Energie d'activation de cristallisation (eV)
0	184	2,03
2	206,5	4,26
5	237,5	3,47
8	256	5,00
10	266	4,32

Stabilité de la phase amorphe

La stabilité des phases amorphes a été étudiée par le biais de mesures de la réflectivité optique pour différentes isothermes de manière analogue aux matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et GeTe. Les extrapolations des temps de rétention ont ensuite été tracées à partir des temps de cristallisation relevés pour chaque isotherme et sont reportées sur la figure 3.32.

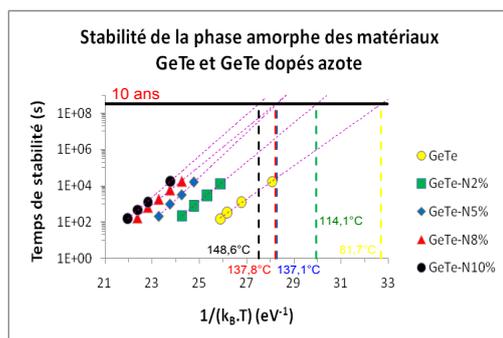


FIGURE 3.32: Extrapolation de la stabilité des phases amorphes des matériaux GeTe et GeTe dopés azote par une loi de type Arrhenius.

L'extrapolation de la stabilité des phases amorphes permet d'estimer la température maximale que peuvent supporter les différents matériaux sans cristallisation. Il peut être constaté que le dopage en azote du matériau GeTe permet d'augmenter significativement cette température de rétention. Le matériau $(\text{GeTe})_{0,90}\text{N}_{0,10}$ répond quasiment aux spécifications du projet e-PCRAM puisque sa température de rétention pour une durée de vie de 10 ans est de $148,6^\circ\text{C}$.

3.3.1.2 Amorphisation de la phase cristalline et cristallisation de la phase amorphe « melt-quenched »

Amorphisation de la phase cristalline

Les matériaux GeTe dopés azote ont été intégrés dans l'empilement actif afin de pouvoir provoquer leur amorphisation grâce au testeur statique. Les cartographies d'amorphisation présentant le contraste optique obtenu en fonction des puissances et durées des impulsions laser sont présentées sur la figure 3.33.

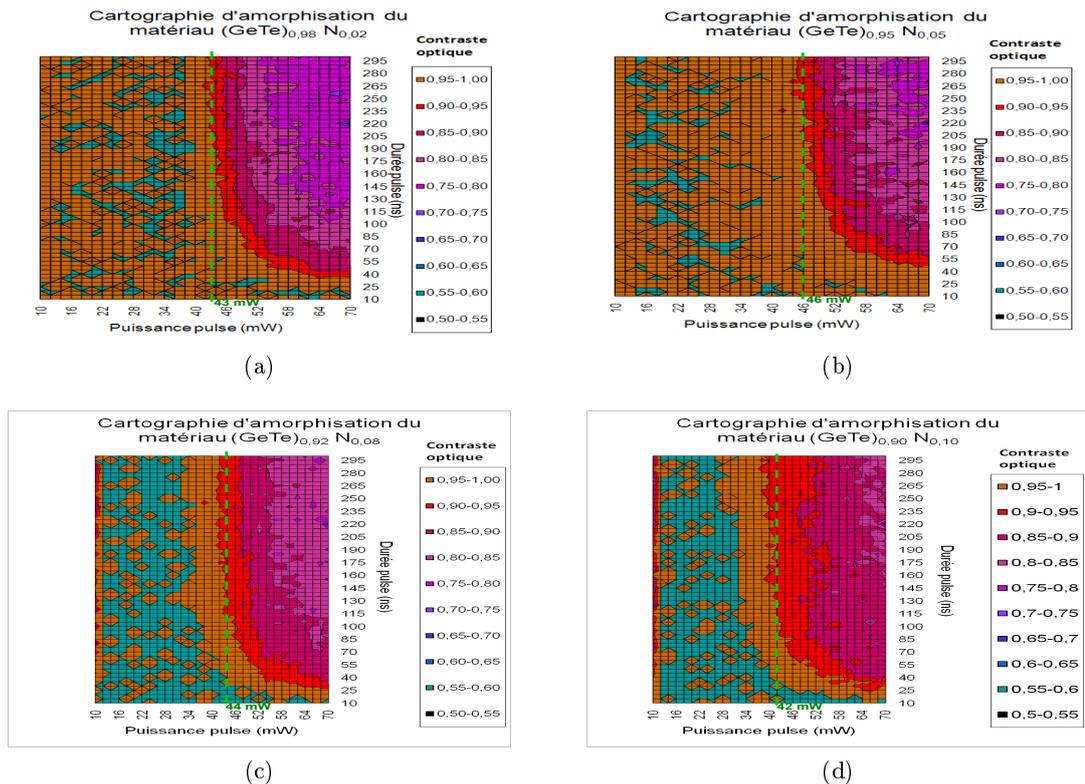


FIGURE 3.33: Cartographies d'amorphisation des matériaux (a) $(\text{GeTe})_{0,98}\text{N}_{0,02}$, (b) $(\text{GeTe})_{0,95}\text{N}_{0,10}$, (c) $(\text{GeTe})_{0,92}\text{N}_{0,08}$ et (d) $(\text{GeTe})_{0,90}\text{N}_{0,10}$.

Plusieurs données importantes peuvent être extraites de ces cartographies d'amorphisation. Il apparaît que pour des pulses de longues durées (300 ns), les valeurs des puissances nécessaires pour amorcer l'amorphisation sont relativement proches pour les quatre différents matériaux, car elles sont comprises entre 42 et 46 mW. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues pour les matériaux GeTe et Ge₂Sb₂Te₅. L'énergie couplée dans les différents matériaux, calculée à partir des indices optiques n et k déterminés par ellipsométrie, est toujours du même ordre de grandeur. De plus, les températures de fusion sont identiques. Le dopage en azote du matériau GeTe conduit donc à une amorphisation requérant plus d'énergie et ce phénomène est donc intrinsèque aux matériaux et non pas à l'empilement actif.

Ces cartographies permettent également de constater que la durée nécessaire pour amorphiser le matériau lorsque les puissances utilisées sont élevées (70 mW) varie entre 35 ns et 50 ns. Ces valeurs sont comparables à celle obtenue pour le matériau GeTe (35 ns) et restent supérieures à celle obtenue pour le Ge₂Sb₂Te₅ (17 ns).

Il peut également être constaté que le contraste obtenu entre la phase initiale et la phase amorphe est plus faible en fonction du dopage puisque pour le matériau (GeTe)_{0,98}N_{0,02} il est de 0,75 pour une impulsion de durée 300 ns et puissance 70 mW alors qu'il est seulement de 0,83 pour le matériau (GeTe)_{0,90}N_{0,10} dans les mêmes conditions.

Cristallisation de la phase amorphe « *melt-quenched* »

Cinétique de cristallisation

Afin d'estimer les potentialités des matériaux GeTe dopés azote, leurs cinétiques de cristallisation ont été étudiées à l'aide du testeur statique. Le même protocole expérimental utilisé précédemment sur les matériaux Ge₂Sb₂Te₅ et GeTe a été mis en œuvre, à savoir un recuit du matériau amorphe *as-deposited* à 400°C puis l'application de différentes pré-impulsions d'amorphisation sur celui-ci. Les cartographies de cristallisation pour deux différentes pré-impulsions d'amorphisation des matériaux (GeTe)_{0,98}N_{0,02} et (GeTe)_{0,95}N_{0,05} sont présentées sur la figure 3.34.

Ces cartographies de cristallisation des matériaux GeTe dopés azote permettent de constater que leurs cinétiques de cristallisation sont relativement proches de celle du matériau GeTe non dopé. En effet, pour des puissances d'impulsions élevées, de l'ordre de 70 mW, la cristallisation a lieu pour des durées d'impulsions comprises entre 15 et 20 ns. Pour des durées d'impulsions longues, de l'ordre de 300 ns, il faut environ 20 mW pour amorcer la cristallisation pour les matériaux (GeTe)_{0,98}N_{0,02} et (GeTe)_{0,95}N_{0,05}. Ces valeurs sont similaires à celle du GeTe qui est de 18 mW. A puissance moyenne, 24 mW, la cristallisation des matériaux (GeTe)_{0,98}N_{0,02} et (GeTe)_{0,95}N_{0,05} est également rapide et du même ordre de grandeur que pour le matériau GeTe, à savoir environ 55 ns.

Les matériaux GeTe dopés azote sont donc également compatibles avec les vitesses de fonctionnement requises pour la viabilité de la technologie des mémoires PCRAM.

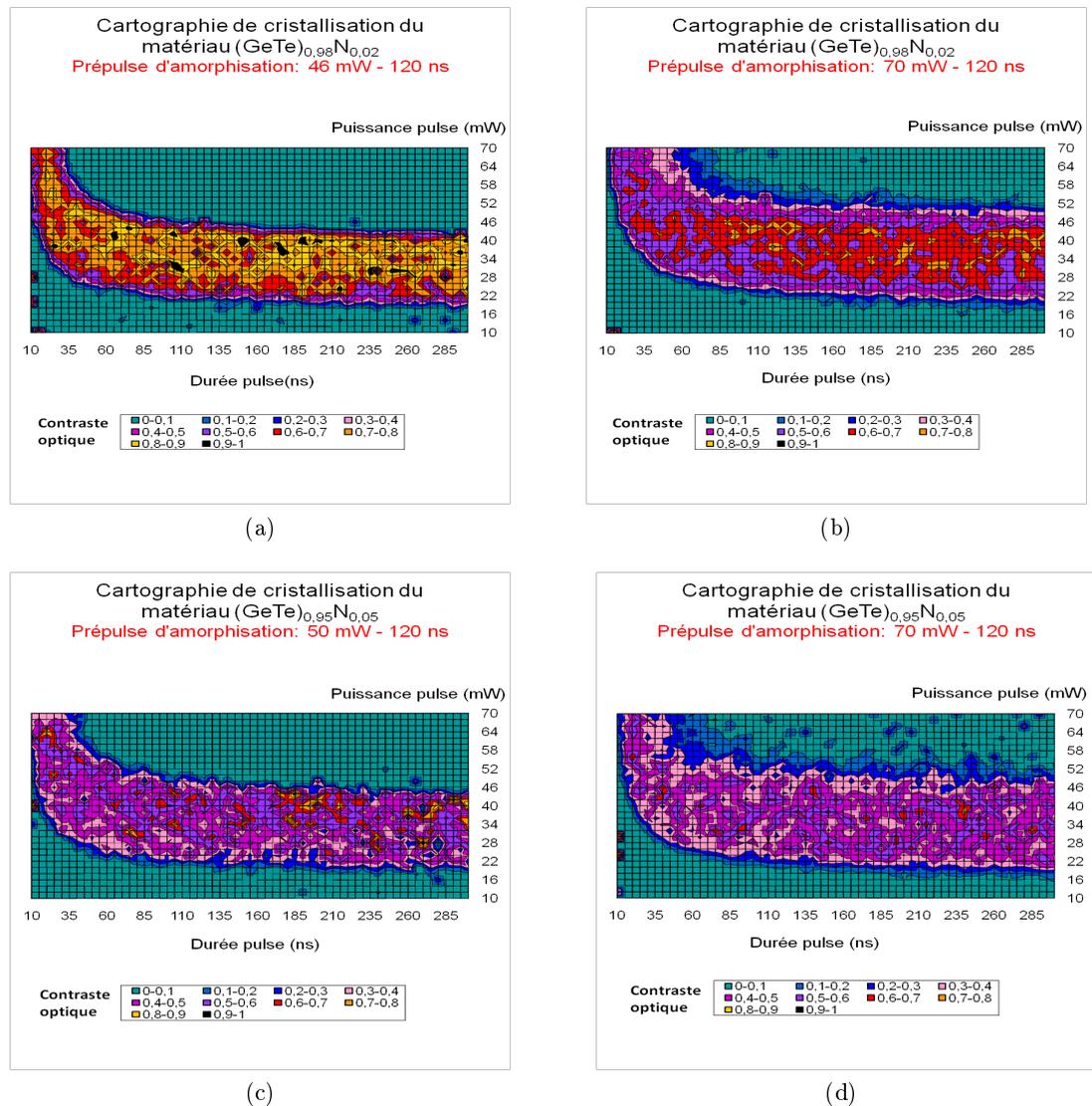


FIGURE 3.34: Cartographies de cristallisation des matériaux GeTe dopés azote pour différentes valeurs de puissance laser de la pré-impulsion d'amorphisation (de (a) à (d)).

Mode de cristallisation

Pour déterminer les modes de cristallisation des matériaux GeTe dopés azote, les données des cartographies de cristallisation sont étudiées plus en détail en traçant la valeur

du contraste optique en fonction de la durée de l'impulsion de cristallisation, à une puissance donnée, et ceci pour les différentes valeurs de pré-impulsions d'amorphisation. Les courbes extraites sont représentées sur la figure 3.35.

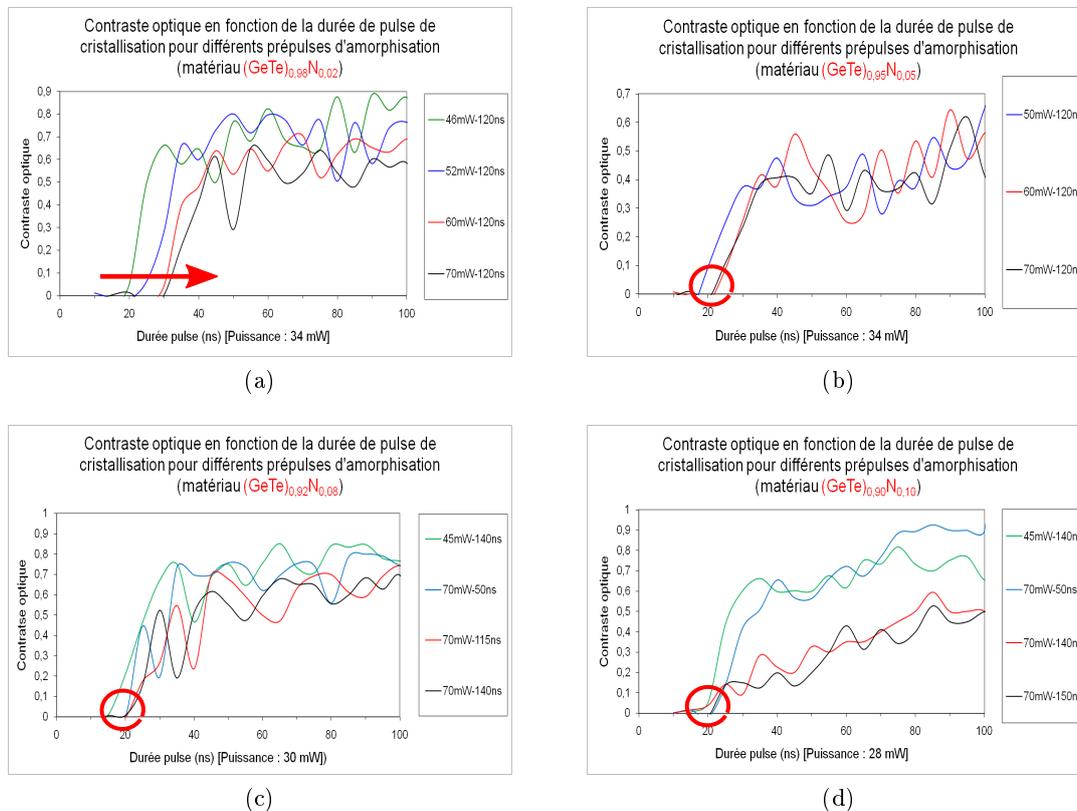


FIGURE 3.35: Contraste optique en fonction de la durée de l'impulsion de cristallisation pour différentes valeurs de pré-impulsions d'amorphisation. La puissance de l'impulsion de cristallisation est fixe. (a) Matériau $(\text{GeTe})_{0,98}\text{N}_{0,02}$, (b) $(\text{GeTe})_{0,95}\text{N}_{0,05}$, (c) $(\text{GeTe})_{0,92}\text{N}_{0,08}$ et (d) $(\text{GeTe})_{0,90}\text{N}_{0,10}$.

Le matériau $(\text{GeTe})_{0,98}\text{N}_{0,02}$ présente un comportement similaire au matériau GeTe. En effet, plus la valeur de la pré-impulsion d'amorphisation est importante, plus la durée de l'impulsion de cristallisation nécessaire pour débiter la cristallisation augmente, caractéristique d'un comportement dépendant de la taille de la marque amorphe et donc d'une cristallisation dominée par la croissance. Au contraire, les trois autres matériaux cristallisent de la même façon que le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, c'est-à-dire que peu importe la valeur de la pré-impulsion d'amorphisation, la cristallisation débute pour la même valeur de durée d'impulsion de cristallisation. L'incorporation d'azote au-delà d'une certaine limite modifie donc le comportement en cristallisation du matériau GeTe.

3.3.2 Dopage par l'élément carbone

Pour effectuer le dopage en carbone du matériau GeTe, le procédé de co-pulvérisation a été cette fois utilisé. Le matériau GeTe est, tout comme dans le cas du dopage par l'élément azote, pulvérisé à partir de la cible de stœchiométrie $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$. Une seconde cible de graphite est utilisée pour déposer l'élément carbone. Une analyse RBS révèle les pourcentages atomiques de germanium et de tellure tandis que celui du carbone est obtenu par analyse NRA, cet élément étant trop léger pour la méthode RBS.

Les différentes conditions de dépôt utilisées et les résultats des mesures RBS et NRA sont reportés dans le tableau 3.3.

TABLE 3.3: Paramètres de dépôt et résultats des analyse RBS et NRA pour les matériaux GeTe dopés carbone déposés par co-pulvérisation. La puissance appliquée sur la cible de graphite est de 150 W.

Puissance appliquée sur la cible GeTe (W)	Pourcentage atomique Ge	Pourcentage atomique Te	Rapport Ge/Te	Pourcentage atomique C
100	53,5 (± 3)	46,5 (± 3)	1,15 ($\pm 0,05$)	0
90	51,2 (± 3)	44,5 (± 3)	1,15 ($\pm 0,05$)	4,3 ($\pm 1,5$)
75	48,4 (± 3)	41,9 (± 3)	1,15 ($\pm 0,05$)	9,7 ($\pm 1,5$)
45	48 (± 3)	40,4 (± 3)	1,15 ($\pm 0,05$)	11,6 ($\pm 1,5$)
35	46,6 (± 3)	40,1 (± 3)	1,18 ($\pm 0,05$)	13,5 ($\pm 1,5$)

Les matériaux GeTe dopés C sont relativement difficiles à déposer à cause du faible rendement de pulvérisation du carbone (0,12 pour des ions Ar à 400 eV [50]). C'est pourquoi, les puissances appliquées sur la cible GeTe sont relativement faibles contrairement à celle appliquée sur la cible de graphite.

A nouveau, le rapport Ge/Te est constant, peu importe le pourcentage de carbone incorporé, et est le même que celui du matériau non dopé. Dans la suite de ce chapitre, les différents matériaux dopés carbone seront notés $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$ ou GeTe-C4%, $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$ ou GeTe-C10%, $(\text{GeTe})_{0,88}\text{C}_{0,12}$ ou GeTe-C12% et $(\text{GeTe})_{0,86}\text{C}_{0,14}$ ou GeTe-C14%.

3.3.2.1 Etude de la cristallisation en conditions dynamiques

Températures de cristallisation

Tout comme pour les matériaux GeTe dopés azote, les températures de cristallisation des matériaux GeTe dopés carbone ont été déterminées par le suivi de leurs réflectivités

et résistivités en fonction de la température. Les courbes obtenues sont présentées en figure 3.36a et figure 3.36b respectivement.

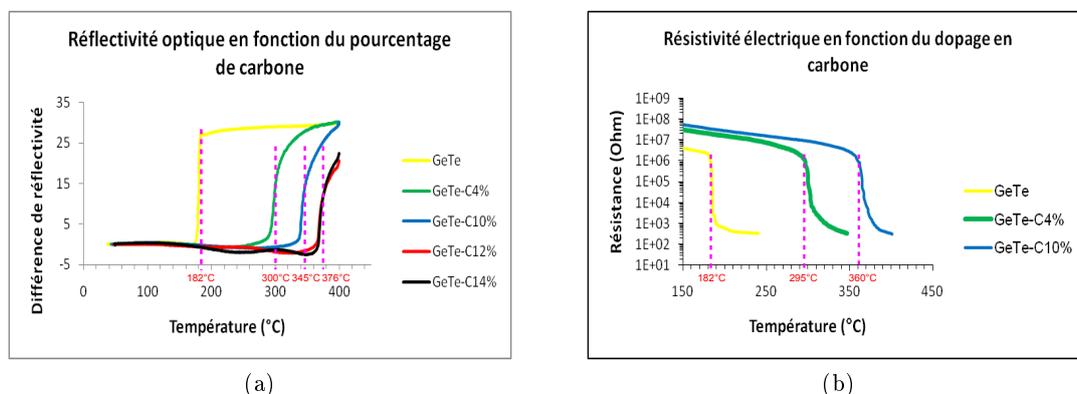


FIGURE 3.36: Evolution de (a) la réflectivité optique et (b) la résistivité électrique des matériaux GeTe et GeTe dopés carbone en fonction de la température.

Encore une fois, l'augmentation de la température de cristallisation avec le dopage est constatée. Cet effet est d'ailleurs exacerbé avec le dopage en carbone par rapport au dopage en azote puisque des températures de cristallisation très élevées sont obtenues, à savoir environ 300°C pour le matériau $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$ et jusqu'à 376°C pour les plus forts dopages (12 et 14% de carbone).

Le changement de réflectivité est marqué par une transition beaucoup plus douce que pour le matériau GeTe ainsi que pour GeTe dopé azote, preuve que la présence de carbone affecte également les mécanismes de cristallisation du matériau.

Les valeurs des températures déterminées par le suivi de réflectivité électrique sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par le suivi de réflectivité optique malgré une rampe de montée en température différente ($20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement). La chute de résistivité des matériaux dopés carbone est également moins abrupte que celle du matériau GeTe non dopé. Comme pour le dopage en azote, la résistance initiale de la phase amorphe augmente avec le dopage en carbone, passant de $2,6\cdot 10^8 \Omega$ pour GeTe à $3,15\cdot 10^9 \Omega$ pour $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$ à température ambiante.

L'analyse thermique différentielle a également été effectuée sur deux différentes compositions, à savoir $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$ et $(\text{GeTe})_{0,86}\text{C}_{0,14}$. Les courbes sont représentées sur la figure 3.37.

Les analyses thermiques différentielles nous donnent les températures de cristallisation des matériaux ainsi que leurs températures de fusion. Il apparaît que les premières sont

proches de celles obtenues avec les autres techniques, à savoir 355°C et 380°C respectivement pour $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$ et $(\text{GeTe})_{0,86}\text{C}_{0,14}$. Encore une fois, les températures de fusion n'évoluent pas avec le dopage et sont de l'ordre de 720°C .

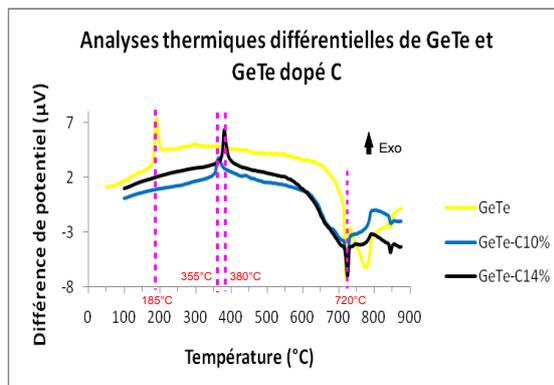


FIGURE 3.37: Analyses thermiques différentielles des matériaux GeTe , $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$ et $(\text{GeTe})_{0,86}\text{C}_{0,14}$ (rampe $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Energie d'activation de la cristallisation

Les énergies d'activations des matériaux GeTe dopés carbone ont été déterminées par la méthode de Kissinger. Les courbes de réflectivités des matériaux en fonction de la rampe de chauffage sont présentées sur la figure 3.38. Le diagramme de Kissinger correspondant est reporté sur la figure 3.39.

Les valeurs des températures de cristallisation moyennées obtenues pour une rampe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ainsi que les valeurs des énergies d'activation de cristallisation des matériaux GeTe dopés carbone sont résumées dans le tableau 3.4. L'énergie d'activation de cristallisation est à nouveau fortement augmentée avec le dopage. L'augmentation la plus spectaculaire est celle du matériau $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$ puisque la valeur obtenue est plus de quatre fois plus élevée que celle du matériau GeTe . Ensuite, les valeurs des énergies d'activation de cristallisation diminuent constamment jusqu'à $3,75\text{ eV}$ pour $(\text{GeTe})_{0,86}\text{C}_{0,14}$. Il peut donc être supposé que le matériau subit des modifications en fonction du pourcentage de carbone incorporé.

3.3 Le matériau GeTe dopé par les éléments azote, carbone et bore

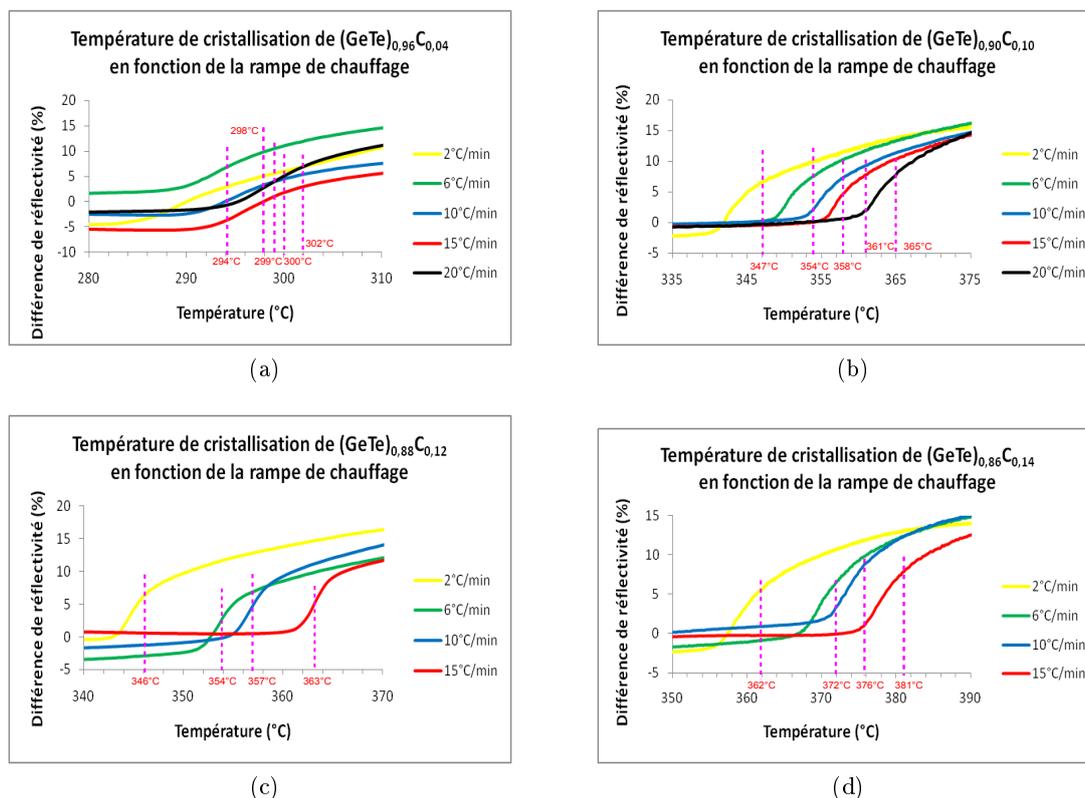


FIGURE 3.38: Evolution de la réflectivité des matériaux (a) $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$, (b) $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$, (c) $(\text{GeTe})_{0,88}\text{C}_{0,12}$ et (d) $(\text{GeTe})_{0,86}\text{C}_{0,14}$ en fonction de la température pour différentes rampes de chauffage.

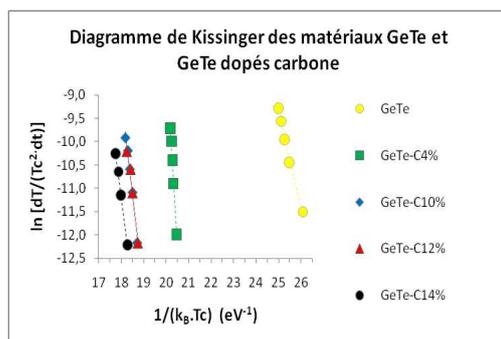


FIGURE 3.39: Diagramme de Kissinger pour les différents matériaux GeTe et GeTe dopés carbone. Les énergies d'activation de cristallisation correspondent à l'opposé des pentes des régressions linéaires.

TABLE 3.4: Températures de cristallisation et énergies d'activation de cristallisation des matériaux GeTe et GeTe dopés carbone. Les températures de cristallisation correspondent à la moyenne de celles obtenues au travers des différentes techniques pour une rampe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

pourcentage atomique de carbone	Température de cristallisation ($^{\circ}\text{C}$)	Energie d'activation de cristallisation (eV)
0	184	2,03
4	297,5	8,39
10	351	4,34
12	376	4,02
14	378	3,75

Stabilité de la phase amorphe

Comme pour les autres matériaux, la stabilité des phases amorphes des matériaux GeTe dopés carbone a été estimée grâce à une extrapolation issue des temps de cristallisation déterminés pour différentes isothermes. Les estimations de la stabilité des phases amorphes grâce à une loi de type Arrhénius sont portées sur la figure 3.40.

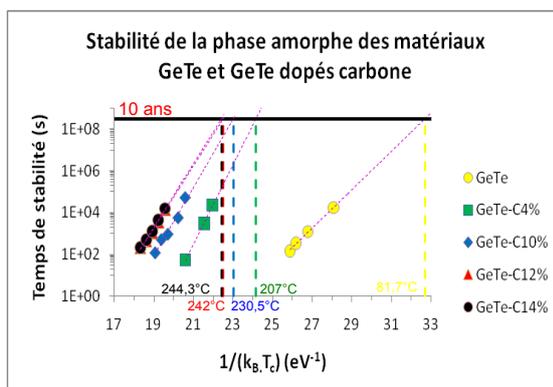


FIGURE 3.40: Extrapolation de la stabilité des phases amorphes des matériaux GeTe et GeTe dopés carbone par une loi de type Arrhenius.

Le dopage en carbone de GeTe provoque une nette amélioration des propriétés de rétention du matériau. Ainsi, le matériau $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$ possède une estimation de la rétention pour une durée de vie de 10 ans à 207°C . Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle requise pour les spécifications du projet e-PCRAM, à savoir 10 ans à 150°C , ce qui est extrêmement prometteur.

3.3.2.2 Amorphisation de la phase cristalline et cristallisation de la phase amorphe « melt-quenched »

Amorphisation de la phase cristalline

L'amorphisation des matériaux GeTe dopés carbone, intégrés dans l'empilement actif, a été étudiée grâce au testeur statique. Les cartographies d'amorphisation des matériaux $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$ et $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$ sont présentées sur la figure 3.41. Les deux autres compositions possédant un plus fort taux de dopage en carbone n'ont pas pu être étudiées par cette technique du fait de leur faible réflectivité après cristallisation à la longueur d'onde 405 nm.

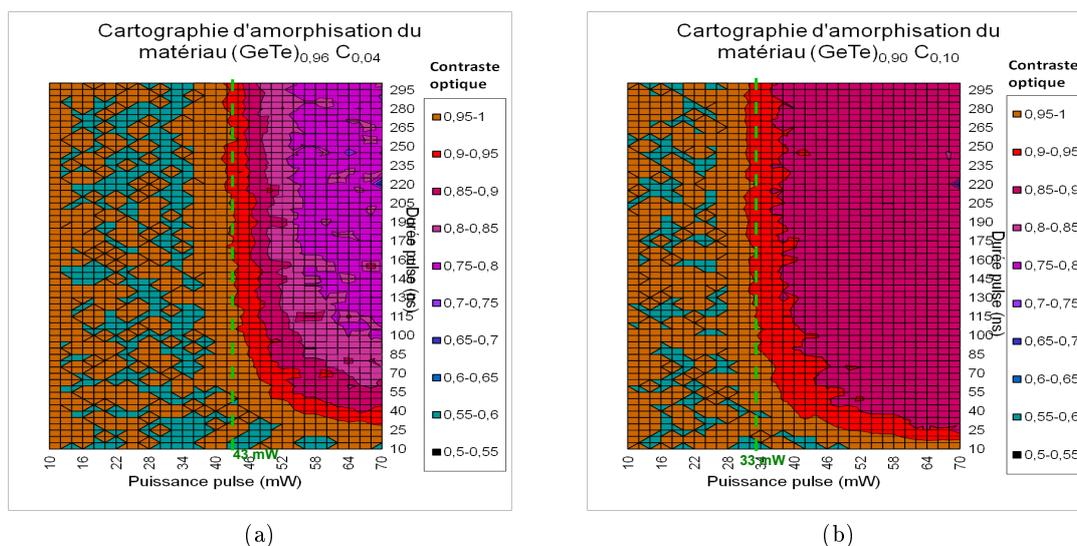


FIGURE 3.41: Cartographies d'amorphisation des matériaux (a) $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$ et (b) $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$.

Le comportement en amorphisation du matériau $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$ est relativement proche de celui du matériau $(\text{GeTe})_{0,98}\text{N}_{0,02}$. En effet, il peut être noté que pour des durées d'impulsions longues (300 ns), il faut fournir une puissance de 43 mW pour amorcer l'amorphisation du matériau $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$, c'est-à-dire la même valeur que celle du matériau $(\text{GeTe})_{0,98}\text{N}_{0,02}$. De plus, la durée d'impulsion nécessaire pour commencer l'amorphisation pour des puissances élevées (70 mW) est du même ordre de grandeur, soit environ 40 ns. Le contraste optique maximum obtenu est de 0,76 pour une impulsion de 300 ns de durée et de 70 mW de puissance, similaire à celui obtenu lors de l'amorphisation du matériau $(\text{GeTe})_{0,98}\text{N}_{0,02}$ pour une même impulsion.

Le comportement du matériau $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$ est atypique. En effet, il est constaté que ce matériau nécessite soit une puissance plus faible (33 mW), soit une durée plus faible (20 ns) pour amorcer l'amorphisation par rapport au matériau GeTe. Le contraste

optique maximum obtenu est faible, ne descendant pas au-delà de 0,86. Nous pensons que l'analyse de l'amorphisation de ce matériau n'est pas fiable du fait de sa faible réflectivité, en limite de détectabilité de l'équipement.

En se basant donc uniquement sur le matériau $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$, il apparaît que le dopage en carbone, comme le dopage en azote, conduit à une amorphisation nécessitant plus d'énergie malgré des températures de fusion encore une fois identiques.

Cristallisation de la phase amorphe « *melt-quenched* »

Cinétique de cristallisation

Les cinétiques de cristallisation des matériaux GeTe dopés carbone ont été étudiées par le biais du testeur statique en utilisant le même procédé que pour les autres matériaux. Les cartographies de cristallisation obtenues sont présentées sur la figure 3.42.

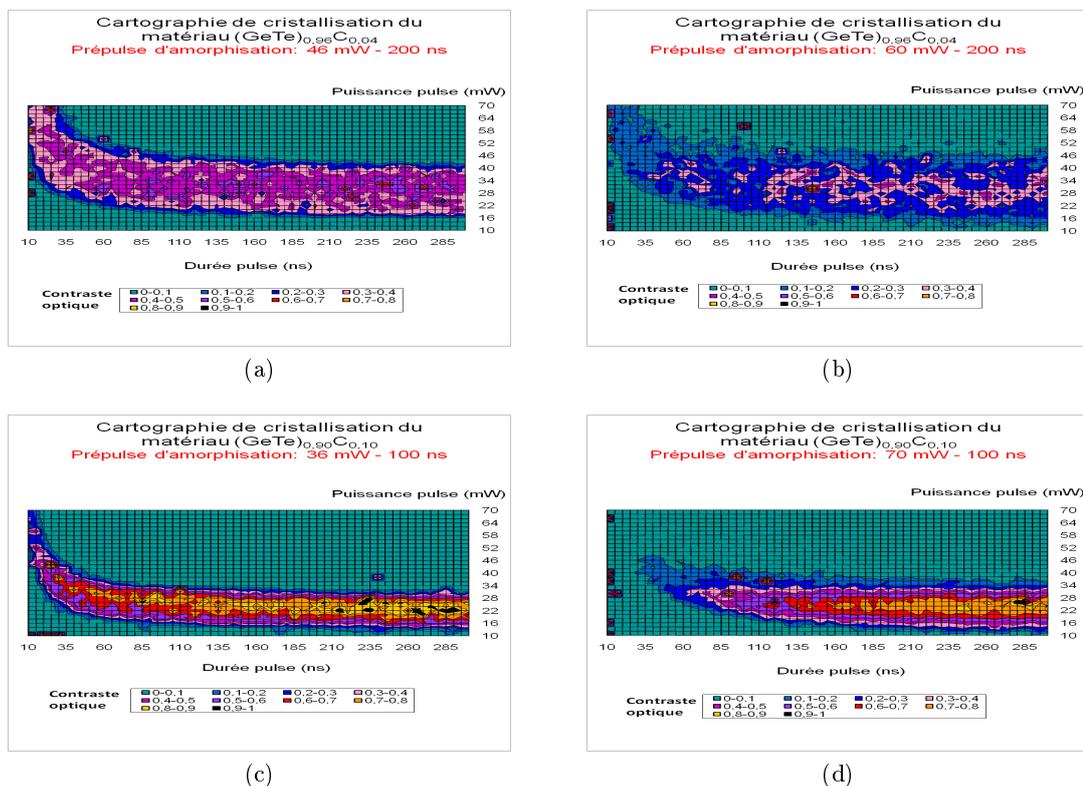


FIGURE 3.42: Cartographies de cristallisation des matériaux GeTe dopés carbone pour différentes valeurs de puissance laser de la pré-impulsion d'amorphisation (de (a) à (d)).

Les cinétiques de cristallisation des matériaux GeTe dopés carbone sont légèrement différentes de celles observées pour le matériau GeTe. En effet, lorsque les valeurs de l'impulsion de cristallisation sont élevées (300 ns), la cristallisation est amorcée dès 14 à 16 mW pour le matériau $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$ et 12 mW pour le matériau $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$ contre 18 mW pour GeTe non dopé.

La cristallisation pour les valeurs de puissance élevées (70mW) est très faible, voir inexistante pour les deux matériaux étudiés. Cependant, pour une puissance moyenne, 24 mW, la cristallisation observée est rapide, comprise entre 30 ns et 55 ns en fonction du matériau et de la pré-impulsion d'amorphisation utilisée.

Les matériaux GeTe dopés carbone présentent donc également des vitesses de cristallisation très rapides permettant d'envisager leur utilisation dans le domaine des PCRAM.

Mode de cristallisation

Le mode de cristallisation des matériaux GeTe dopés carbone est déterminé grâce aux données extraites des cartographies de cristallisation. Les courbes représentant le contraste optique en fonction de la durée de l'impulsion de cristallisation (à puissance constante) pour chaque pré-impulsion d'amorphisation sont représentées sur la figure 3.43.

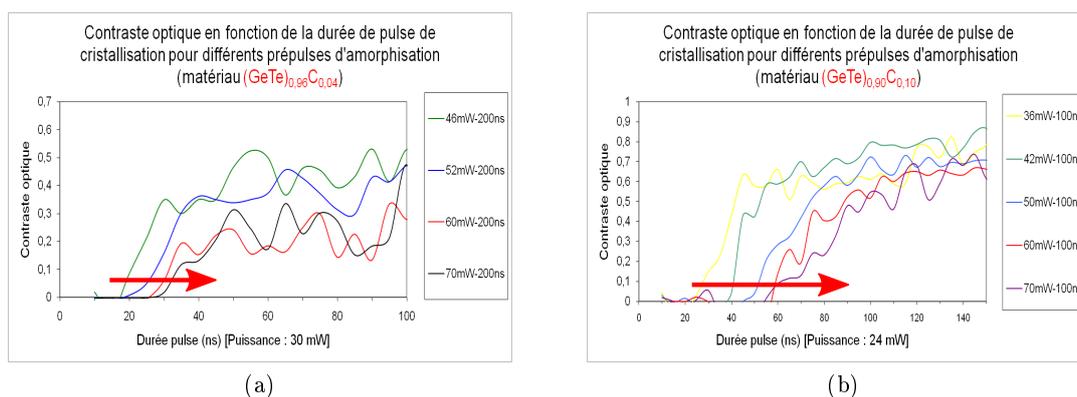


FIGURE 3.43: Contraste optique en fonction de la durée de l'impulsion de cristallisation pour différentes valeurs de pré-impulsion d'amorphisation. La puissance de l'impulsion de cristallisation est fixe. (a) Matériau $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$ et (b) $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$.

Il est constaté que les matériaux GeTe dopés carbone présentent le même comportement en cristallisation que le matériau GeTe, à savoir une cristallisation dominée par la croissance. En effet, plus la valeur de la pré-impulsion d'amorphisation est importante, plus la valeur de la durée de l'impulsion de cristallisation pour laquelle la cristallisation est amorcée augmente. Cet effet est exacerbé pour le matériau $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$ malgré le

fait que les contraste optiques obtenus à l'issu des pré-impulsions d'amorphisation soient très proches, variant de 0,93 à 0,87.

L'élément carbone conduit donc à un comportement de cristallisation dominée par la croissance pour les différents pourcentages incorporés étudiés.

3.3.3 Dopage par l'élément Bore

Le dopage en bore du matériau GeTe a été effectué en utilisant le procédé de co-pulvérisation à partir d'une cible de stœchiométrie $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ ainsi que d'une cible de bore. Une analyse RBS a été effectuée afin de vérifier le ratio Ge/Te et le pourcentage de bore incorporé a été déterminé par analyse NRA, le bore étant un élément trop léger pour l'analyse RBS.

Les différentes conditions de dépôt utilisées et les résultats des mesures RBS et NRA sont reportés dans le tableau 3.5.

TABLE 3.5: Paramètres de dépôt et résultats des analyse RBS et NRA pour les matériaux GeTe dopés bore déposés par co-pulvérisation. La puissance appliquée sur la cible de bore est de 150 W.

Puissance appliqué sur la cible GeTe (W)	Pourcentage atomique Ge	Pourcentage atomique Te	Rapport Ge/Te	Pourcentage atomique B
100	53,5 (± 3)	46,5 (± 3)	1,15 ($\pm 0,05$)	0
62	51,4 (± 1)	45,7 (± 1)	1,13 ($\pm 0,05$)	2,0 ($\pm 0,1$)
25	48,8 (± 1)	43,7 (± 1)	1,12 ($\pm 0,05$)	5,1 ($\pm 0,1$)
NC	47,7 (± 1)	43,2 (± 1)	1,10 ($\pm 0,05$)	8,3 ($\pm 0,1$)

Le rendement de pulvérisation du bore est faible comme le carbone pour des ions Ar à 400 eV et c'est pourquoi les puissances appliquées sur la cible GeTe sont beaucoup plus faibles que celle appliquée sur la cible de bore.

Le rapport Ge/Te est quasiment constant en fonction du dopage de bore incorporé et est égal au rapport du matériau non dopé. Dans les sections suivantes, nous nommerons les différents matériaux dopés bore en fonction du pourcentage demandé, à savoir $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$ ou GeTe-B2%, $(\text{GeTe})_{0,95}\text{B}_{0,05}$ ou GeTe-B5% et $(\text{GeTe})_{0,90}\text{B}_{0,10}$ ou GeTe-B10%.

3.3.3.1 Etude de la cristallisation en conditions dynamiques

Températures de cristallisation

Les températures de cristallisation des différents matériaux GeTe dopés bore ont été déterminées par réflectométrie et par le suivi de la résistivité en fonction de la température pour une rampe de chauffage de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les courbes obtenues sont reportées sur les figure 3.44a et figure 3.44b respectivement.

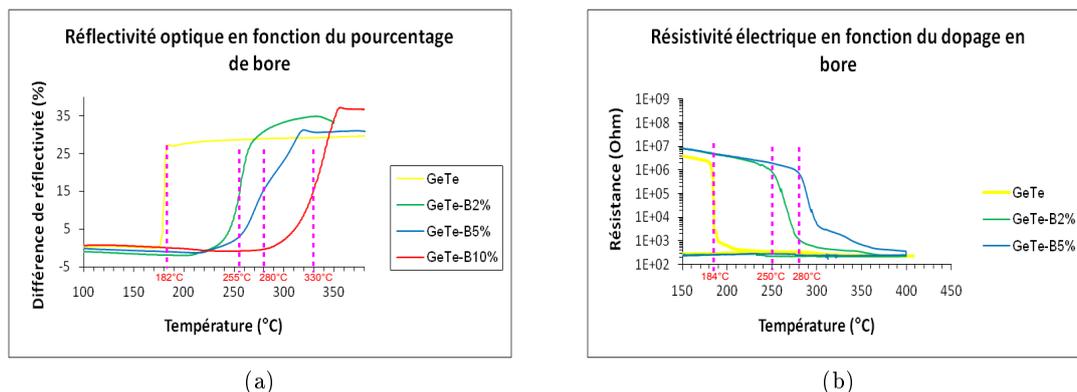


FIGURE 3.44: Evolution de (a) la réflectivité optique et (b) la résistivité électrique des matériaux GeTe et GeTe dopés bore en fonction de la température.

Il peut être constaté que la température de cristallisation augmente avec le pourcentage de bore incorporé comme pour les dopages en azote et carbone. L'effet du dopage en bore sur les valeurs des températures de cristallisation se situe entre le dopage en azote et le dopage en carbone puisque les températures de cristallisation obtenues sont environ $252,5^{\circ}\text{C}$, 280°C et 330°C pour $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$, $(\text{GeTe})_{0,95}\text{B}_{0,05}$ et $(\text{GeTe})_{0,90}\text{B}_{0,10}$ respectivement.

Les valeurs des températures de cristallisation déterminées par le suivi de la résistivité sont similaires à celles obtenues par réflectométrie. Il peut être constaté que la chute de résistivité des matériaux dopés bore est moins abrupte que celle de GeTe. La résistance initiale de la phase amorphe à température ambiante augmente également avec le dopage en bore passant de $2,6 \cdot 10^8 \Omega$ pour GeTe à $5,4 \cdot 10^8 \Omega$ pour $(\text{GeTe})_{0,95}\text{B}_{0,05}$.

Le dopage en bore affecte donc également les mécanismes de changement de phase du matériau GeTe non dopé. Les valeurs de températures de cristallisation déterminées, relativement élevées, sont prometteuses pour une application dans le domaine des mémoires PCRAM embarquées.

Energie d'activation de la cristallisation

Afin de confirmer les bonnes dispositions des matériaux GeTe dopés bore, leurs énergies d'activation ont été déterminées par la méthode de Kissinger. Les courbes représentant les réflectivités des différents matériaux en fonction de la rampe de chauffage sont présentées sur la figure 3.45 et le diagramme de Kissinger correspondant sur la figure 3.46.

Le tableau 3.6 résume les valeurs des températures de cristallisation obtenues pour une rampe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ainsi que les valeurs des énergies d'activation de cristallisation des matériaux GeTe dopés bore. Il est constaté qu'à nouveau l'énergie d'activation de cristallisation augmente lorsque le matériau est dopé en bore et plus particulièrement pour le plus faible pourcentage incorporé. En effet, celle-ci est près de deux fois supérieure pour le matériau $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$ par rapport au matériau GeTe. Pour les plus forts dopages, l'augmentation est plus faible mais reste d'environ 40%.

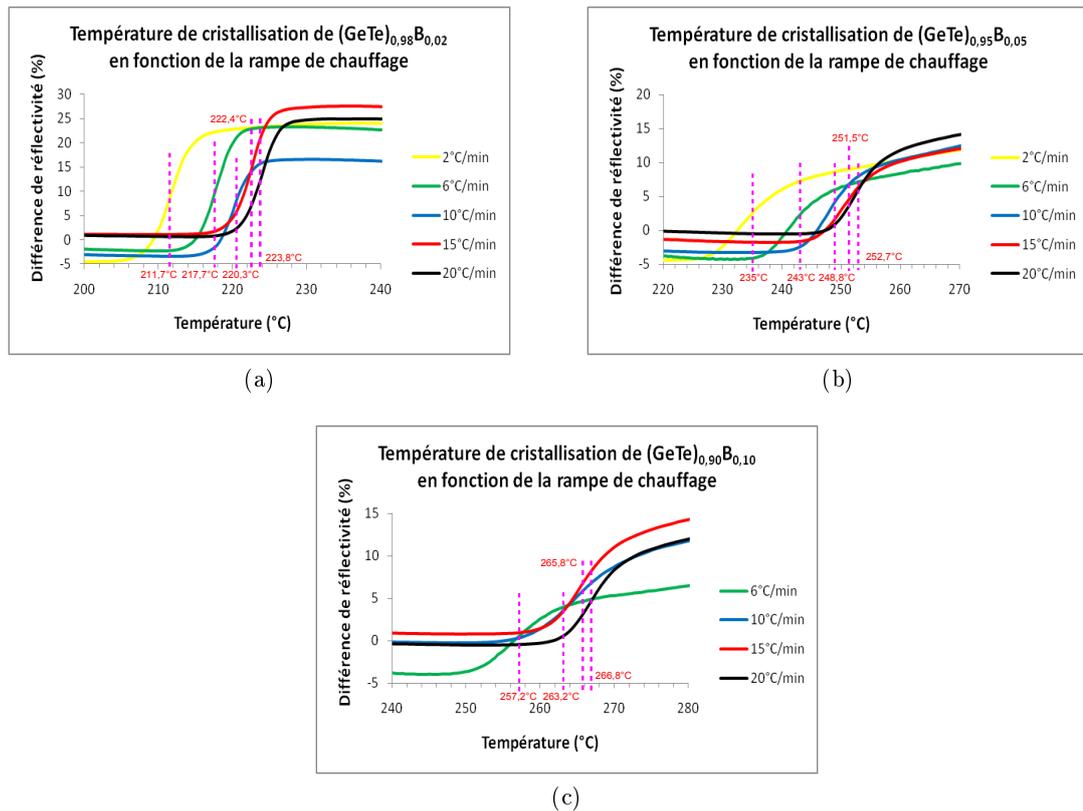


FIGURE 3.45: Evolution de la réflectivité des matériaux (a) $(\text{GeTe})_{0,98}\text{C}_{0,02}$, (b) $(\text{GeTe})_{0,95}\text{C}_{0,05}$ et (c) $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$ en fonction de la température pour différentes rampes de chauffage.

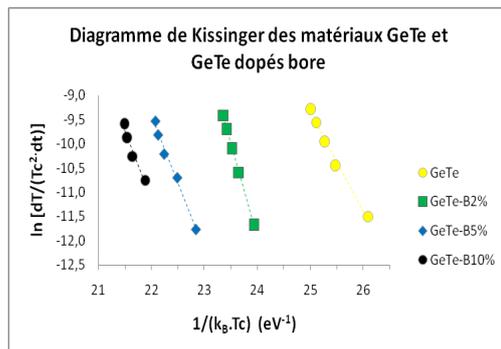


FIGURE 3.46: Diagramme de Kissinger pour les différents matériaux GeTe et GeTe dopés bore. Les énergies d’activation de cristallisation correspondent à l’opposé des pentes des régressions linéaires.

TABLE 3.6: Températures de cristallisation et énergies d’activation de cristallisation des matériaux GeTe et GeTe dopés bore. Les températures de cristallisation correspondent à la moyenne de celles obtenues au travers des différentes techniques pour une rampe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pourcentage atomique de bore	Température de cristallisation ($^{\circ}\text{C}$)	Energie d’activation de cristallisation (eV)
0	184	2,03
2	252,5	3,86
5	280	2,76
10	330	2,82

Stabilité de la phase amorphe

La stabilité des phases amorphes des matériaux GeTe dopés bore a été estimée à l’aide d’une extrapolation issue des temps de cristallisation relevés à partir de différentes isothermes. Les estimations de la stabilité des phases amorphes grâce à une loi de type Arrhenius sont portées sur la figure 3.47.

Le dopage en bore permet d’obtenir une amélioration des propriétés de rétention du matériau. Il peut être noté que le matériau $(\text{GeTe})_{0,90}\text{B}_{0,10}$ possède par exemple une estimation de la température rétention pour une durée de vie de 10 ans de $175,7^{\circ}\text{C}$, répondant donc aux spécifications du projet e-PCRAM.

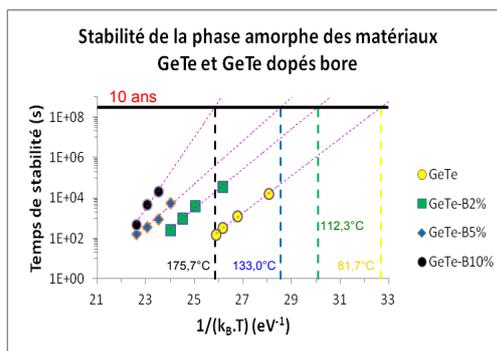


FIGURE 3.47: Extrapolation de la stabilité des phases amorphes des matériaux GeTe et GeTe dopés bore par une loi de type Arrhenius.

3.3.3.2 Amorphisation de la phase cristalline et cristallisation de la phase amorphe « *melt-quenched* »

Amorphisation de la phase cristalline

Les cartographies d'amorphisation des matériaux GeTe dopés bore intégrés dans l'empilement actif ont été obtenues à l'aide du testeur statique et sont présentées sur la figure 3.48.

Le matériau $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$ présente une cartographie d'amorphisation similaire à celle du matériau GeTe. En effet, les puissances nécessaires pour amorcer l'amorphisation aux longues durée d'impulsion (300 ns) sont quasi-identiques avec des valeurs de 37 mW et 38 mW respectivement. De manière analogue, lorsque les impulsions appliquées ont des puissances élevées (70 mW), l'amorphisation est amorcée en environ 35 ns pour les deux matériaux.

Cependant, lorsque le dopage en bore augmente, il est constaté que ces valeurs diminuent. Notamment, pour des longues durées d'impulsion (300 ns), les matériaux $(\text{GeTe})_{0,95}\text{B}_{0,05}$ et $(\text{GeTe})_{0,90}\text{B}_{0,10}$ nécessitent seulement 30 mW et 27 mW respectivement pour amorcer l'amorphisation. Les durées des impulsions nécessaires pour provoquer cet effet à puissance d'impulsion élevée (70 mW) diminuent également avec le dopage en bore, atteignant 25 ns et 20 ns respectivement pour les deux matériaux. Le dopage en bore semble donc diminuer la stabilité de la phase cristalline, réduisant l'énergie nécessaire pour amorphiser le matériau. Ce comportement est à l'opposé de ceux observés pour les dopages en azote et en carbone. Les absorptions de ces matériaux, calculées à partir des valeurs des indices optiques n et k , sont inférieures à celle du matériau GeTe. L'amorphisation qui se produit à plus basse énergie est donc bien liée aux matériaux GeTe dopés bore et non à l'empilement actif.

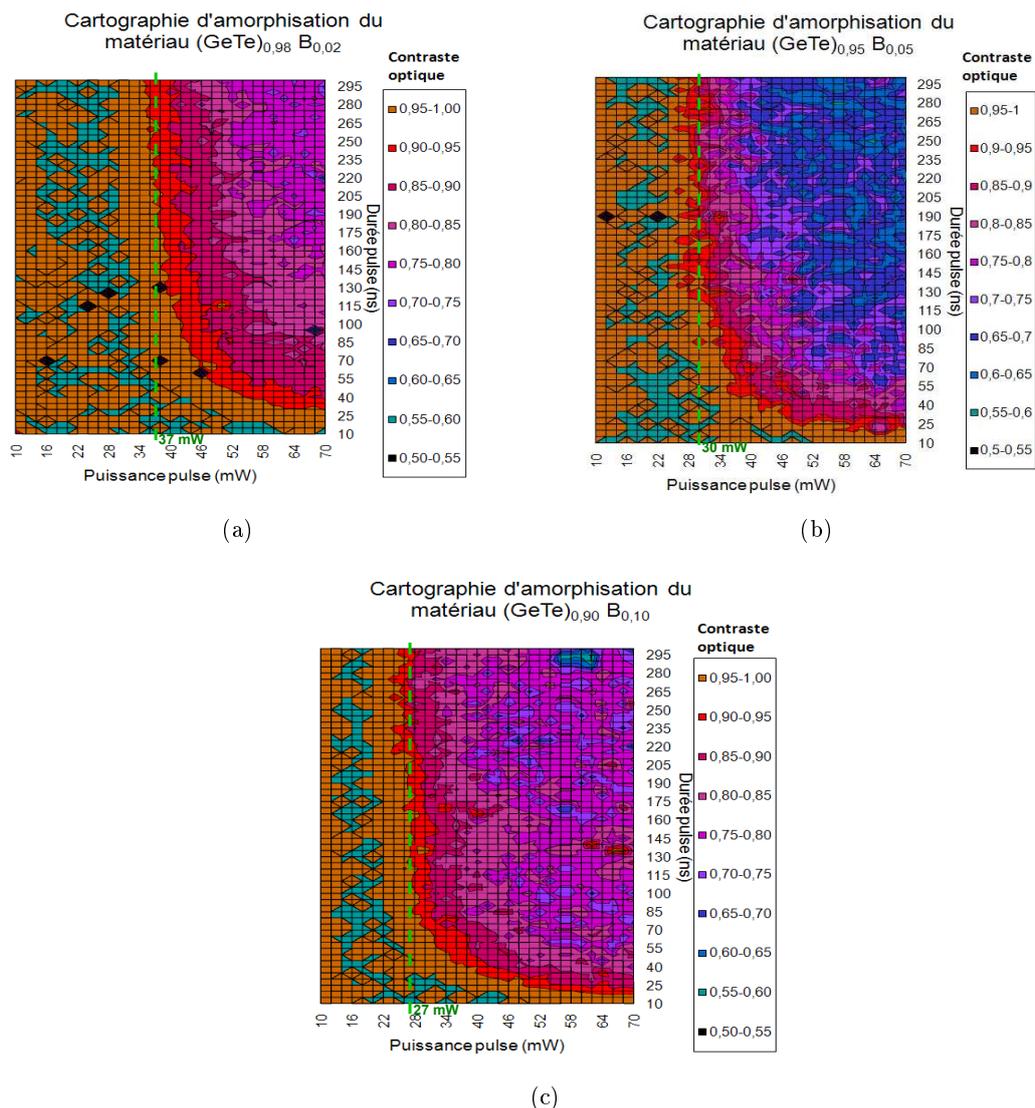


FIGURE 3.48: Cartographies d'amorphisation des matériaux (a) $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$, (b) $(\text{GeTe})_{0,95}\text{B}_{0,05}$ et (c) $(\text{GeTe})_{0,90}\text{B}_{0,10}$.

Cristallisation de la phase amorphe « *melt-quenched* »

Cinétique de cristallisation

Grâce au testeur statique, les cinétiques de cristallisation des matériaux GeTe dopés bore sont estimées, en appliquant une impulsion de cristallisation modulable précédée

d'une pré-impulsion d'amorphisation constante. Différentes cartographies de cristallisation obtenues sont reportées sur la figure 3.49.

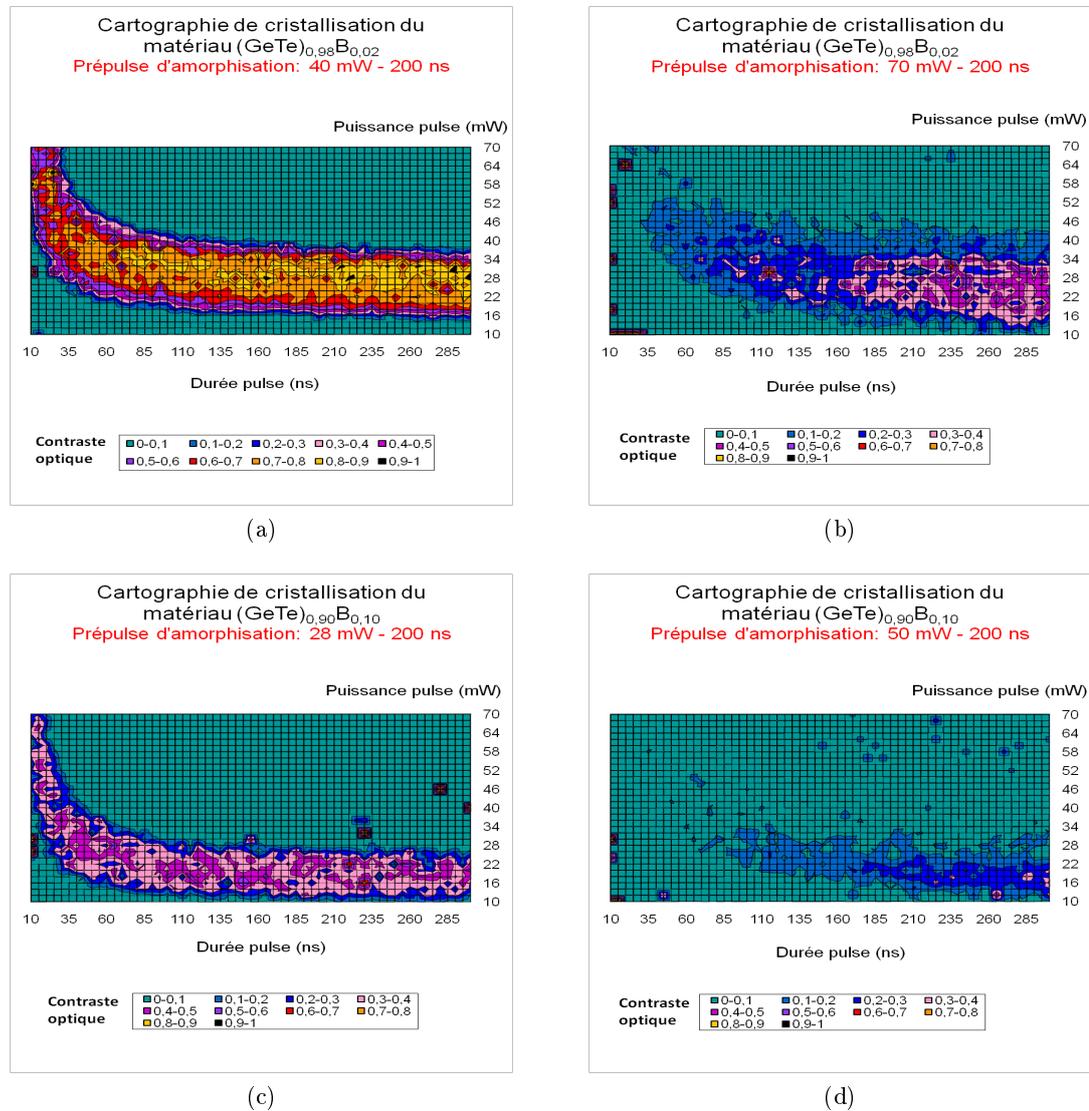


FIGURE 3.49: Cartographies de cristallisation des matériaux GeTe dopés bore pour différentes valeurs de puissance laser de la pré-impulsion d'amorphisation (de (a) à (d)).

Il peut tout de suite être constaté, à la vue de ces cartographies de cristallisation, que les matériaux GeTe dopés bore ne recristallisent pas facilement. En effet, pour les valeurs des pré-impulsions les plus élevées, la cristallisation reste très partielle, le contraste optique obtenu étant seulement compris entre 0,4 et 0,5 pour le matériau $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$ et

entre 0,2 et 0,3 pour $(\text{GeTe})_{0,90}\text{B}_{0,10}$. De manière générale, la cristallisation de ce dernier matériau est plus difficile alors même que les contrastes optiques obtenus à l'issue des pré-impulsions d'amorphisation sont moins importants (0,93 et 0,78 pour les deux conditions d'amorphisation contre 0,90 et 0,75 pour le matériau $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$).

Pour les pré-impulsions d'amorphisation les plus faibles, la cristallisation est observée en 15 ns lorsque les puissances d'impulsion sont élevées (70 mW), alors qu'aucune cristallisation n'a lieu dans les mêmes conditions lorsque les valeurs des pré-impulsions d'amorphisation sont plus élevées. Toujours dans les conditions d'amorphisation les plus faibles, la cristallisation est amorcée en moins de 35 ns à puissance moyenne (24 mW).

Comme avec les autres éléments dopants, il est constaté que la puissance nécessaire pour amorcer la cristallisation aux longues durées d'impulsion (300 ns) diminue avec le pourcentage de dopant incorporé passant de 16-18mW pour le matériau $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$ à seulement 12 mW pour $(\text{GeTe})_{0,90}\text{B}_{0,10}$.

Mode de cristallisation

De façon analogue aux autres matériaux, le mode de cristallisation des matériaux GeTe dopés bore est déterminé à partir des cartographies de cristallisation. Pour cela, les courbes présentant le contraste optique en fonction de la durée d'impulsion de cristallisation (à puissance constante) pour chaque pré-impulsion d'amorphisation sont portées sur la figure 3.50.

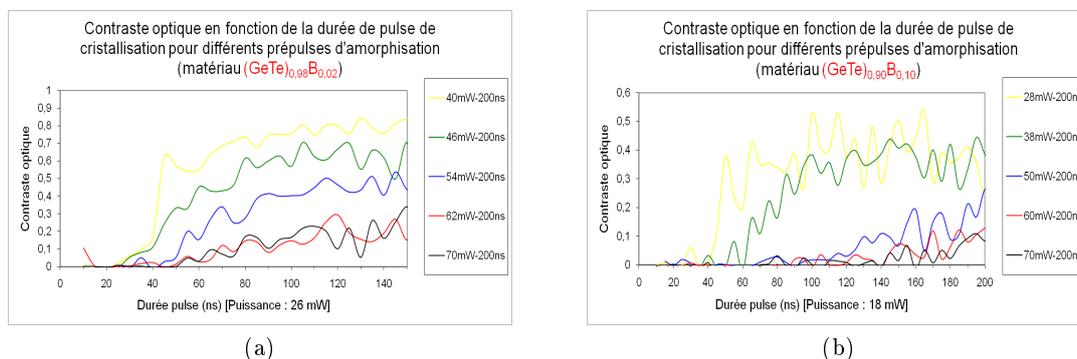


FIGURE 3.50: Contraste optique en fonction de la durée de l'impulsion de cristallisation pour différentes valeurs de pré-impulsion d'amorphisation. La puissance de l'impulsion de cristallisation est fixe. (a) Matériau $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$ et (b) $(\text{GeTe})_{0,90}\text{B}_{0,10}$.

Il est constaté que la durée de l'impulsion de cristallisation nécessaire pour amorcer la cristallisation augmente avec la valeur de la pré-impulsion d'amorphisation pour les matériaux $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$ et $(\text{GeTe})_{0,90}\text{B}_{0,10}$. Ce comportement est typique de matériaux dont les cristallisations sont dominées par la croissance.

3.3.4 Analyses complémentaires sur le dopage du matériau GeTe

De manière à mieux comprendre l'impact du dopage sur le matériau GeTe, diverses analyses complémentaires ont été réalisées, notamment une étude approfondie par diffraction des rayons X menée à l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*). Les expériences réalisées et les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants.

Cette expérience a donc été conduite sur la ligne de lumière BM32 de l'ESRF. Le faisceau monochromatique de l'ESRF utilisé dispose d'une énergie de 18 keV. Les analyses ont été réalisées par diffraction dans le plan de l'échantillon, avec un angle d'incidence de $1,4^\circ$, et l'analyseur utilisé est un cristal de germanium (111). Différents types d'analyses ont été entrepris, à savoir une étude « ex-situ » où le matériau GeTe est préalablement recuit à l'aide du réflectomètre, et des études « in-situ » pour lesquelles les matériaux sont recuits à l'ESRF lors de l'acquisition des données. Dans ce second cas, le recuit est effectué sous vide dans un four Anton Paar DHS900 avec une rampe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La résolution angulaire de ces analyses est de $9,7/1000^\circ$ et les matériaux, d'une épaisseur de 100 nm, sont déposés sur un substrat en silicium et recouvert d'une couche de 10 nm de $\text{ZnS}\cdot\text{SiO}_2$.

GeTe recuit ex-situ

La première analyse a consisté à étudier le matériau GeTe recuit à 150°C pendant 36 heures à l'aide du réflectomètre. Nous considérons que ce type de recuit est un recuit basse température. La figure 3.51 présente les spectres de diffraction des rayons X du matériau GeTe pour deux angles d'émergence différents. Pour rappel, le spectre RX de la phase amorphe est aussi représenté.

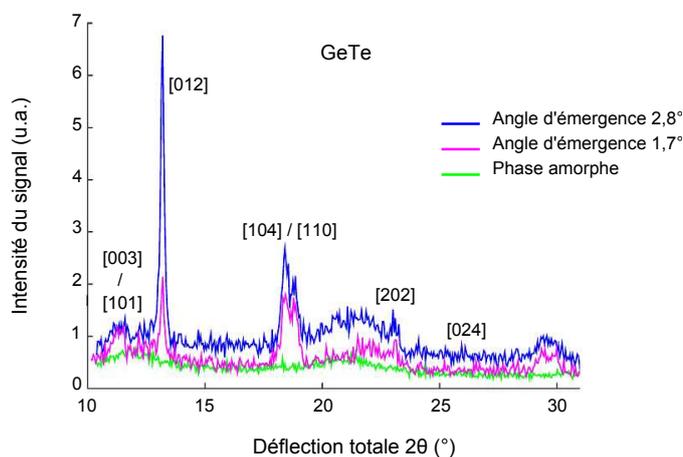


FIGURE 3.51: Spectres de diffraction des rayons X du matériau GeTe amorphe (courbe verte) et cristallin pour deux angles d'émergence différents.

Il apparaît que l'intensité du pic principal [012] dépend fortement de l'angle d'émergence considéré. Une analyse plus détaillée, du pic [012] d'une part, et des pics [104] et [110] d'autre part, a montré que l'intensité du premier dépend fortement de l'angle d'émergence alors que celles des autres pics varient très peu. Ceci montre que le matériau GeTe est fortement texturé dans le plan de l'échantillon. La détermination de la taille des cristallites grâce à l'équation de Scherrer (cf. **Annexe 2**, p.262) permet d'obtenir une valeur de $21,35 \pm 0,06$ nm selon le pic [012] et $10,27 \pm 0,05$ nm en moyenne pour les pics [104] et [110].

Pour les études suivantes, seuls le pic [012] d'une part et les pics [104] / [110] d'autre part seront étudiés puisqu'ils sont représentatifs de la maille rhomboédrique du matériau GeTe.

GeTe recuit in-situ à 150°C

La même expérience a été réalisée avec cette fois un recuit « in-situ » à l'ESRF. Pour cela, un échantillon du matériau GeTe en phase amorphe est placé dans le four, sous vide. La température évolue rapidement jusqu'à 150°C puis la température est gardée constante tout au long de l'analyse. Des spectres de diffraction des rayons X sont acquis continuellement de manière à observer l'apparition de la phase cristalline. La figure 3.52 synthétise l'évolution des pics [012], [104] et [110] en fonction du temps de recuit.

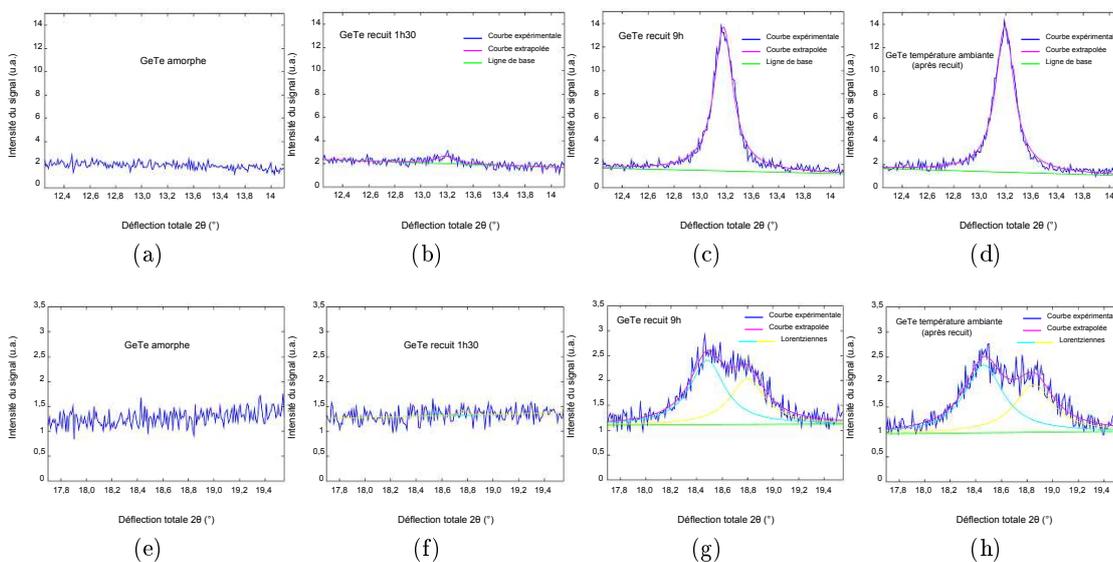


FIGURE 3.52: Evolution des pics [012],[104] et [110] en fonction du temps de recuit. les graphiques (a) à (d) correspondent respectivement à l'évolution du pic [012] à l'état amorphe, après 1h30 de recuit à 150°C, après 9h de recuit à 150°C puis à température ambiante. Les graphiques (e) à (h) correspondent aux évolutions des pics [104] et [110] dans les mêmes conditions.

Il peut être constaté qu'à 150°C, il faut environ 1h30 pour amorcer la cristallisation. Cependant, 9h de recuit sont nécessaires pour obtenir une cristallisation totale de l'échantillon. Après redescente à température ambiante, l'échantillon conserve l'état cristallin obtenu après 9h de recuit à 150°C, c'est-à-dire la phase rhomboédrique.

Les tailles des cristallites ont également été déterminées par la méthode de Scherrer, conduisant à environ 15,4 nm selon le pic [012] et environ 10,5 nm en moyenne selon les pics [104] et [110].

Les mêmes analyses ont été réalisées pour des températures égales à 160°C puis 170°C. Excepté le fait que la cristallisation de l'échantillon se produit plus tôt (28 min et 1 min respectivement pour 160°C et 170°C), le constat est le même. En effet, les tailles des cristallites restent du même ordre de grandeur et la phase rhomboédrique obtenue après recuit est la même que celle obtenue après refroidissement à température ambiante.

GeTe recuit in-situ à 500°C

Le dernier type d'analyse réalisé consiste à porter l'échantillon à la température de cristallisation puis d'augmenter la température par palier de 50°C, à l'aide de rampe de 10°C.min⁻¹, jusqu'à 500°C. La valeur de la température finale n'est pas anodine puisqu'elle permet de dépasser la température de transition entre la phase rhomboédrique et la phase cubique [51]. De manière analogue, l'échantillon est ensuite refroidi par palier de 50°C. La figure 3.53a présente l'évolution du pic [012] en fonction de la température tandis que la figure 3.53b s'intéresse à l'évolution des pics [104] et [110] avec la température.

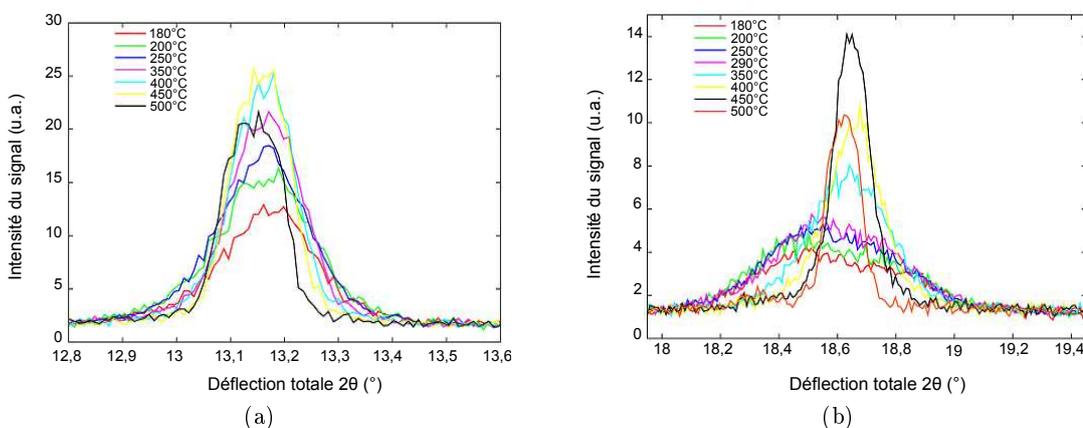


FIGURE 3.53: Evolutions des pics (a) [012] et (b) [104] et [110] de la phase cristalline du matériau GeTe en fonction de la température.

Il peut être constaté que les pics de la phase rhomboédrique du matériau GeTe évoluent fortement en fonction de la température. En effet, le pic [012] s'affine et voit son intensité

augmenter lorsque la température s'élève. Les pics [104] et [110] augmentent également en intensité lors de l'analyse en température mais il peut être surtout remarqué qu'ils se rapprochent jusqu'à ne former plus qu'un seul pic. Ce changement de profil est typique de la phase cubique du GeTe qui apparaît aux alentours de 430°C.

Le pic [012] est présent dans la phase rhomboédrique comme dans la phase cubique. Il ne permet donc pas de discriminer les deux phases et c'est pourquoi l'analyse s'est focalisée sur les pics [104] et [110] de la phase rhomboédrique qui conduisent au pic [220] de la phase cubique. La figure 3.54 présente l'évolution de ce pic à partir de 500°C jusqu'à température ambiante lors du refroidissement par palier de 50°C.

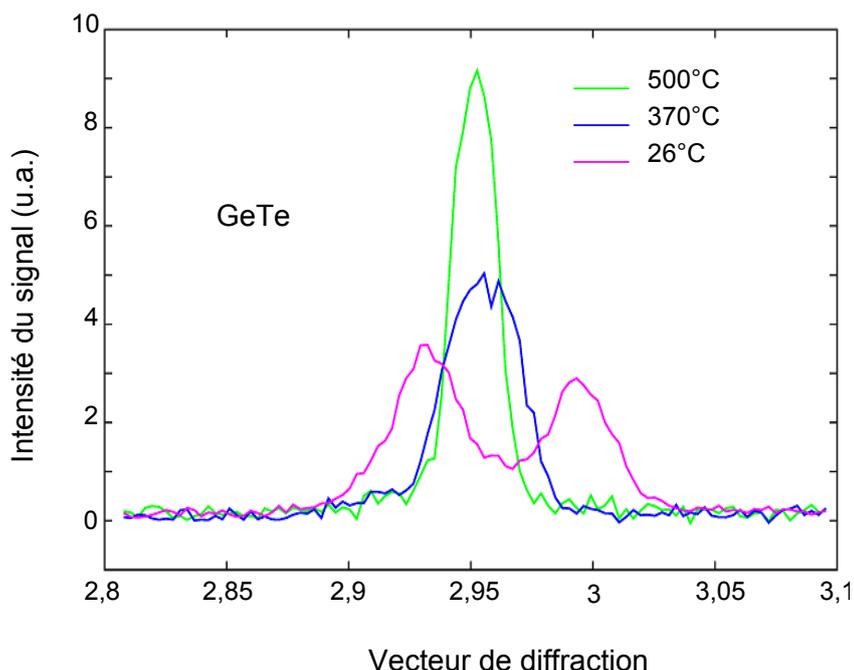


FIGURE 3.54: Evolution du pic [220] de la phase cubique de GeTe en fonction de la température. Le refroidissement est effectué par palier de 50°C (descente de 10°C.min⁻¹).

Il peut donc être constaté que le pic [220] de la phase cubique localisé à $q = 2,952 \text{ \AA}^{-1}$ (avec q le vecteur de diffraction égal à $\frac{2\sin\theta}{\lambda}$) se décompose en deux pics localisés respectivement à $q = 2,932 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 2,994 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant aux pics [104] et [110] de la phase rhomboédrique. Cette transition est donc réversible en fonction de la température.

Le comportement change drastiquement avec le dopage du matériau. La figure 3.55 permet de comparer les spectres de diffraction des rayons X des matériaux GeTe dopés azote et GeTe dopés carbone lors du refroidissement de 500°C jusqu'à température ambiante.

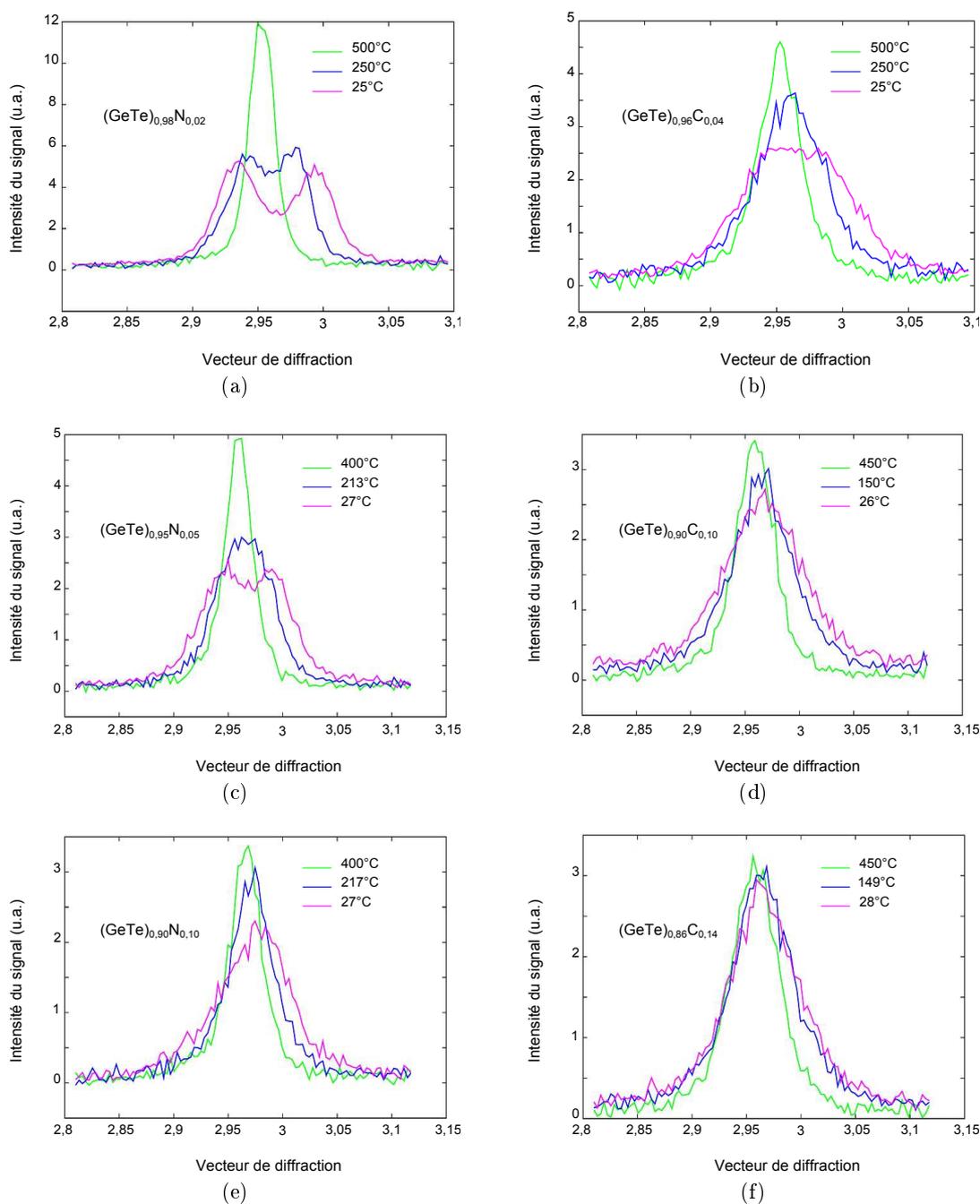


FIGURE 3.55: Evolution du pic [220] de la phase cubique en fonction de la température pour (a) $(\text{GeTe})_{0.98}\text{N}_{0.02}$, (b) $(\text{GeTe})_{0.96}\text{C}_{0.04}$, (c) $(\text{GeTe})_{0.95}\text{N}_{0.05}$, (d) $(\text{GeTe})_{0.90}\text{C}_{0.10}$, (e) $(\text{GeTe})_{0.90}\text{N}_{0.10}$ et (f) $(\text{GeTe})_{0.86}\text{C}_{0.14}$.

Il peut être constaté que l'ajout de seulement 5% de dopant provoque un adoucissement de la transition entre la phase cubique et la phase rhomboédrique. En effet, la séparation des deux pics [104] et [110] de la phase rhomboédrique est de moins en moins grande lors du refroidissement lorsque le pourcentage de dopants incorporé augmente. D'ailleurs, lorsque celui-ci atteint 10%, dans le cas de l'azote comme celui du carbone, seul le pic [220] de la phase cubique est présent sur toute la gamme de température mesurée, indiquant donc que globalement la structure cristalline est cubique.

Il peut également être noté que la température de transition entre la phase rhomboédrique et la phase cubique, également appelée température de Curie puisqu'elle correspond au passage entre un état ferroélectrique ordonné et un état paraélectrique désordonné, diminue avec le pourcentage de dopage. Ainsi, les matériaux GeTe dopés azote, par exemple, apparaissent sous leur phase cristalline cubique à des températures très inférieures à celle du matériau GeTe non dopé (432°C).

Cette étude par diffraction des rayons X menée à l'ESRF a été complétée par une analyse EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) réalisée au synchrotron SPring8 (Hyogo, Japon) [52]. Il ressort de cette étude que les longueurs des liaisons GeTe n'évoluent pas en fonction du dopage et reste comprise entre 2,83 Å et 2,85 Å. Pour comparaison, la longueur de cette liaison dans la phase cubique de GeTe est de 2,98 Å [51]. Il peut être supposé, à la vue de ces résultats, que pour des températures et/ou des pourcentages de dopage faibles, les forces à longues distances assurent un déplacement cohérent des atomes de germanium par rapport au sous-réseau de tellure, conduisant à la structure rhomboédrique. Lorsque le désordre augmente, soit par effet thermique, soit par l'ajout de pourcentages plus élevés de dopants, les forces à longues distances deviennent plus faibles et ne sont plus suffisantes pour conserver la structure distordue rhomboédrique. Les distorsions deviennent donc aléatoires et l'analyse DRX, qui sonde la structure « moyenne » de l'échantillon, interprète ce phénomène par une transition entre la phase rhomboédrique et la phase cubique. L'analyse EXAFS, qui sonde la structure locale, détecte sans ambiguïté les longueurs de liaisons GeTe typiques de la structure rhomboédrique.

Analyses XPS, RAMAN et DRX

Ces analyses ont été réalisées en parallèle lors du travail de thèse d'E. Gourvest [7]. Elles sont importantes pour comprendre l'effet du dopage sur la matériau GeTe.

Matériaux GeTe dopés azote

Il ressort de l'analyse XPS des matériaux GeTe dopés azote amorphes et cristallins que ce dernier élément ne se lie qu'au germanium conduisant à la formation d'une phase Ge-N en plus de la matrice GeTe. Ce comportement est présent dans la littérature notamment lors de l'étude de la nitruration du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [53, 54]. Il est constaté également la présence d'azote atomique ou moléculaire, encore une fois appuyée par des études antérieures [54, 55].

L'étude RAMAN des phases amorphes de GeTe dopés azote démontre que l'arrangement à l'ordre local ne varie quasiment pas, ce qui est en accord avec les études EXAFS réalisées à SPring8. Concernant l'étude RAMAN des phases cristallines, il a été remarqué la disparition correspondant au germanium en excès (pour rappel le matériau GeTe déposé correspond en fait au matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$). Là encore, la formation d'une phase Ge-N, stable jusqu'à 500°C [56] et donc amorphe à 400°C, pourrait expliquer la disparition de ce pic.

L'analyse DRX effectuée montre une augmentation de la distance inter-réticulaire dans un premier temps puis d'une diminution lorsque le pourcentage d'azote incorporé est supérieur à 5%. L'augmentation est attribuée à une distorsion de la maille, probablement générée par la présence d'azote en site interstitiels. Cette hypothèse est réalisée en se basant sur des travaux antérieurs sur le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dopé azote [57, 58]. La diminution de la distance inter-réticulaire dans un second temps est attribuée à une déplétion d'atomes de germanium. En effet, l'excédent de germanium est déjà « neutralisé » par le faible pourcentage d'azote. Si davantage d'azote est incorporé, certains atomes de germanium du réseau GeTe se lient avec cet élément car les énergies de liaisons sont beaucoup plus fortes (398 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Ge-N et 151 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Ge-Te).

Le faible dopage en azote du matériau GeTe ne modifie donc pas radicalement le matériau. Il conduit à la formation d'une phase Ge-N amorphe ainsi qu'à la présence d'azote en sites interstitiels dans le réseau GeTe. La phase amorphe Ge-N semble se placer en joints de grains lorsque le GeTe cristallise, modifiant donc les propriétés de changement de phase du matériau. En effet, l'augmentation de l'énergie d'activation serait donc due à l'apport énergétique supplémentaire à fournir pour expulser la phase Ge-N. Cette phase diminuerait également la croissance des grains cristallins après leur nucléation, augmentant donc la température de cristallisation. Lorsque le dopage en azote est plus important, la structure GeTe va être plus fortement affectée, en augmentant le nombre de lacunes de germanium à cause de la déplétion de cet élément. La présence de tellure en excès, et à fortiori d'un élément en excès, est problématique dans le cadre d'une utilisation au sein d'une cellule PCRAM puisqu'en fonctionnement cyclé, le matériau présentera de forts risques de cristalliser avec ségrégation de l'élément excédentaire. Le tellure est connu pour posséder une grande affinité chimique avec les éléments métalliques tels que le titane [59] qui sont utilisés dans les dispositifs microélectroniques, conduisant donc à une endurance de la cellule plus faible.

Matériaux GeTe dopés carbone

Les analyses XPS et PARXPS réalisées sur les matériaux GeTe dopés carbone démontrent la formation d'un alliage Ge-C-Te en plus du réseau GeTe. La proportion de cet alliage augmente avec le pourcentage de carbone incorporé. Concernant l'analyse RAMAN des phases amorphes des matériaux GeTe dopés carbone, il a été constaté que ces dernières sont de plus en plus optiquement transparentes en fonction du pourcentage de carbone incorporé, témoignant donc d'une phase de plus en plus désordonnée. L'analyse

RAMAN des phases cristallines présente encore une fois la disparition du pic de germanium excédentaire ainsi qu'un déplacement de tous les modes vibrationnels vers les basses fréquences, démontrant donc que la phase cristalline est soumise à des effets de contraintes en tension.

Encore une fois, les diverses analyses conduisent à supposer qu'une partie du carbone s'insère en sites interstitiels ou à la place des lacunes en germanium dans le réseau GeTe puis qu'une autre phase Ge-C-Te se forme. Cette dernière reste amorphe à 400°C et est « expulsée » de la phase cristalline de GeTe au moment de la cristallisation. Le matériau semble donc se réorganiser en grains de faibles dimensions riches en GeTe, entourés d'une phase amorphe de Ge-C-Te. Ce type de réorganisation donne lieu à une grande augmentation de la température de cristallisation et de l'énergie d'activation.

3.3.5 Bilan

Il a pu être constaté, au cours de cette section concernant le dopage du matériau GeTe, que l'incorporation d'azote, de carbone ou de bore affecte grandement les propriétés de changement de phase du matériau. Notamment, l'augmentation des valeurs des énergies d'activation de cristallisation ainsi que des températures de cristallisation est toujours observée. Ceci permet donc d'obtenir une meilleure stabilité de la phase amorphe avec notamment des températures pour une durée de vie de 10 ans égales à 148,6°C, 175,7°C et 207°C pour les matériaux $(\text{GeTe})_{0,90}\text{N}_{0,10}$, $(\text{GeTe})_{0,90}\text{B}_{0,10}$ et $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$ respectivement. L'amorphisation des matériaux GeTe dopés azote et carbone nécessite plus d'énergie en fonction du pourcentage de dopants incorporé mais leurs vitesses de cristallisation restent similaires, ou du même ordre de grandeur, à celle du matériau non dopé et permettent donc d'envisager leur utilisation dans des cellules mémoires PCRAM. L'amorphisation des matériaux GeTe dopés bore possède un comportement opposé car l'énergie nécessaire diminue avec le pourcentage de bore incorporé, ce qui pourrait suggérer que cet élément déstabilise largement la phase cristalline. Les vitesses de cristallisation restent cependant dans le même ordre de grandeur, entre 35 ns et 55 ns typiquement.

Les analyses détaillées menées sur les matériaux GeTe dopés ont conduit à plusieurs conclusions. En effet, il a été constaté par exemple que l'élément azote ne se lie qu'au germanium lorsqu'il est incorporé dans le matériau GeTe. Les études RAMAN réalisées lors du travail de thèse d'E. Gourvest ont montrées que la phase amorphe reste globalement la même que celle du matériau non-dopé. Après recuit à 400°C, la cristallisation du matériau est caractéristique d'une phase cristalline GeTe non dopé, suggérant que la phase Ge-N reste amorphe et se retrouve aux joints de grains. Le pourcentage d'azote incorporé influe grandement sur la structure cristalline obtenue. En effet, lorsque le pourcentage incorporé est faible, seul le germanium excédentaire obtenu lors du dépôt du matériau se lie à l'azote. Pour rappel, le matériau GeTe déposé par PVD correspond en fait au matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et le rapport entre ces deux éléments reste constant dans

les matériaux dopés comme l'ont montré les analyses RBS. L'azote peut également occuper quelques sites interstitiels de la structure cristalline GeTe. Lorsque le pourcentage en azote augmente d'avantage, le germanium excédentaire ne suffit plus à « neutraliser » l'azote et une partie du germanium de la structure cristalline GeTe se lie avec de l'azote, l'énergie des liaisons Ge-N étant plus élevée que celle des liaisons Ge-Te. La phase Ge-N obtenue est bien plus importante et la présence d'azote moléculaire ou atomique dans la structure également, ce qui favoriserait la nucléation hétérogène et expliquerait donc le comportement de cristallisation dominée par la nucléation observé à l'aide du testeur statique pour les matériaux GeTe fortement dopés en azote. La présence d'azote au sein de la structure cristalline est appuyée par les constatations effectuées lors des analyses par diffraction des rayons X menées à l'ESRF. La diminution de la température de transition de la phase rhomboédrique à la phase cubique permet en effet de dire que l'azote modifie la structure cristalline en s'y insérant.

Les analyses effectuées cette fois sur les matériaux GeTe dopés carbone ont révélé que cet élément se lie avec le germanium mais également avec le tellure. Deux environnements de liaisons chimiques distincts sont donc obtenus, avec d'une part un environnement de liaisons GeTe et d'autre part un environnement Ge-C-Te. Lorsque le matériau est recuit, la phase cristalline déterminée lors des études réalisées à l'ESRF est de nature cubique globalement, suggérant donc que l'élément carbone distorde la structure rhomboédrique GeTe. Cependant le carbure de GeTe ne cristallise pas et reste amorphe à 400°C. Ce carbure de GeTe est la cause de la forte augmentation des températures de cristallisation et des énergies d'activation de cristallisation. En effet, la présence de cette phase Ge-C-Te dans les matériaux GeTe dopés carbone, placée aux joints de grains, provoquerait un retard à la croissance des grains et donc une élévation de la température de cristallisation.

3.4 Matériaux intégrés dans les cellules PME1 - Caractérisations électriques

Afin de valider les données prometteuses obtenues lors des caractérisations des différents matériaux, ceux-ci ont été intégrés au sein des cellules PCRAM de type PME1. Pour rappel, la méthode de fabrication de ces cellules est présentée dans le chapitre 2 (cf. p.84).

3.4.1 Courbes caractéristiques courant - tension

L'étape de recuit après fabrication des cellules PCRAM type PME1 est réalisée afin d'obtenir l'état cristallin, électriquement conducteur. Ensuite, les matériaux sont caractérisés électriquement. La figure 3.56 représente le comportement électrique des matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et GeTe à l'état cristallin (SET).

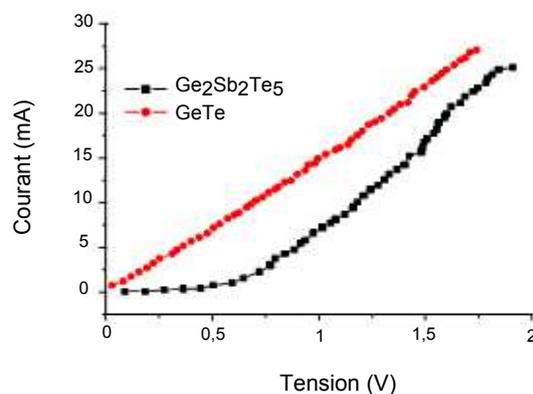


FIGURE 3.56: Courbes caractéristiques courant-tension des matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et GeTe intégrés, à l'état cristallin (SET).

Il peut être constaté que les comportements des matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et GeTe sont différents. En effet, la courbe caractéristique de GeTe obtenue est une droite, typique d'un comportement de type métallique. Concernant le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, il peut être observé que la courbe est constituée de deux zones, une première correspondant à un comportement faiblement conducteur jusqu'à environ 0,7 V puis une seconde où la conduction est beaucoup plus élevée, ce qui correspond à un comportement non-ohmique. Celui-ci est caractéristique d'un matériau semi-conducteur. Le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est donc présent sous sa forme cristalline métastable (3.1.2.1).

Pour réaliser l'amorphisation des matériaux, les cellules ont été programmées grâce à une impulsion de courant d'intensité 6 mA, correspondant à une tension de 6 V au travers

une résistance de charge de 100Ω , d'une durée de 25 ns. Les courbes caractéristiques courant-tension obtenues sont présentées sur la figure 3.57.

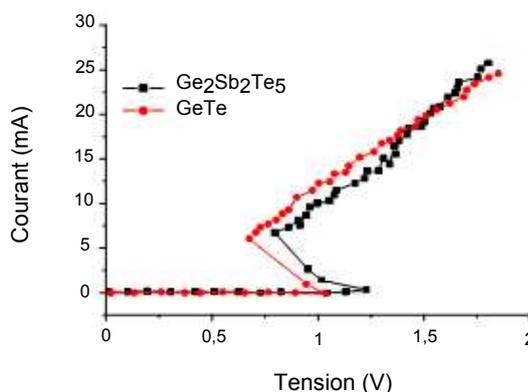


FIGURE 3.57: Courbes caractéristiques courant-tension des matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et GeTe intégrés, à l'état amorphe (RESET).

Les courbes caractéristiques courant-tension des matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et GeTe sont semblables. En effet, lorsque les tensions appliquées sont faibles, les comportements des matériaux correspondent à ceux d'isolants, possédant des résistances élevées. Les matériaux sont dans un état appelé amorphe OFF, ou amorphe isolant. Lorsque la tension augmente jusqu'à une valeur seuil V_{th} , typique de la majorité des matériaux chalcogénures, le comportement électrique change et est caractéristique d'un état faiblement conducteur, appelé amorphe ON, ou amorphe conducteur. L'observation d'une résistance négative (diminution de la tension avec l'augmentation du courant) dépend de la qualité du dispositif expérimental utilisé, plus particulièrement de la résistance de charge employée [60]. Il peut être noté que si la mesure est stoppée à ce stade, le matériau retourne dans son état amorphe OFF. Le changement de phase n'a pas encore eu lieu et la transition amorphe OFF/amorphe ON, correspondant à une transition électronique [61], est réversible. La valeur de la tension seuil de GeTe est inférieure à celle de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, environ 1 V et 1,2 V respectivement, indiquant donc que la transition électronique s'effectue plus aisément dans le cas du matériau GeTe . Si la tension atteint des valeurs plus élevées, le matériau passe à l'état cristallin.

3.4.2 Etude dynamique de la cellule PCRAM

Pour étudier le fonctionnement dynamique de la cellule PCRAM, des caractérisations ont été effectuées en utilisant une séquence de programmation présentée sur la figure 3.58. Celle-ci se compose de plusieurs impulsions. En effet, la cellule mémoire est effacée entre chaque point de mesure à l'aide d'une impulsion de 6V durant 25 ns, ceci dans le but d'appliquer la seconde impulsion, d'écriture, sur une cellule placée à chaque fois dans

le même état initial et donc de pouvoir comparer les points de mesure obtenus. Lors d'une série de mesure, la tension d'écriture est progressivement augmentée mais la durée d'impulsion est constante. Puis lors d'une autre série de mesure, la durée d'impulsion d'écriture est modifiée. Ainsi trois séries de mesures ont été effectuées en utilisant des durées d'impulsion d'écriture variant de 25 ns à 100 ns. La dernière impulsion de chaque mesure correspond à une impulsion de lecture d'une tension faible (0,2 V) qui ne provoque aucune perturbation de la cellule PCRAM.

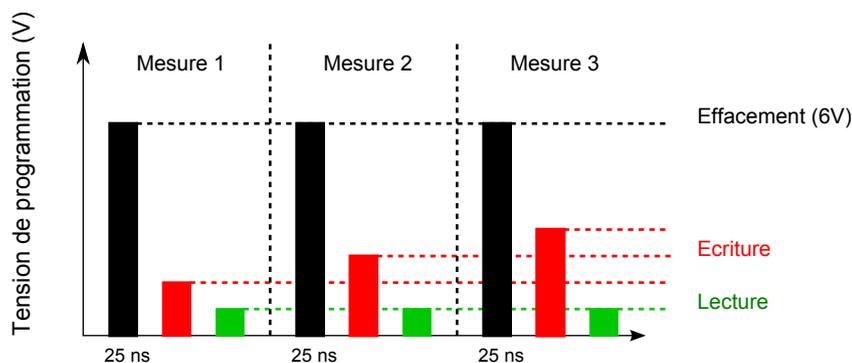


FIGURE 3.58: Séquence de programmation des cellules PRAM type PME1 permettant l'obtention des caractéristiques résistance-tension.

La variation de la résistance de la cellule PCRAM, contenant le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, en fonction de la tension de l'impulsion d'écriture est représentée sur la figure 3.59a pour quatre durées différentes, à savoir 25 ns, 50 ns, 100 ns et 500 ns. Initialement à l'état amorphe suite à l'impulsion d'effacement, la cellule voit sa résistance diminuer lorsque la tension devient supérieure à la tension seuil V_{th} . L'effet Joule provoque la cristallisation du volume programmable. Lorsque la valeur de la tension d'écriture dépasse 4,5 V, la résistance de la cellule commence à augmenter de nouveau jusqu'à atteindre la même valeur que la résistance initiale de la cellule à l'état amorphe. Il peut également être noté que le contraste électrique entre les deux états est dépendant de la durée de l'impulsion d'écriture. En effet, plus celle-ci est longue, plus le contraste électrique est important et moins la tension d'écriture a besoin d'être élevée pour atteindre la valeur maximale de contraste électrique. Ce comportement laisse suggérer que dans le cas d'impulsions de courtes durées, le volume programmable de matériau n'a pas le temps de complètement cristalliser.

La variation de la résistance de la cellule contenant du GeTe est présentée sur la figure 3.59b. Il est constaté, comme précédemment, que la tension seuil V_{th} est inférieure pour le matériau GeTe. A partir de 4,5 V, la valeur de la résistance commence à augmenter et atteint la valeur initiale aux alentours de 5,2 V. Il peut être constaté que le contraste électrique est plus important, de l'ordre de trois décades, contre deux décades pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. L'impulsion de plus courte durée (25 ns) est suffisante pour atteindre le contraste électrique maximal. Le matériau GeTe cristallise donc beaucoup plus vite

que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ lorsqu'il est intégré dans une cellule PCRAM, améliorant ainsi ses capacités.

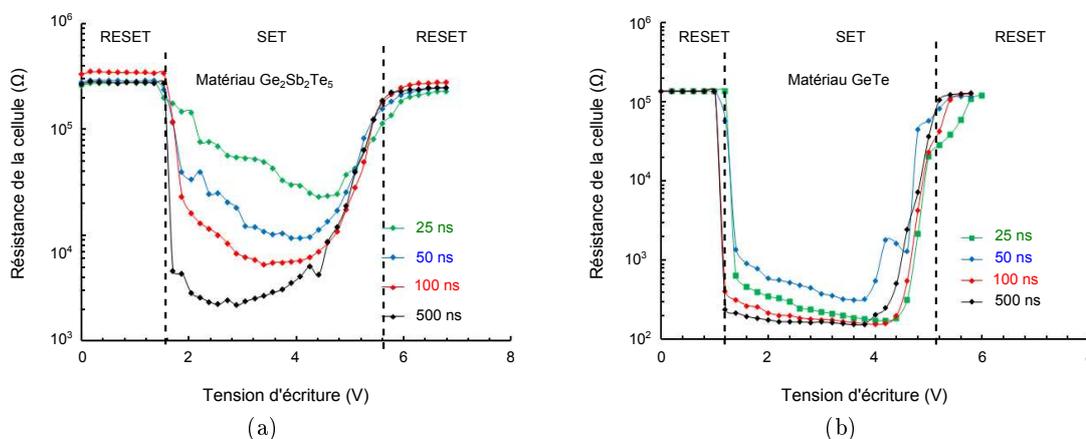


FIGURE 3.59: Résistance de la cellule PME1 en fonction de la tension de programmation pour différentes durées d'impulsion d'écriture avec (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et (b) GeTe comme matériaux intégrés.

Les matériaux GeTe dopés azote, carbone et bore ont également été intégrés dans les cellules PCRAM type PME1 afin de comparer leurs comportements. Il faut remarquer que les matériaux GeTe dopés carbone intégrés dans les cellules possèdent une épaisseur de 30 nm uniquement, contrairement aux autres matériaux qui ont une épaisseur de 100 nm. La caractéristique résistance-tension du matériau GeTe d'une épaisseur de 30 nm est également présentée sur la figure 3.60 et permet de déduire que la diminution de l'épaisseur entraîne une augmentation des durées d'impulsion d'écriture nécessaires pour cristalliser le matériau actif. Les courbes caractéristiques résistance-tension des matériaux GeTe , $(\text{GeTe})_{0,98}\text{N}_{0,02}$, $(\text{GeTe})_{0,95}\text{N}_{0,05}$, $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$, $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$, $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$ et $(\text{GeTe})_{0,95}\text{B}_{0,05}$ sont présentées sur la figure 3.60.

Les courbes résistance-tension obtenues pour les matériaux dopés possèdent les mêmes caractéristiques, à savoir un état amorphe très résistif qui, au-delà d'une certaine tension seuil permettant à l'effet Joule d'être suffisamment important, devient cristallin avec une résistance beaucoup plus faible. Lorsque les tensions d'écriture augmentent davantage, le matériau retourne à l'état amorphe puisque l'effet Joule est suffisant pour atteindre la température de fusion. Pour une épaisseur de 100 nm, la cristallisation du matériau GeTe est indépendante de la durée de l'impulsion d'écriture. Le dopage en azote, de même que celui en bore, provoque une diminution de la vitesse de cristallisation et du contraste électrique qui n'est plus que de deux décades pour des impulsions d'écriture de 100 ns. Le dopage en bore permet également de diminuer la tension de RESET mais la tension de cristallisation est plus élevée. Le dopage en carbone affecte encore plus la cristallisation puisqu'il faut des impulsions de 500 ns pour obtenir un contraste électrique de deux

décades. Dans le cas du matériau $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$, les impulsions de durées inférieures à 500 ns ne permettent quasiment pas de cristalliser le matériau.

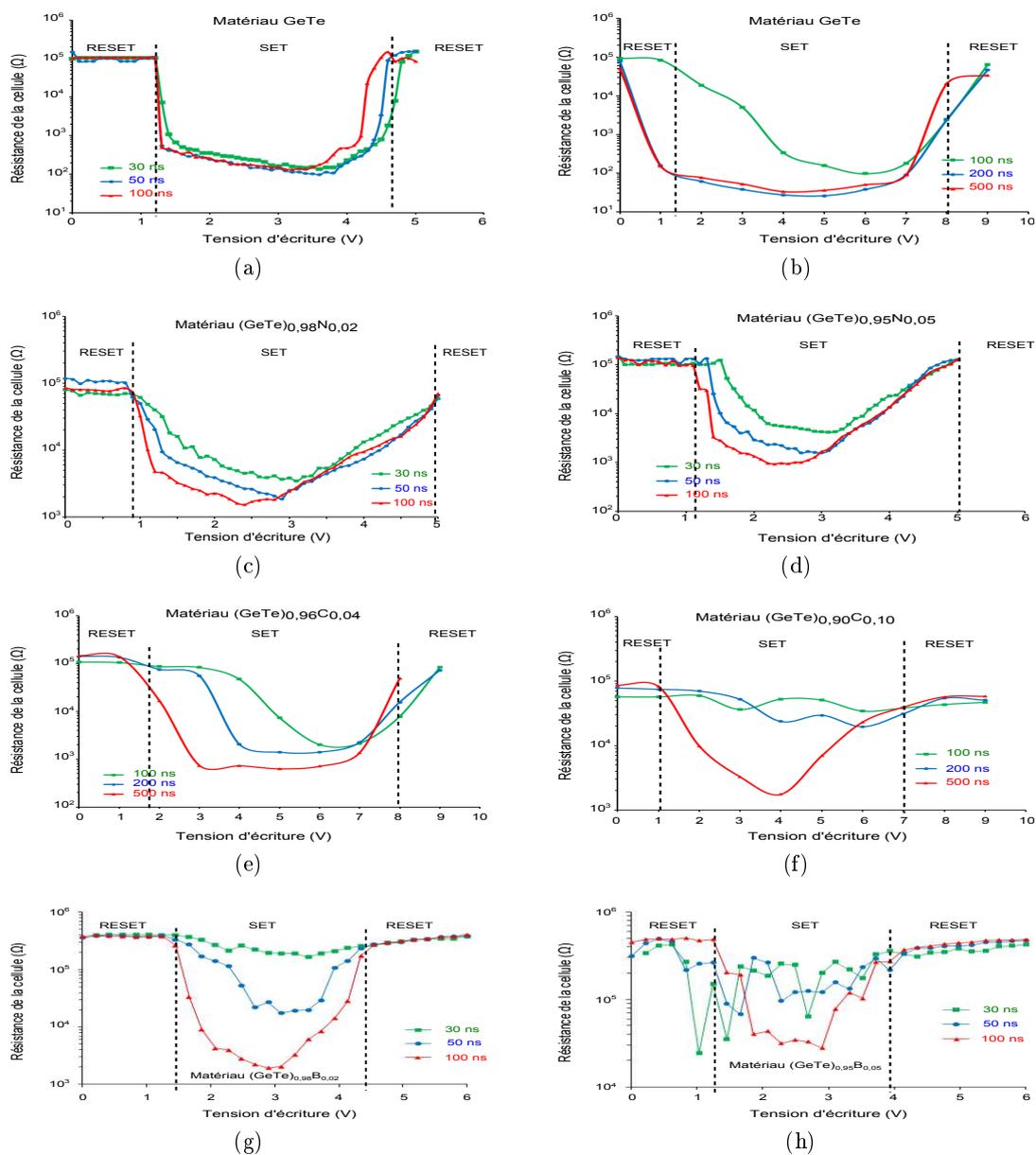


FIGURE 3.60: Résistance de la cellule PME1 en fonction de la tension de programmation pour différentes durées d'impulsion d'écriture avec (a) GeTe 100 nm, (b) GeTe 30 nm, (c) $(\text{GeTe})_{0,98}\text{N}_{0,02}$, (d) $(\text{GeTe})_{0,95}\text{N}_{0,05}$, (e) $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$, (f) $(\text{GeTe})_{0,90}\text{C}_{0,10}$, (g) $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$ et (h) $(\text{GeTe})_{0,95}\text{B}_{0,05}$. Les matériaux GeTe dopés azote [62] et bore ont une épaisseur de 100 nm, les matériaux GeTe dopés carbone ont une épaisseur de 30 nm [63].

3.4.3 Etude de l'endurance

Pour évaluer les performances des matériaux intégrés dans les cellules PCRAM type PME1, il faut également estimer les capacités d'endurance, correspondant au nombre de fois qu'il est possible de passer d'un état à l'autre. Ces mesures sont effectuées à partir de deux séquences différentes présentées sur la figure 3.61. Chaque séquence correspond à un enchaînement d'une impulsion d'effacement de tension 6V et de durée 25 ns, d'une impulsion de lecture à faible tension, d'une impulsion d'écriture de 3,5 V puis d'une seconde impulsion de lecture à faible tension. La différence entre les deux séquences réside dans l'impulsion d'écriture qui, dans un cas, est longue (400 ns dont 100 ns de front de montée et 100 ns de front de descente) et dans l'autre cas est rapide (25 ns dont 5 ns de front de montée et 5 ns de front de descente). Chaque séquence est appliquée 10^7 fois.

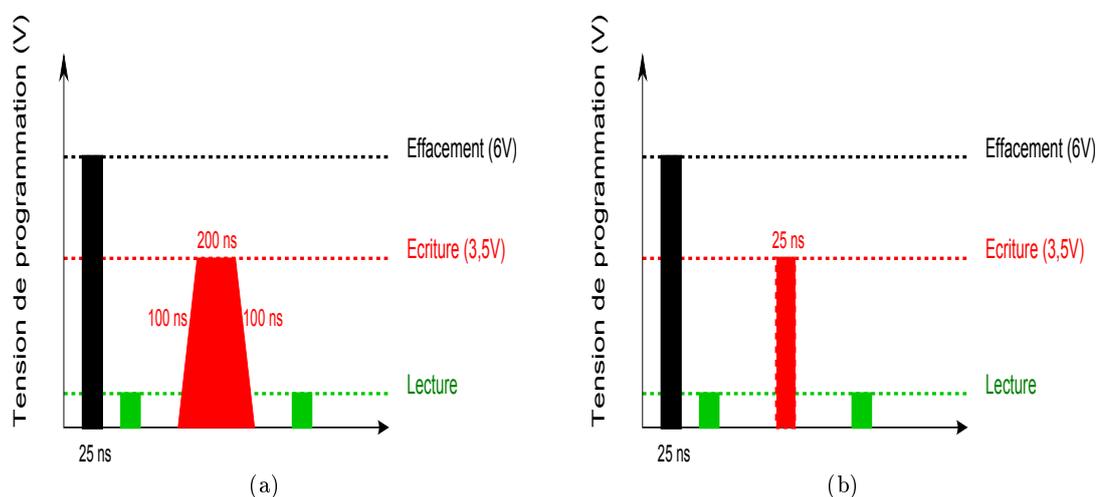


FIGURE 3.61: Séquences de programmation utilisées pour les tests de cyclabilité des cellules PCRAM de type PME1. (a) séquence avec une impulsion d'écriture longue et (b) séquence avec une impulsion d'écriture courte.

Les endurances des matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et GeTe soumis à la séquence possédant l'impulsion d'écriture de longue durée sont présentées sur la figure 3.62. Le contraste électrique entre les deux états est conservé durant environ 10^6 cycles pour les cellules contenant les deux différents matériaux. Pour des valeurs de cycles plus élevées, le contraste optique est réduit et la cellule ne fonctionne plus parfaitement.

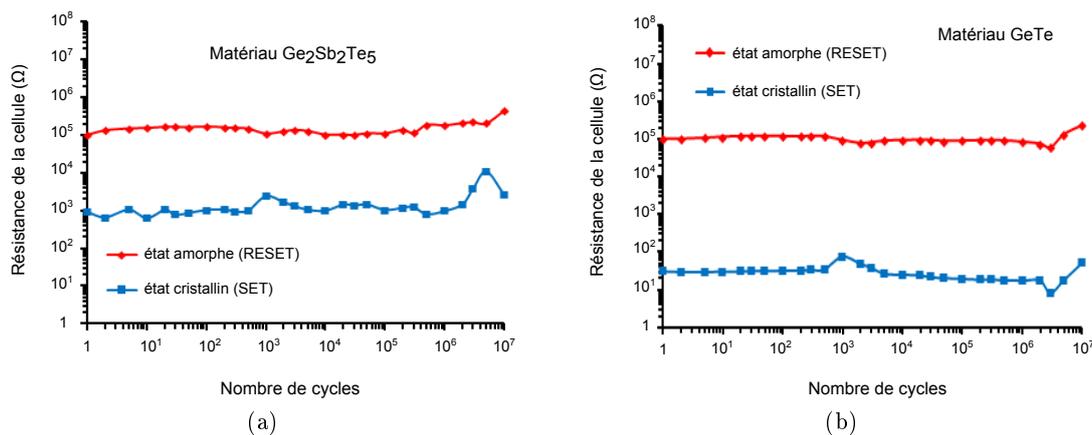


FIGURE 3.62: Endurance des matériaux (a) Ge₂Sb₂Te₅ et (b) GeTe avec la séquence possédant les impulsions d'écriture de longues durées.

Lorsque l'endurance est estimée en utilisant la séquence possédant les impulsions d'écriture de courtes durées (figure 3.63), il peut être constaté que le contraste électrique initial entre les deux états est réduit dans le cas du matériau Ge₂Sb₂Te₅ alors que celui du GeTe reste constant par rapport à la série de mesure précédente. Ceci est en accord avec les mesures résistance-tension effectuée sur ces deux matériaux. Le contraste électrique est nul après seulement 10³ cycles pour le matériau Ge₂Sb₂Te₅ et après 10⁵ cycles pour le matériau GeTe.

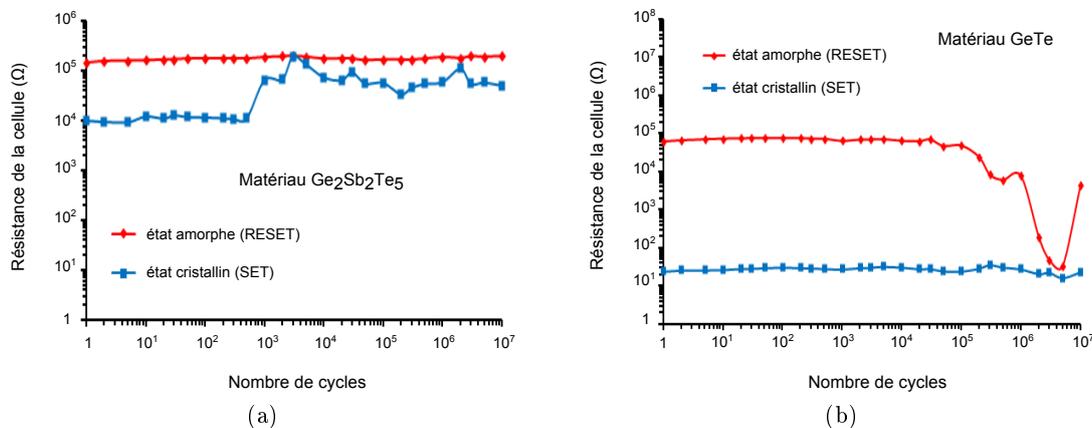


FIGURE 3.63: Endurance des matériaux (a) Ge₂Sb₂Te₅ et (b) GeTe avec la séquence possédant les impulsions d'écriture de courtes durées.

Il peut être noté que dans la littérature des valeurs d'endurance largement supérieures peuvent être obtenues avec 10⁸ à 10¹⁰ cycles atteints pour des cellules PCRAM intégrées

dans des prototypes [64] ou jusqu'à 10^{12} cycles pour une cellule test [65]. Cependant, les cellules PCRAM de type PME1 utilisée dans le cadre du projet e-PCRAM possèdent une importante surface de contact entre le matériau actif et l'élément chauffant (*heater*). Cette caractéristique provoque des énergies d'impulsion élevées et donc une endurance plus faible [66].

3.4.4 Bilan

Les comportements électriques des différents matériaux intégrés dans les dispositifs PCRAM de type PME1 ont donc été analysés. Il a été constaté, grâce à l'étude dynamique, que le matériau GeTe possède d'une part un contraste électrique supérieur à celui du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, permettant d'obtenir une marge de lecture supérieure, mais aussi une vitesse de fonctionnement, correspondant à la vitesse de cristallisation et donc à la transition entre l'état RESET et l'état SET, plus rapide et inférieure à 30 ns. Des études récentes réalisées sur le matériau GeTe pour des applications PCRAM ont également démontrées des vitesses de fonctionnement extrêmement rapides, de 1 ns à 10 ns [67]. Le matériau GeTe présente également une meilleure endurance que le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ puisque le contraste électrique est conservé entre les deux états pendant 10^5 cycles contre seulement 10^3 cycles respectivement lors de l'utilisation d'une séquence de programmation contenant des impulsions d'écritures courtes, inférieures à 30 ns.

L'étude du fonctionnement dynamique des matériaux GeTe dopés intégrés dans des cellules PCRAM type PME1 a démontré que l'effet mémoire est conservé puisque la transition entre l'état RESET de haute résistance et l'état SET de faible résistance est observée. Cependant, le dopage du matériau GeTe provoque une augmentation du temps de fonctionnement, notamment due à une diminution de la vitesse de cristallisation. Les contrastes électriques entre les deux états sont également réduits mais restent cependant comparables à celui obtenu pour le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Les endurances des cellules contenant les matériaux GeTe dopés sont du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le matériau GeTe non dopé. Notamment, les matériaux $(\text{GeTe})_{0,98}\text{B}_{0,02}$ et $(\text{GeTe})_{0,95}\text{B}_{0,025}$ possèdent des endurances atteignant 10^6 cycles avec la séquence de programmation des impulsions d'écriture courtes. Les matériaux GeTe dopés peuvent donc être envisagés pour une utilisation dans un dispositif mémoire PCRAM.

3.5 Conclusion

Nous avons pu voir, au cours de ce chapitre, différentes études des matériaux à changement de phase. Nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, au matériau de référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ qui a été développé par l'industrie du disque optique lors des recherches de compositions intéressantes. Nous avons déterminé que la cristallisation de ce matériau s'effectue en deux étapes, avec l'apparition d'une phase cristalline métastable cubique faces centrées vers 148°C , observée grâce aux transitions abruptes entre un état amorphe optiquement absorbant, très résistif et une phase cristalline optiquement réfléchissante, conductrice. Une seconde transition beaucoup plus douce est observée aux alentours de 370°C , correspondant au passage à une structure hexagonale compacte plus stable. Dans le cadre du projet e-PCRAM visant à obtenir un matériau stable 10 ans à 150°C à l'état amorphe, le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est clairement un mauvais candidat puisque l'estimation de sa température de rétention pour une durée de vie de 10 ans nous a conduit à une valeur de $63,5^\circ\text{C}$ seulement.

Nous nous sommes ensuite intéressés au matériau GeTe. En effet, les composés à base de tellure possèdent des temps de cristallisation courts, ce qui est primordial pour une utilisation dans le domaine des mémoires. Cependant, la phase amorphe de tellure est instable à température ambiante et c'est pourquoi cet élément est associé au germanium qui permet de le stabiliser. Le matériau GeTe déposé par PVD s'est révélé être légèrement excédentaire en germanium et la composition exacte obtenue est $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$. Une seule transition entre la phase amorphe et la phase cristalline rhomboédrique a été déterminée à $183,7^\circ\text{C}$ sur la gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à 400°C . Les contrastes optiques et électriques obtenus sont supérieurs à ceux du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ permettant d'envisager une marge de lecture plus grande. Malgré une amélioration notable, l'estimation de la température de rétention de la phase amorphe pour une durée de vie de 10 ans reste faible, seulement de $81,7^\circ\text{C}$, toujours éloignée des spécifications du projet e-PCRAM.

De manière à augmenter plus significativement la température de cristallisation, et donc la stabilité de la phase amorphe, l'impact des éléments azote, carbone et bore sur le matériau GeTe a été étudié. Il ressort que le dopage permet d'accroître les valeurs des énergies d'activation de cristallisation ainsi que des températures de cristallisation. Les stabilités des phases amorphes des matériaux $(\text{GeTe})_{0,90}\text{N}_{0,10}$, $(\text{GeTe})_{0,90}\text{B}_{0,10}$ et $(\text{GeTe})_{0,96}\text{C}_{0,04}$ ont ainsi été évaluées à $148,6^\circ\text{C}$, $175,7^\circ\text{C}$ et 207°C respectivement pour une durée de vie de 10 ans. L'étude de ces matériaux par le biais du testeur statique a permis de démontrer que leurs cinétiques d'amorphisation et de cristallisation restent comparables à celle du matériau GeTe non dopé. L'intégration de ces matériaux dans des cellules PCRAM type PME1 a mis en évidence que les contrastes électriques entre les états amorphe et cristallin sont du même ordre de grandeur que pour le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, permettant donc d'envisager à terme leur utilisation dans des dispositifs mémoires PCRAM malgré cette fois une diminution de la vitesse de cristallisation constatée.

Il peut être constaté que les analyses optiques réalisées à l'aide du testeur statique et du réflectomètre diffèrent des tests électriques effectués sur les matériaux intégrés. Par exemple, les cinétiques de cristallisation, similaires pour les matériaux GeTe et GeTe dopés, sont différentes lorsque ceux-ci sont intégrés dans les cellules PCRAM type PME1. Bien que la méthode de caractérisation optique soit rapide et relativement simple à mettre en œuvre afin de comparer notamment les températures de cristallisation des matériaux, d'obtenir leurs énergies d'activation de cristallisation et d'estimer les stabilités de leurs phases amorphes, il est donc primordial de réaliser les études électriques, reflétant un comportement plus proche de celui des cellules mémoires PCRAM puisque le stimuli utilisé correspond à une impulsion électrique et non à une impulsion laser.

Nous avons également pu voir que l'incorporation de dopants ne modifie pas fondamentalement la structure cristalline du matériau GeTe puisque des études EXAFS ont démontré qu'il n'y a pas de changement à l'ordre local et que les liaisons Ge-Te possèdent les mêmes longueurs dans les matériaux dopés et dans le matériau non-dopé (entre 2,83 Å et 2,85 Å). Cependant, à un ordre plus global, les analyses DRX ont montré que l'ajout de dopants conduit à l'apparition de la phase cristalline cubique, probablement due à la présence d'atomes de dopants en sites interstitiels ou à la place des lacunes de germanium. Une trop grande concentration de dopant peut également conduire à la déplétion des atomes de germanium. Les atomes de tellure, excédentaires dans ce cas, pourront à terme se ségréger lors des cristallisations multiples entraînées par le fonctionnement de la cellule mémoire, migrer vers les électrodes et détériorer l'endurance de la cellule.

D'autres analyses sur de nouveaux matériaux sont actuellement toujours en cours afin de trouver un matériau répondant aux spécifications du projet e-PCRAM tout en conservant d'excellentes propriétés électriques, similaires à celle du matériau GeTe non dopé.

Bibliographie

- [1] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *Journal of Applied Physics*, 69(5) :2849–2856, 1991.
- [2] E. Morales-Sánchez, E.F. Prokhorov, J. González-Hernández, and A. Mendoza-Galván. Structural, electric and kinetic parameters of ternary alloys of GeSbTe. *Thin Solid Films*, 471(1-2) :243–247, January 2005.
- [3] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, and M. Wuttig. Structural transformations of Ge₂Sb₂Te₅ films studied by electrical resistance measurements. *Journal of Applied Physics*, 87(9) :4130, 2000.
- [4] N.Kh. Abrikosov and G.T. Danilova-Dobryakova. *Izv.Akad.Auk.SSR Neorg.Mater.*, 1(204), 1965.
- [5] L.E. Shelimova, O.G. Karpinskii, P.P. Konstantinov, M.A. Kretova, E.S. Avilov, and V.S. Zemskov. Composition and properties of layered compounds in the GeTe-Sb₂Te₃ system. *Inorganic Materials*, 37(4) :342–348, 2001.
- [6] A. Maurelli and F. Piazza. Embedded memories, ESSDERC 2005 tutorials. Grenoble, 2005.
- [7] E. Gourvest. *Développement et élaboration par MOCVD de matériaux à changement de phase à base d'alliages GeTe : applications aux mémoires embarquées pour la microélectronique*. PhD thesis, Grenoble, Grenoble, 2010.
- [8] M.-C. Jung, H. J. Shin, K. Kim, J. S. Noh, and J. Chung. High-resolution x-ray photoelectron spectroscopy on oxygen-free amorphous Ge₂Sb₂Te₅. *Applied Physics Letters*, 89(4) :043503, 2006.
- [9] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, USA, 1992.
- [10] B. Pelissier, A. Beaurain, J.P. Barnes, R. Gassilloud, F. Martin, and O. Joubert. Parallel angle resolved XPS investigations on 12 in. wafers for the study of w and WSix oxidation in air. *Microelectronic Engineering*, 85(9) :1882–1887, 2008.
- [11] I.I. Petrov, R.M. Imamov, and Z.G. Pinsker. Crystal structures of Ge₂Sb₂Te₅ and GeSb₄Te₇ by electron diffraction. *Kristallografiya*, 13(417), 1968.
- [12] T. Hahn, A.J.C. Wilson, and U. Shmueli. *International tables for crystallography*. Kluwer Academic Publishers Group ; Dordrecht, 3rd rev.ed. edition, 1984.
- [13] Noboru Yamada and Toshiyuki Matsunaga. Structure of laser-crystallized Ge₂Sb_(2+x)Te₅ sputtered thin films for use in optical memory. *Journal of Applied Physics*, 88(12) :7020, 2000.
- [14] Toshihisa Nonaka, Gentaro Ohbayashi, Yoshiharu Toriumi, Yuji Mori, and Hideki Hashimoto. Crystal structure of GeTe and Ge₂Sb₂Te₅ meta-stable phase. *Thin Solid Films*, 370(1-2) :258–261, July 2000.

- [15] Robert F. Pierret. *Semiconductor Fundamentals : Volume I*. Prentice Hall, 2 edition, January 1988.
- [16] S.A. Baily, David Emin, and Heng Li. Hall mobility of amorphous Ge₂Sb₂Te₅. *Solid State Communications*, 139(4) :161–164, July 2006.
- [17] T. Matsunaga, H. Morita, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, Y. Tabata, J.-J. Kim, M. Kobata, E. Ikenaga, and K. Kobayashi. Structural characteristics of GeTe-rich GeTe–Sb₂Te₃ pseudobinary metastable crystals. *Journal of Applied Physics*, 103(9) :093511, 2008.
- [18] W. D. Song, L. P. Shi, X. S. Miao, and T. C. Chong. Phase change behaviors of sn-doped Ge–Sb–Te material. *Applied Physics Letters*, 90(9) :091904, 2007.
- [19] Changzhou Wang, Jiwei Zhai, Sannian Song, Zhitang Song, Mingcheng Sun, and Bo Shen. Investigation of GeTe/Ge₂Sb₂Te₅ nanocomposite multilayer films for Phase-Change memory applications. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14(7) :H258–H260, July 2011.
- [20] Jeongwoo Park, Myong R. Kim, Woo S. Choi, Hun Seo, and Cheong Yeon. Characterization of amorphous phases of Ge₂Sb₂Te₅. Phase-Change optical recording material on their crystallization behavior. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38(Part 1, No. 8) :4775–4779, August 1999.
- [21] Bérangère Hyot. *Etude physique et théorique des matériaux à Changement de Phase pour disques optiques*. PhD thesis, Grenoble, Grenoble, 2001.
- [22] Joseph Pichon. *Enregistrement optique haute densité : Etude physique et physico-chimique du phénomène de super résolution*. PhD thesis, Grenoble, Grenoble, 2008.
- [23] Takeo Ohta, Nobuo Akahira, Shunji Ohara, and Isao Satoh. High-density phase-change optical recording. *Optoelectronics - Devices and Technologies*, 10(3) :361–380, 1995.
- [24] Hyunki Kim, Joocho Kim, Changmin Park, Moonil Jung, Myongdo Ro, and Insik Park. Random signal characteristics of super resolution near field structure Read-Only memory disc. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(2B) :1374–1378, February 2006.
- [25] Y. Matsui, K. Kurotsuchi, O. Tonomura, T. Morikawa, M. Kinoshita, Y. Fujisaki, N. Matsuzaki, S. Hanzawa, M. Terao, N. Takaura, H. Moriya, T. Iwasaki, M. Moniwa, and T. Koga. Ta₂O₅ interfacial layer between GST and w plug enabling low power operation of phase change memories. pages 1–4, San Francisco, December 2006.
- [26] Masud Mansuripur, J. Kevin Erwin, Warren Bletscher, Pramod Khulbe, Kayvan Sadeghi, Xiaodong Xun, Anurag Gupta, and Sergio B. Mendes. Static tester for characterization of Phase-Change, Dye-Polymer, and Magneto-Optical media for optical data storage. *Applied Optics*, 38(34) :7095–7104, December 1999.
- [27] Delia J. Milliron, Simone Raoux, Robert M. Shelby, and Jean Jordan-Sweet. Solution-phase deposition and nanopatterning of GeSbSe phase-change materials. *Nat Mater*, 6(5) :352–356, May 2007.

- [28] S. Raoux, H.-Y. Cheng, M. A. Caldwell, and H.-S. P. Wong. Crystallization times of Ge–Te phase change materials as a function of composition. *Applied Physics Letters*, 95(7) :071910, 2009.
- [29] K. Do, D. Lee, H. Sohn, M-H. Cho, and D-H. Ko. Crystallization behaviors of laser induced Ge₂Sb₂Te₅ in different amorphous states. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(3), 2010.
- [30] Yoshimitsu Fukuyama, Nobuhiro Yasuda, Jungeun Kim, Haruno Murayama, Yoshihito Tanaka, Shigeru Kimura, Kenichi Kato, Shinji Kohara, Yutaka Moritomo, Toshiyuki Matsunaga, Rie Kojima, Noboru Yamada, Hitoshi Tanaka, Takashi Ohshima, and Masaki Takata. Time-Resolved investigation of nanosecond crystal growth in Rapid-Phase-Change materials : Correlation with the recording speed of digital versatile disc media. *Applied Physics Express*, 1 :045001, March 2008.
- [31] Bong-Sub Lee, Geoffrey W. Burr, Robert M. Shelby, Simone Raoux, Charles T. Rettner, Stephanie N. Bogle, Kristof Darmawikarta, Stephen G. Bishop, and John R. Abelson. Observation of the role of subcritical nuclei in crystallization of a glassy solid. *Science*, 326(5955) :980–984, November 2009.
- [32] Guo-Fu Zhou. Materials aspects in phase change optical recording. *Materials Science and Engineering : A*, 304-306 :73–80, May 2001.
- [33] J. Akola, R. O. Jones, S. Kohara, S. Kimura, K. Kobayashi, M. Takata, T. Matsunaga, R. Kojima, and N. Yamada. Experimentally constrained density-functional calculations of the amorphous structure of the prototypical phase-change material ge₂sb₂te₅. *Physical Review B*, 80(2) :020201, July 2009.
- [34] A. W. Smith. Injection laser writing on chalcogenide films. *Applied Optics*, 13(4) :795–798, April 1974.
- [35] S.R. Ovshinsky and H. Fritzsche. Amorphous semiconductors for switching, memory, and imaging applications. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 20(2) :91–105, 1973.
- [36] M. Chen, K. A. Rubin, and R. W. Barton. Compound materials for reversible, phase-change optical data storage. *Applied Physics Letters*, 49(9) :502, 1986.
- [37] A. Fantini, L. Perniola, M. Armand, J.F. Nodin, V. Sousa, A. Persico, J. Cluzel, C. Jahan, S. Maitrejean, S. Lhostis, A. Roule, C. Dressler, G. Reibold, B. De Salvo, P. Mazoyer, D. Bensahel, and F. Boulanger. Comparative assessment of GST and GeTe materials for application to embedded Phase-Change memory devices. *International Memory Workshop*, Proceedings :1–2, May 2009.
- [38] A. Schlieper, Y. Feutelais, S. G. Fries, B. Legendre, and R. Blachnik. Thermodynamic evaluation of the germanium – tellurium system. *Calphad*, 23(1) :1–18, March 1999.
- [39] D. I Bletskan. Phase equilibrium in the systems AIV-BVI. Part.II : systems Germanium-Chalcogen. *Journal of Ovonic Research*, 1(5) :53–60, 2005.
- [40] Dongmin Kang, Dongbok Lee, Hyun-Mi Kim, Sung-Wook Nam, Min-Ho Kwon, and Ki-Bum Kim. Analysis of the electric field induced elemental separation

- of Ge₂Sb₂Te₅ by transmission electron microscopy. *Applied Physics Letters*, 95(1) :011904, 2009.
- [41] J. Goldak. Structure of alpha GeTe. *The Journal of Chemical Physics*, 44(9) :3323, 1966.
- [42] S. B. Qadri, E. F. Skelton, and A. W. Webb. High pressure studies of ge using synchrotron radiation. *Journal of Applied Physics*, 54(6) :3609, 1983.
- [43] D. Dimitrov and H. -P. D. Shieh. The influence of oxygen and nitrogen doping on GeSbTe phase-change optical recording media properties. *Materials Science and Engineering B*, 107(2) :107–112, March 2004.
- [44] Baowei Qiao, Jie Feng, Yunfeng Lai, Yun Ling, Yinyin Lin, Ting'ao Tang, Bingchu Cai, and Bomy Chen. Effects of si doping on the structural and electrical properties of Ge₂Sb₂Te₅ films for phase change random access memory. *Applied Surface Science*, 252(24) :8404–8409, October 2006.
- [45] S. Privitera, E. Rimini, C. Bongiorno, A. Pirovano, and R. Bez. Effects of dopants on the amorphous-to-fcc transition in Ge₂Sb₂Te₅ thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 257(1-2) :352–354, April 2007.
- [46] Ki-Hong Kim, Sang-Jun Choi, and Ju-Cheol Park. Bismuth doping effect on the phase-change characteristics of nitrogen-doped GeTe films. *Thin Solid Films*, 519(2) :686–689, November 2010.
- [47] S. Privitera, E. Rimini, and R. Zonca. Amorphous-to-crystal transition of nitrogen- and oxygen-doped Ge₂S₂Te₅ films studied by in situ resistance measurements. *Applied Physics Letters*, 85(15) :3044, 2004.
- [48] Robert M. Shelby and Simone Raoux. Crystallization dynamics of nitrogen-doped Ge₂Sb₂Te₅. *Journal of Applied Physics*, 105(10) :104902, 2009.
- [49] D. Z. Hu, X. M. Lu, J. S. Zhu, and F. Yan. Study on the crystallization by an electrical resistance measurement in Ge₂Sb₂Te₅ and n-doped Ge₂Sb₂Te₅ films. *Journal of Applied Physics*, 102(11) :113507, 2007.
- [50] A. Billard and F. Perry. Pulvérisation cathodique magnétron, 2005.
- [51] T Chattopadhyay, J X Boucherle, and H G vonSchnering. Neutron diffraction study on the structural phase transition in GeTe. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 20(10) :1431–1440, April 1987.
- [52] Xavier Biquard, Milos Krbal, Alexander V. Kolobov, Paul Fons, Robert E. Simpson, Berangere Hyot, Bernard Andre, Junji Tominaga, and Tomoya Uruga. Effect of doping on global and local order in crystalline GeTe. *Applied Physics Letters*, 98(23) :231907, 2011.
- [53] M.-C. Jung, Y. M. Lee, H.-D. Kim, M. G. Kim, H. J. Shin, K. H. Kim, S. A. Song, H. S. Jeong, C. H. Ko, and M. Han. Ge nitride formation in n-doped amorphous Ge₂Sb₂Te₅. *Applied Physics Letters*, 91(8) :083514, 2007.

- [54] Zhimei Sun, Jian Zhou, Hyun-Joon Shin, Andreas Blomqvist, and Rajeev Ahuja. Stable nitride complex and molecular nitrogen in n doped amorphous Ge₂Sb₂Te₅. *Applied Physics Letters*, 93(24) :241908, 2008.
- [55] Kihong Kim, Ju-Chul Park, Jae-Gwan Chung, Se Ahn Song, Min-Cherl Jung, Young Mi Lee, Hyun-Joon Shin, Bongjin Kuh, Yongho Ha, and Jin-Seo Noh. Observation of molecular nitrogen in n-doped Ge₂Sb₂Te₅. *Applied Physics Letters*, 89(24) :243520, 2006.
- [56] Tatsuro Maeda, Tetsuji Yasuda, Masayasu Nishizawa, Noriyuki Miyata, Yukinori Morita, and Shinichi Takagi. Ge metal-insulator-semiconductor structures with Ge₃N₄ dielectrics by direct nitridation of ge substrates. *Applied Physics Letters*, 85(15) :3181, 2004.
- [57] Tae Hee Jeong, Myong R. Kim, Hun Seo, Jeong Woo Park, and Cheong Yeon. Crystal structure and microstructure of Nitrogen-Doped Ge₂Sb₂Te₅ thin film. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(Part 1, No. 5A) :2775–2779, May 2000.
- [58] Il-Mok Park, Jung-Kyu Jung, Tae-Youl Yang, Min Soo Yeom, Yong Tae Kim, and Young-Chang Joo. Effect of nitrogen implantation with low dose on thermomechanical properties and microstructure of Ge₂Sb₂Te₅ films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(3) :1491–1495, March 2008.
- [59] C. Cabral, K. N. Chen, L. Krusin-Elbaum, and V. Deline. Irreversible modification of Ge₂Sb₂Te₅ phase change material by nanometer-thin ti adhesion layers in a device-compatible stack. *Applied Physics Letters*, 90(5) :051908, 2007.
- [60] D. Ielmini, D. Mantegazza, A.L. Lacaita, A. Pirovano, and F. Pellizzer. Switching and programming dynamics in phase-change memory cells. *Solid-State Electronics*, 49(11) :1826–1832, November 2005.
- [61] Vincent GIRAUD. *Etude des phénomènes électrothermiques liés à l'amorphisation et à la cristallisation d'un matériau à changement de phase pour application aux mémoires non volatiles*. PhD thesis, Joseph-Fourier, Grenoble 1, October 2005.
- [62] A. Fantini, V. Sousa, L. Perniola, E. Gourvest, J.-C. Bastien, S. Maitrejean, S. Braga, N. Pashkov, A. Bastard, B. Hyot, A. Roule, A. Persico, H. Feldis, C. Jahan, J.-F. Nodin, D. Blachier, A. Toffoli, G. Reimbold, F. Fillot, F. Pierre, R. Annunziata, D. Bensahel, P. Mazoyer, C. Vallee, T. Billon, J. Hazart, B. De Salvo, and F. Boulanger. N-doped GeTe as performance booster for embedded Phase-Change memories. *International Memory Workshop*, Proceedings :29–24, December 2010.
- [63] G.B. Beneventi, E. Gourvest, A. Fantini, L. Perniola, V. Sousa, S. Maitrejean, J.-C. Bastien, A. Bastard, A. Fargeix, B. Hyot, C. Jahan, J.-F. Nodin, A. Persico, D. Blachier, A. Toffoli, S. Loubriat, A. Roule, S. Lhostis, H. Feldis, G. Reimbold, T. Billon, B. De Salvo, L. Larcher, P. Pavan, D. Bensahel, P. Mazoyer, R. Annunziata, and F. Boulanger. On carbon doping to improve GeTe-based Phase-Change memory data retention at high temperature. *International Memory Workshop*, Proceedings :1–4, May 2010.
- [64] Geoffrey W Burr, Matthew J Breitwisch, Michele Franceschini, Davide Garetto, Kailash Gopalakrishnan, Bryan Jackson, Bulent Kurdi, Chung Lam, Luis A Las-

- tras, Alvaro Padilla, Bipin Rajendran, Simone Raoux, and Rohit S Shenoy. Phase change memory technology. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 28(2), January 2010. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 28(2), 223-262, (2010).
- [65] S. Lai and T. Lowrey. OUM - a 180 nm nonvolatile memory cell element technology for stand alone and embedded applications. *Electron Device Meeting, IEDM*, pages 36.5.1–36.5.4, 2001.
- [66] S. Lai. Current status of the phase change memory and its future. In *Electron Devices Meeting, 2003. IEDM '03 Technical Digest. IEEE International*, pages 10.1.1–10.1.4, 2003.
- [67] G. Bruns, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Salinga, M. Wuttig, T. D. Happ, J. B. Philipp, and M. Kund. Nanosecond switching in GeTe phase change memory cells. *Applied Physics Letters*, 95(4) :043108, 2009.

Réalisation d'une filière confinée
pour l'étude des mécanismes de
changement de phase aux faibles
dimensions

Sommaire

4.1	Développement d'une filière confinée	178
4.1.1	Conception	178
4.1.2	Simulations électrothermiques	181
4.2	Réalisation de la filière confinée	187
4.2.1	Lithographie électronique	188
4.2.2	Etapas de gravure	189
4.2.3	Encapsulation et polissage mécano-chimique	196
4.3	Etude par microscopie à force atomique en mode électrique .	200
4.3.1	Cartographies topographiques et électriques	200
4.3.2	Caractéristiques courant - tension	204
4.3.3	Amorphisation de la phase cristallisée	208
4.3.4	Simulations COMSOL	215
4.4	Conclusion	218
	Bibliographie	220

L'industrie des mémoires non-volatiles se trouve face à de nouveaux enjeux pour le futur. En effet, il sera nécessaire de passer dans les prochaines années des mémoires Flash, technologie très connue et fortement développée mais atteignant ses limites physiques, à une technologie novatrice moins étudiée. Tout l'intérêt consiste à savoir si cette prochaine technologie sera viable sur plusieurs générations, c'est-à-dire sur plusieurs nœuds technologiques, pour ne pas investir inutilement des sommes colossales. Pour cela, il est nécessaire que cette mémoire future puisse être réduite à de faibles dimensions tout en conservant des performances idéales.

Il est donc essentiel d'évaluer le fonctionnement des PCRAM à des échelles réduites. La diminution d'échelle de ces mémoires est généralement favorable car des dispositifs plus petits ou des aires de contacts plus faibles conduisent à une réduction des courants d'amorphisation (RESET) requis pour effectuer la transition. En effet, cette dernière se produisant par effet Joule, un meilleur confinement thermique et/ou une température de fusion plus faible permettent donc l'amélioration des performances du dispositif mémoire. De plus, la réduction de la taille des dispositifs conduit à d'autres avantages, telle qu'une augmentation de la densité et donc une diminution des coûts de production. Plusieurs travaux antérieurs ont démontré que les mémoires PCRAM peuvent être réduites à des dimensions inférieures au nœud technologique 22 nm [1, 2, 3, 4] sans altérer leurs performances.

Il est donc important de savoir comment et à partir de quel changement d'échelle les matériaux à changements de phase vont être affectés. Des études ont été menées sur différents matériaux à changement de phase fabriqués par différentes techniques sous forme de films ultra-minces [5, 6, 7, 8], de nanofils [9, 10, 11, 12, 13] ou encore de nanoparticules [14, 15, 16, 17, 18, 19] et la diminution de la température de fusion a été observée dans tous les cas [3, 10, 12]. La température de cristallisation augmente également lorsque l'épaisseur diminue dans la plupart des études réalisées. Il apparaît que pour le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ encapsulé entre deux couches diélectriques, la cristallisation ne se produit

plus pour des films ultra-minces d'épaisseur inférieure à 3,6 nm [6], phénomène attribué à l'augmentation de l'énergie interfaciale [20]. Il peut donc être noté que plusieurs paramètres influencent le comportement du matériau à changement de phase réduit à de faibles dimensions, à savoir la forme sous laquelle il se présente, la structure dans laquelle il est intégré mais aussi la nature et le nombre des interfaces avec lesquelles il est en contact.

Il peut cependant être constaté que la majorité des études réalisées s'intéressent aux matériaux réduits à une dimension (film ultra-mince). Afin de disposer d'études complémentaires sur les matériaux à changement de phase étudiés au CEA/LETI, il a été décidé de réaliser une structure « simplifiée » tout en restant proche des cellules mémoires PCRAM, de manière à pouvoir étudier le comportement tridimensionnel d'un faible volume de matériau à changement de phase. Pour cela, un nouvel empilement a été réalisé avec pour objectif une analyse par microscopie à force atomique en mode électrique.

4.1 Développement d'une filière confinée

Afin d'étudier le comportement du matériau à changement de phase aux dimensions réduites, dans des conditions proches du fonctionnement d'une cellule PCRAM, il a donc été décidé de l'intégrer au sein d'un empilement simplifié, comportant deux électrodes, de manière à pouvoir réaliser l'étude par microscopie à force atomique et disposer d'interfaces en contact avec le matériau. Le procédé de fabrication envisagé est présenté dans la section 4.1.1 tandis que des simulations électrothermiques, permettant de confirmer la viabilité de cet empilement, sont exposées dans la section 4.1.2.

4.1.1 Conception

Afin de pouvoir échauffer suffisamment le matériau à changement de phase par effet Joule, il faut que celui-ci soit encapsulé entre deux électrodes de manière à conduire le courant. A ce titre, l'emploi d'un matériau réfractaire comme constituant de ces dernières, inerte chimiquement avec le matériau à changement de phase, est primordial. De plus, la conductivité thermique de l'électrode inférieure doit être très importante de façon à disposer d'un puits thermique lors de l'arrêt de l'impulsion électrique et pouvoir réaliser l'hypertrempe nécessaire à l'amorphisation du matériau à changement de phase. Pour cela, notre choix s'est porté sur le métal tungstène (W). En effet, celui-ci, extrêmement résistant à la chaleur, à l'usure, possédant la température de fusion la plus élevée de tous les métaux (3422°C), est chimiquement inerte. De plus, il dispose d'une excellente conductivité thermique ($174 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et conductivité électrique ($8,9.10^6 \text{ S.m}^{-1}$), répondant donc parfaitement à l'application désirée.

L'empilement choisi pour l'étude consiste donc à l'intégration d'une couche de matériau à changement de phase référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ entre deux électrodes de tungstène, sur un

substrat Si/SiO₂. Deux couches d'accroches de TiN sont placées aux interfaces entre les électrodes de tungstène et le matériau Ge₂Sb₂Te₅ de manière à renforcer l'adhérence entre ces deux matériaux [21]. Cet empilement est représentée sur la figure 4.1 et les épaisseurs indiquées sont issues des simulations électrothermiques effectuées (4.1.2).

Le but de cette étude consiste à analyser le matériau Ge₂Sb₂Te₅ lorsqu'il est confiné dans un environnement tridimensionnel. Pour cela, il est nécessaire de créer des plots sur lesquels la pointe du microscope à force atomique pourra venir appliquer une impulsion électrique. Afin de créer ces plots de petites dimensions, l'utilisation d'une lithographie à faisceau d'électrons a été envisagée. L'avantage principal de cette technique de lithographie est qu'elle autorise la création de motifs ayant une résolution pouvant aller jusqu'au nanomètre et son principal inconvénient repose sur le temps d'écriture des motifs relativement long. Dans notre cas, peu de motifs sont créés ce qui permet d'employer cette méthode. La figure 4.2a représente le motif utilisé au cours de cette étude et la figure 4.2b représente l'emplacement des « puces e-beam » sur la plaque de silicium d'un diamètre de 200 mm.

Après dépôt de la résine, la lithographie électronique est donc effectuée. Celle-ci est suivie de plusieurs étapes de gravure, d'encapsulation puis de polissage mécano-chimique qui sont résumées sur la figure 4.3 et seront étudiées plus en détail dans la section 4.2. L'empilement final désiré pour effectuer l'étude par microscopie à force atomique est représenté sur la figure 4.4.

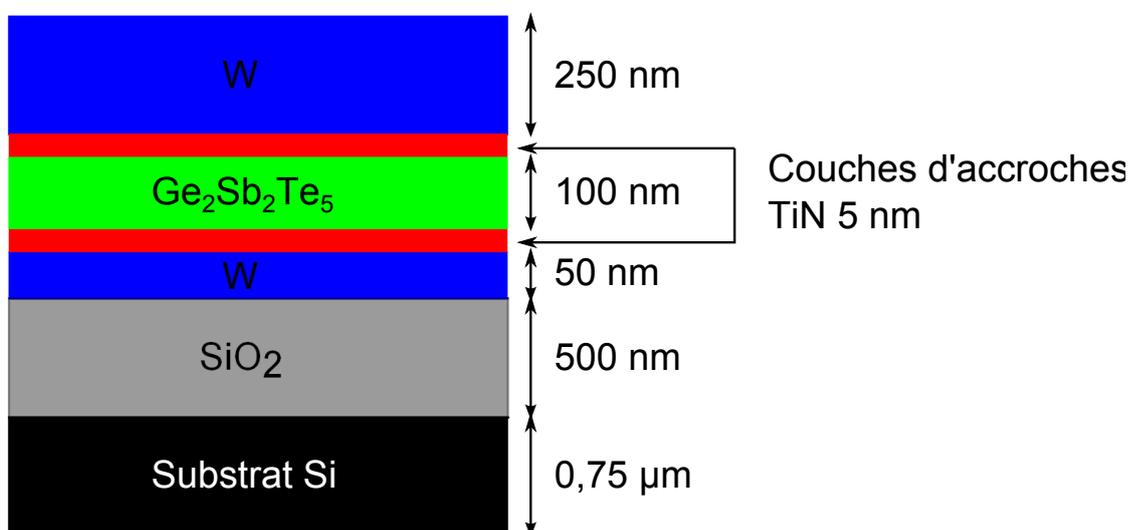


FIGURE 4.1: Représentation schématique de l'empilement après dépôt des différents matériaux constitutifs (les proportions ne sont pas à l'échelle).

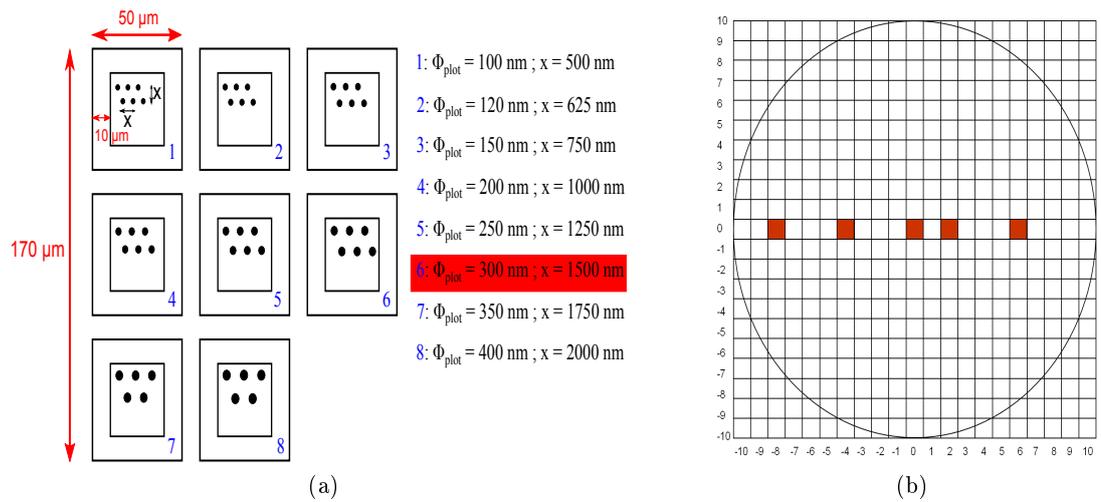


FIGURE 4.2: (a) Motifs réalisés par lithographie électronique. (b) Emplacements des puces e-beam sur la plaque de silicium (wafer).

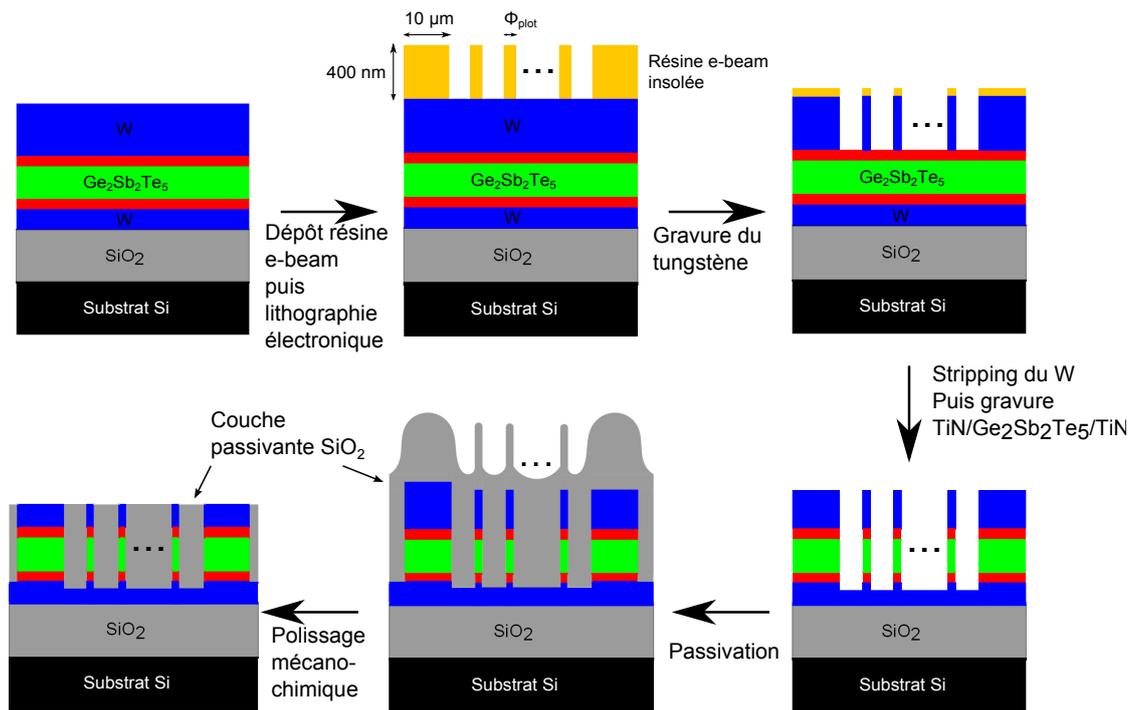


FIGURE 4.3: Représentation schématique du processus de fabrication de l'empilement confiné.

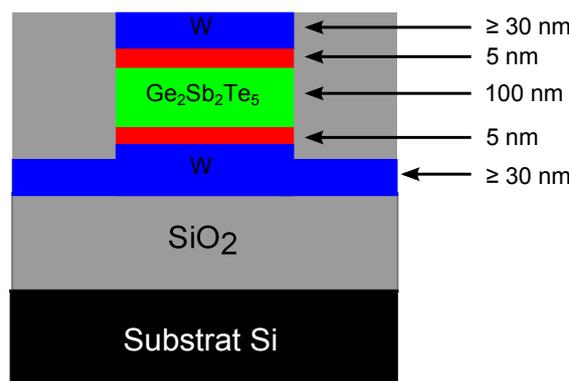


FIGURE 4.4: Représentation schématique de l'empilement final désiré.

4.1.2 Simulations électrothermiques

Afin de vérifier la compatibilité de l'empilement envisagé avec l'étude par microscopie à force atomique et de déterminer les paramètres clés contrôlant l'échauffement du matériau à changement de phase, des simulations électrothermiques ont été effectuées. Ces dernières ont été réalisées en utilisant la méthode des éléments finis grâce au logiciel COMSOL, dans un environnement 2D axisymétrique permettant de se rapprocher des conditions tridimensionnelles.

Les simulations se sont déroulées dans des conditions où le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est à l'état cristallin car la transition nécessitant le plus d'énergie est la transition phase cristalline/phase liquide. Les simulations sont réalisées en régime stationnaire et la conductivité électrique du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin est considérée constante en fonction de la température.

Les données utilisées sont présentées dans le tableau 4.1. Elles sont issues d'une part de la bibliothèque matériaux contenue dans le logiciel COMSOL pour les matériaux W et SiO_2 . Les données concernant les matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin et TiN sont issues de la littérature, notamment des résultats du travail de thèse de V. Giraud [22].

TABLE 4.1: tableau récapitulatifs des données utilisées pour la réalisation des simulations électrothermiques.

Matériaux	Conductivité électrique σ (S.m^{-1})	Conductivité thermique λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
W	20.10^6	174
SiO_2	1.10^{-14}	1,38
TiN	1.10^5	15
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin	1.10^3	0,28

Les variations de plusieurs paramètres ont été étudiées de manière à estimer leurs impacts sur l'échauffement du matériau à changement de phase. Le potentiel électrique appliqué est toujours choisi de manière à avoir une valeur de courant transmis constante et égale à $100 \mu\text{A}$ afin de pouvoir comparer de façon raisonnable les différentes structures. Les simulations obtenues sont présentées dans les paragraphes suivants.

4.1.2.1 Variation de l'épaisseur de la couche supérieure de tungstène

L'influence de l'épaisseur de la couche de W supérieure sur l'échauffement du matériau à changement de phase a été étudiée en utilisant deux valeurs très différentes, à savoir 30 nm et 150 nm, pour deux diamètres de plots différents. Les simulations sont reportées sur la figure 4.5.

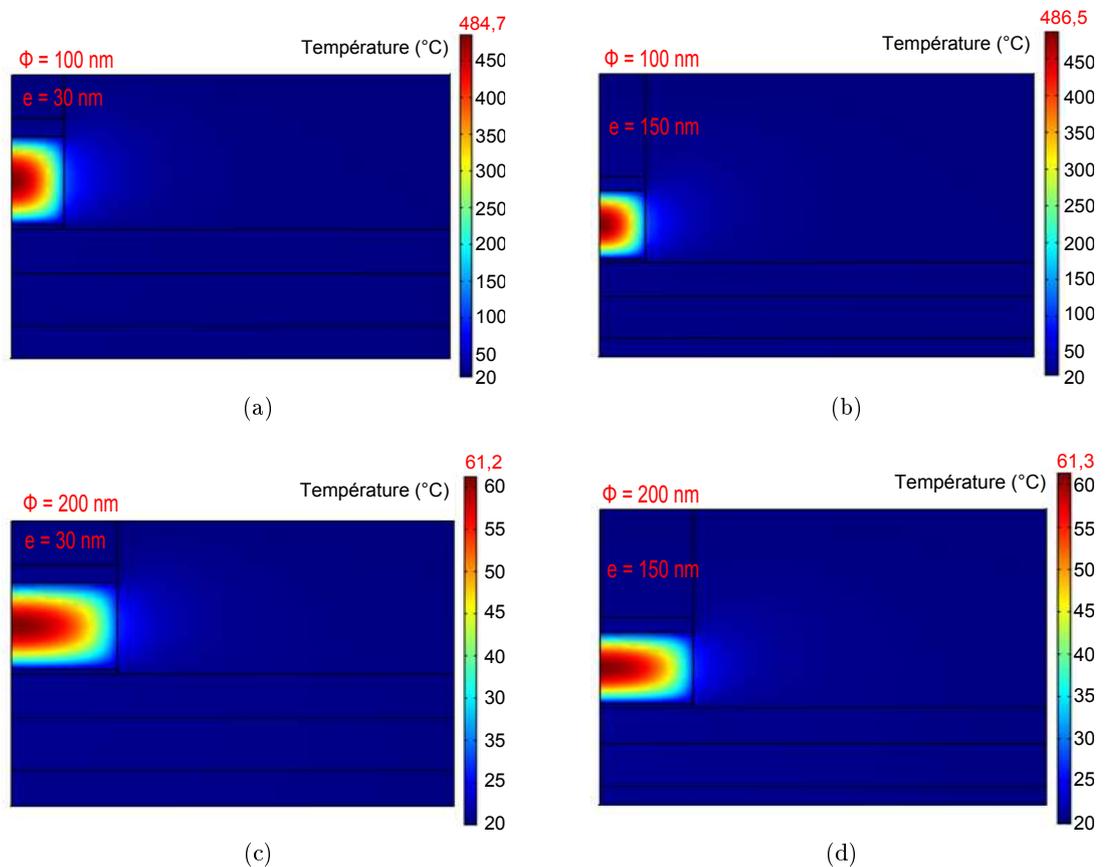


FIGURE 4.5: Impact de la variation de l'épaisseur de la couche de W supérieure sur l'échauffement du matériau à changement de phase. (a) et (b) Le diamètre du plot est fixé à 100 nm. (c) et (d) Le diamètre du plot est fixé à 200 nm.

Il peut être constaté que pour les deux diamètres différents, l'épaisseur de la couche de W supérieure possède une influence négligeable sur l'échauffement du matériau à changement de phase. En effet, l'augmentation de l'épaisseur de 30 nm à 150 nm provoque une élévation de température inférieure à 0,5% (0,4% et 0,2% pour des diamètres de 100 nm et 200 nm respectivement). L'influence du diamètre sera discutée dans le paragraphe 4.1.2.4.

4.1.2.2 Variation de l'épaisseur de la couche inférieure de tungstène

L'impact de l'épaisseur de la couche de W inférieure sur l'échauffement du matériau à changement de phase a également été estimé en utilisant deux valeurs différentes, à savoir 50 nm et 150 nm, pour deux diamètres de plots différents. Les simulations sont reportées sur la figure 4.6.

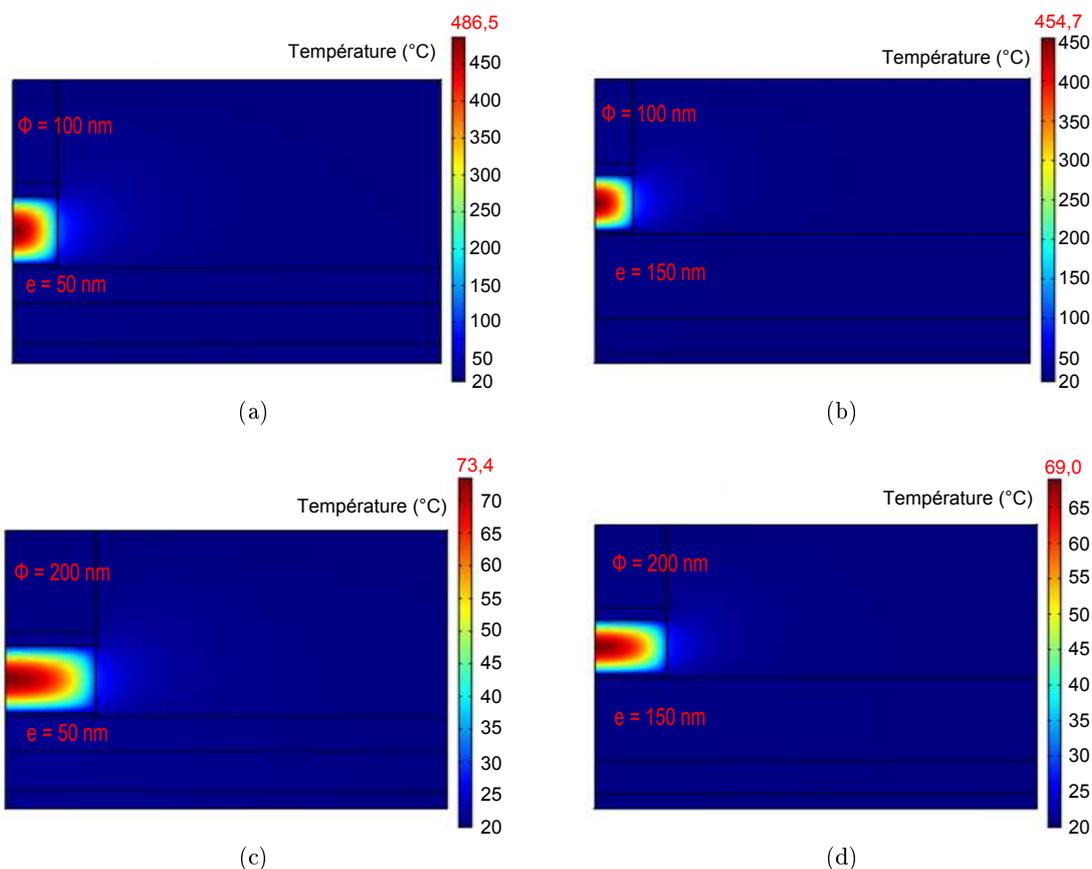


FIGURE 4.6: Impact de la variation de l'épaisseur de la couche de W inférieure sur l'échauffement du matériau à changement de phase. (a) et (b) Le diamètre du plot est fixé à 100 nm. (c) et (d) Le diamètre du plot est fixé à 200 nm.

L'épaisseur de la couche de tungstène inférieure possède une légère influence sur l'échauffement provoqué au sein du matériau à changement de phase. En effet, lorsque l'épaisseur augmente de 50 nm à 150 nm, la diminution de la température est de l'ordre de 6,5% pour un diamètre de 100 nm et d'environ 6% pour un diamètre de 200 nm.

4.1.2.3 Variation des épaisseurs des couches de nitrure de titane

L'évolution de l'échauffement au sein du matériau à changement de phase a été analysée pour différentes épaisseurs de TiN. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.7.

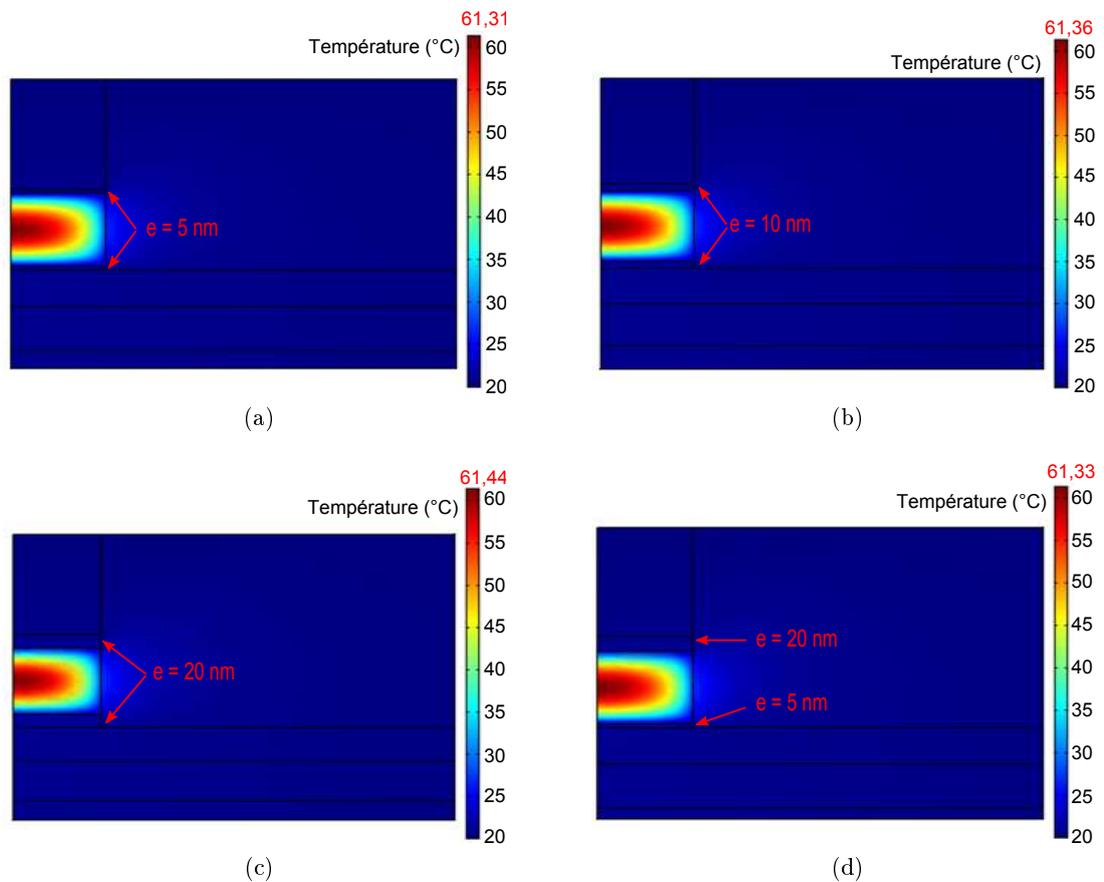


FIGURE 4.7: Impact de la variation des épaisseurs des couches de TiN sur l'échauffement du matériau à changement de phase pour un diamètre fixé à 200 nm.

Il peut être constaté que l'influence des épaisseurs des couches de TiN est négligeable. En effet, entre deux couches de 5 nm d'épaisseur et deux couches de 20 nm d'épaisseur, l'élévation de température est seulement de 0,2%.

4.1.2.4 Variation du diamètre du plot

La variation de l'échauffement du matériau à changement de phase a cette fois été examinée en modifiant le diamètre du plot et les simulations sont exposées sur la figure 4.8.

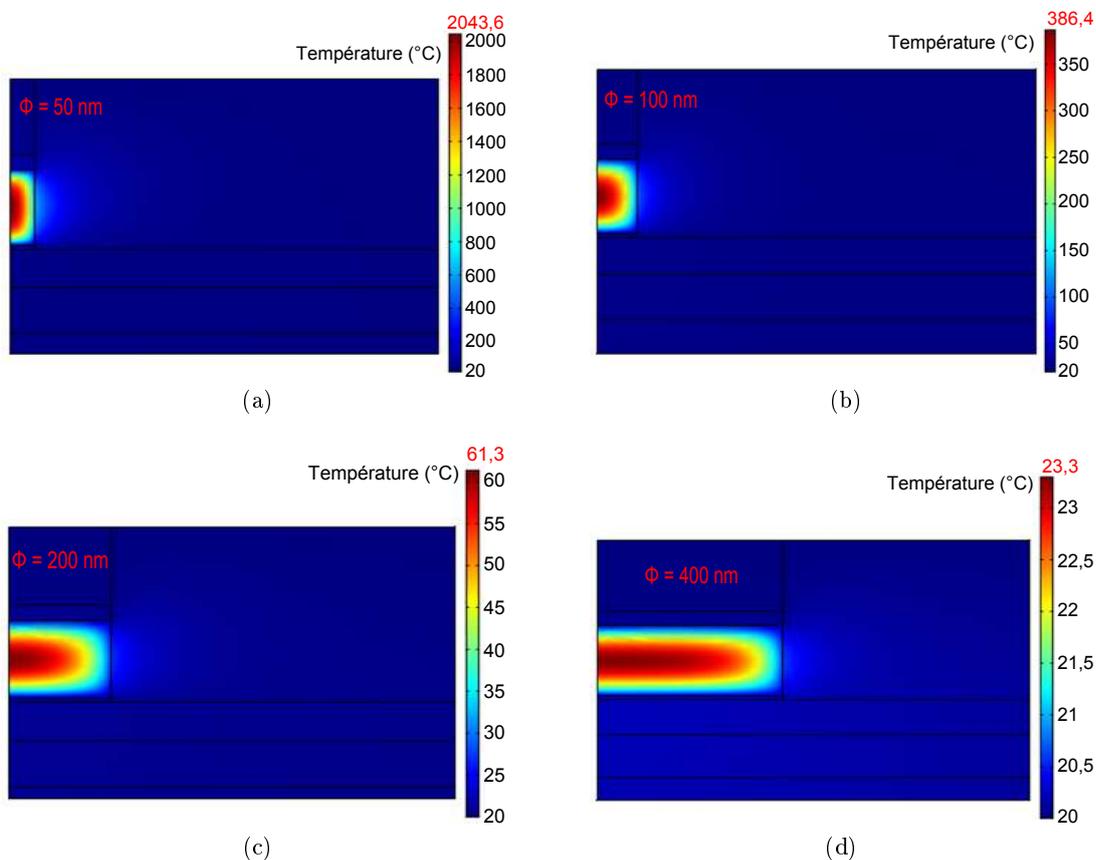


FIGURE 4.8: Impact de la variation du diamètre du plot sur l'échauffement du matériau à changement de phase. (a) 50 nm, (b) 100 nm, (c) 200 nm et (d) 400 nm.

Il peut être constaté cette fois que la température maximale atteinte au sein du matériau à changement de phase évolue considérablement en fonction du diamètre du plot. En effet, une diminution de plus de 2000°C est relevée entre le diamètre de 50 nm et le diamètre de 400 nm pour une valeur de courant de 100 μA .

Cette diminution de la température est en accord avec le fait que plus le diamètre du plot est petit et donc plus le volume du matériau est faible, plus la surface de contact avec l'électrode inférieure est réduite et meilleur est le confinement thermique. La température générée au sein du matériau à changement de phase est donc plus élevée pour les plus

faibles diamètres, pour une même impulsion de courant, et il sera plus aisé d'atteindre la température de fusion.

L'évolution du diamètre du plot est donc un facteur très important, contrôlant l'échauffement du matériau à changement de phase.

4.1.2.5 Diaphonie thermique

Afin de vérifier que l'application d'une impulsion électrique sur un plot n'affecte pas les plots adjacents, des simulations sur la diaphonie thermique ont été effectuées et sont exposées sur la figure 4.9.

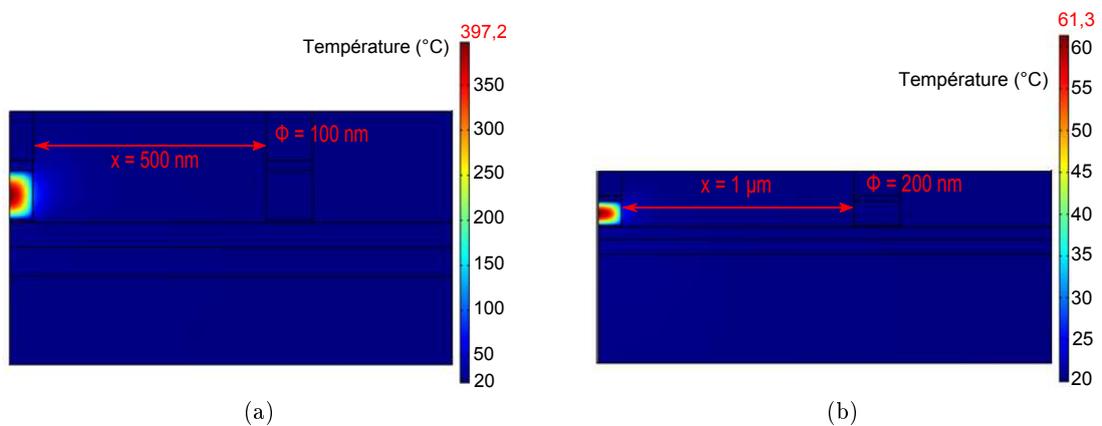


FIGURE 4.9: Impact de l'application d'une impulsion électrique sur les plots adjacents.

Il peut donc être constaté qu'une distance entre deux plots égale à cinq fois leurs diamètres est suffisante pour que la diaphonie thermique soit inexistante.

L'empilement ainsi que les motifs envisagés sont donc compatibles avec l'étude par microscopie à force atomique puisque dans la gamme de tensions accessible par l'appareillage (0 V à 8 V), une élévation de la température au sein du matériau à changement de phase est constatée. En calibrant correctement les tensions appliquées en fonction des diamètres des plots, il est théoriquement possible d'atteindre la température de fusion du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (615°C), permettant donc d'envisager de passer d'un état cristallin à un état amorphe et inversement.

4.2 Réalisation de la filière confinée

Le CEA-Grenoble possède deux salles propres, aux normes ISO 6 et ISO 5 (classe 1000 et classe 100), au sein du pôle MINATEC (Micro et NAno TEChnologies) et du CEA/LETI, permettant de travailler dans des conditions de pureté optimales. Il a donc été décidé d'exploiter les compétences de ces plateformes techniques afin de réaliser l'empilement confinée. Celui-ci est présenté sur la figure 4.10 et est légèrement différent de celui envisagé lors de la conception.

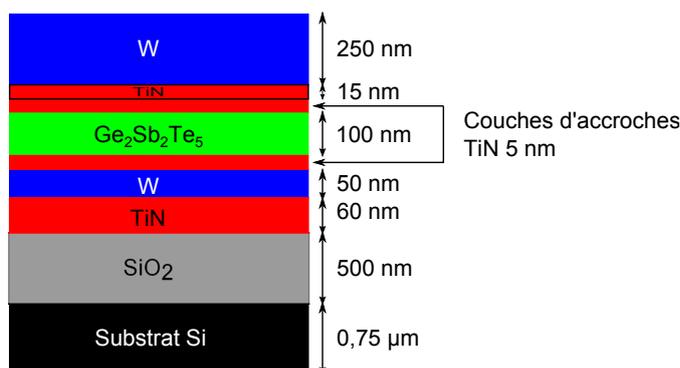


FIGURE 4.10: Empilement confinée réalisé sur les plateformes techniques du CEA.

Il est notamment constaté qu'une couche supplémentaire de 60 nm de nitrure de titane (TiN) est déposée sur l'oxyde thermique SiO₂ avant le dépôt de l'électrode inférieure de W, afin de renforcer l'adhérence entre ces deux matériaux. Une autre modification est effectuée par le rajout de 15 nm de TiN sur la seconde couche d'accroche. Celle-ci est déposée pour bénéficier d'une épaisseur plus conséquente pour l'arrêt de la gravure de la couche supérieure de W. Il a été vu précédemment, par le biais des simulations électrothermiques, qu'une couche de 20 nm de TiN n'affecte pas le fonctionnement de cet empilement.

Les différentes couches déposées avant le matériau à changement de phase l'ont été par dépôt physique en phase vapeur (PVD), exceptée la couche de W qui a bénéficié d'un dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Les plaques sont ensuite stockées sous vide afin de les transférer dans la seconde salle blanche où se trouve l'équipement ACCT200, décrit dans le chapitre 2 (cf. p.62), permettant de déposer le matériau à changement de phase Ge₂Sb₂Te₅ ainsi que la couche de 5 nm de TiN. A l'issue de cette étape, l'ensemble des plaques est à nouveau transféré d'une salle propre à l'autre afin de procéder aux deux dernières étapes de dépôt.

Concernant la couche de W supérieure, plusieurs types de dépôt ont été mis en œuvre. En effet, un premier lot de plaques a été réalisé en utilisant le dépôt CVD. Cependant, il a été constaté que le W n'a pas nucléé lorsque l'empilement présentait une couche de

matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Sur une plaque témoin sans matériau à changement de phase, ce phénomène ne se produit pas et des études, réalisées par les ingénieurs dépôt du CEA, sont toujours en cours pour déterminer les causes de ce problème. Il a donc été décidé de procéder à un dépôt PVD de la couche de W supérieure sur deux autres plaques témoins à deux températures de procédé différentes, à savoir 200°C et 400°C . A nouveau, lorsque l'empilement ne possède pas de couche de matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, le dépôt du W est conforme aux spécifications attendues, pour les deux températures. Au contraire, lorsque le matériau à changement de phase est intégré dans l'empilement, le dépôt du W n'est plus conforme. Il est constaté qu'à 200°C le W se décolle quasiment intégralement du substrat. Le dépôt effectué à 400°C est moins défectueux puisque cette fois le décollement de W ne se produit qu'en périphérie de plaque, n'affectant donc pas les emplacements prévus pour les puces e-beam. C'est pourquoi, il a été décidé d'utiliser ce procédé de dépôt pour les autres plaques du lots.

4.2.1 Lithographie électronique

La lithographie électronique est utilisée pour obtenir le motif décrit dans la section 4.1.1. Cette technique utilise une résine photosensible qui peut être soit positive, soit négative. La différence entre ces deux types de résine est représentée sur la figure 4.11. Il apparaît donc que dans notre cas, la résine utilisée est de type négatif, la partie de la résine insolée devenant insoluble. A l'issue de cette étape, les puces sont repérées grâce à un microscope optique afin de vérifier la bonne conformité des motifs demandés. La figure 4.12 permet de constater que ceux-ci sont bien présents. Cependant, il peut être remarqué que les plus petits plots ont tendance à « tomber » du fait de leur facteur de forme élevé entre leur hauteur et leur diamètre (4 : 1). En effet, l'épaisseur totale de résine déposée est de 400 nm, valeur maximale accessible à l'aide de l'équipement de lithographie, car la sélectivité de celle-ci par rapport au W n'est pas optimale. Une grande partie du W situé sous la couche de résine est en effet consommée lors de la gravure de cette couche.

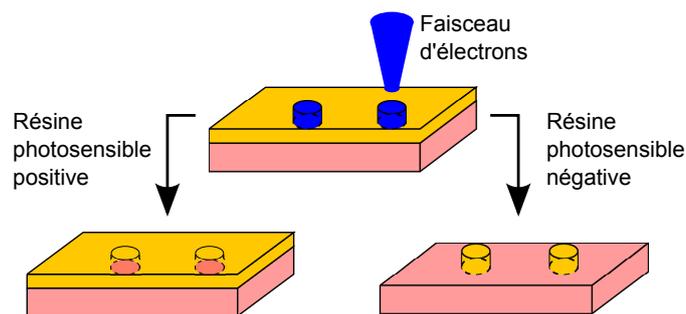
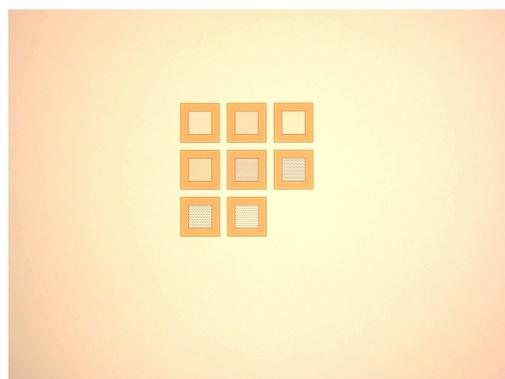
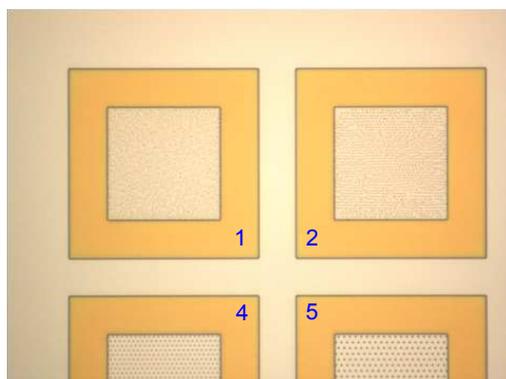


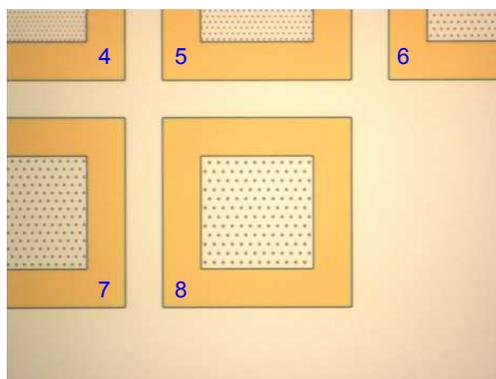
FIGURE 4.11: Différence de comportement entre les deux types de résines utilisables en lithographie électronique.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.12: Acquisitions par microscopie optique des motifs après lithographie électronique (a) Puce e-beam complète, (b) cadres 1, 2, 4 et 5 et (c) cadres 4 à 8.

4.2.2 Etapes de gravure

Deux types de gravure sont utilisés pour la réalisation des points mémoires. La première gravure est une gravure ionique réactive, aussi appelée gravure RIE (*Reactive-Ion Etching*). Cette gravure utilise un plasma qui réagit principalement physiquement avec la surface de la plaque mais également chimiquement afin de bénéficier des avantages des deux techniques. La génération du plasma froid est similaire à celle de la pulvérisation cathodique, c'est-à-dire dans un champ électrique (ou magnétique) sous basse pression (10^{-2} à 10^{-1} Torr). Les ions générés vont bombarder physiquement la surface mais également réagir chimiquement avec celle-ci. C'est pourquoi, cette gravure est aussi appelée gravure chimique sèche (*Chemical Dry Etching*) [23, 24]. Les différents types de gravure possèdent leurs avantages et inconvénients. Concernant la gravure chimique, l'inconvénient principal est lié à son isotropie car la surface est gravée uniformément dans toutes

les directions, conduisant à des profils de gravure semi-sphérique et limitant la gravure lorsque l'échelle est réduite à des dimensions inférieures à 50 nm. La gravure physique, pour sa part, a l'inconvénient majeur de disposer d'un taux de gravure largement inférieur, tout en abîmant davantage la surface gravée et en requérant un procédé plus contraignant. La gravure RIE s'affranchit de plusieurs de ces inconvénients, notamment le caractère isotrope de la gravure. Deux phénomènes principaux expliquent le caractère anisotrope de cette gravure par ions réactifs, à savoir d'une part le dépôt d'une partie des éléments préalablement pulvérisés de la surface sur les parois conduisant à une couche protectrice, et d'autre part l'angle d'attaque des cations qui suivent approximativement les lignes du champ électrique, verticales (entre les deux électrodes), et collisionnent donc la surface perpendiculairement, épargnant les parois.

Le second type de gravure utilisé est la gravure par faisceau ionique (*Ion-beam Etching*). Cette gravure est uniquement de type physique et repose également sur le même principe que la pulvérisation cathodique, la surface à graver remplaçant la cible. Le plasma froid généré sous basse pression (10^{-2} à 1 Torr) contient des ions Ar^+ qui sont accélérés par un champ électrique au niveau de la cathode et viennent bombarder perpendiculairement la surface, pulvérisant les zones non protégées par la résine ou le masque dur. L'isotropie supérieure de cette gravure est son principal avantage. Le fait qu'elle ne réagisse pas chimiquement avec la surface permet de graver des matériaux qui pourraient subir d'importantes transformations. Par contre, généralement lente, cette gravure peut nécessiter des temps relativement élevés pour des matériaux réfractaires.

Il a donc été décidé d'utiliser une gravure RIE pour graver le W, matériau réfractaire, avec pour détection de fin d'attaque le signal caractéristique de la présence de TiN. Une étape de stripping est effectuée, c'est-à-dire une étape visant à éliminer les résidus de résine restant après la gravure. Puis, l'empilement $\text{TiN}/\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5/\text{TiN}$ est gravé par faisceau ionique avec pour masque dur le W qui se grave beaucoup plus lentement. Cette fois la détection de fin d'attaque a lieu lors de l'apparition du signal lié au W de la couche inférieure. Les détections de fin d'attaque sont réalisées par spectroscopie d'émission optique permettant de déterminer les espèces gravées durant la gravure.

Une première plaque témoin a donc été gravée à l'aide d'une gravure RIE. Celle-ci est arrêtée après 95 secondes et le signal de détection de fin d'attaque est faible, dû au fait que la couche d'arrêt de TiN possède une épaisseur réduite (20 nm). Des analyses par microscopie électronique à balayage sont réalisées afin de vérifier le profil de l'empilement après cette première gravure. Celles-ci ont été effectuées en s'intéressant aux motifs les plus grands, c'est-à-dire ceux situés dans le cadre n°8 des puces e-beam. Deux emplacements sur la plaque ont été étudiés, à savoir la puce centrale et une puce du bord. La figure 4.13 présente les vues obtenues grâce à ces analyses.

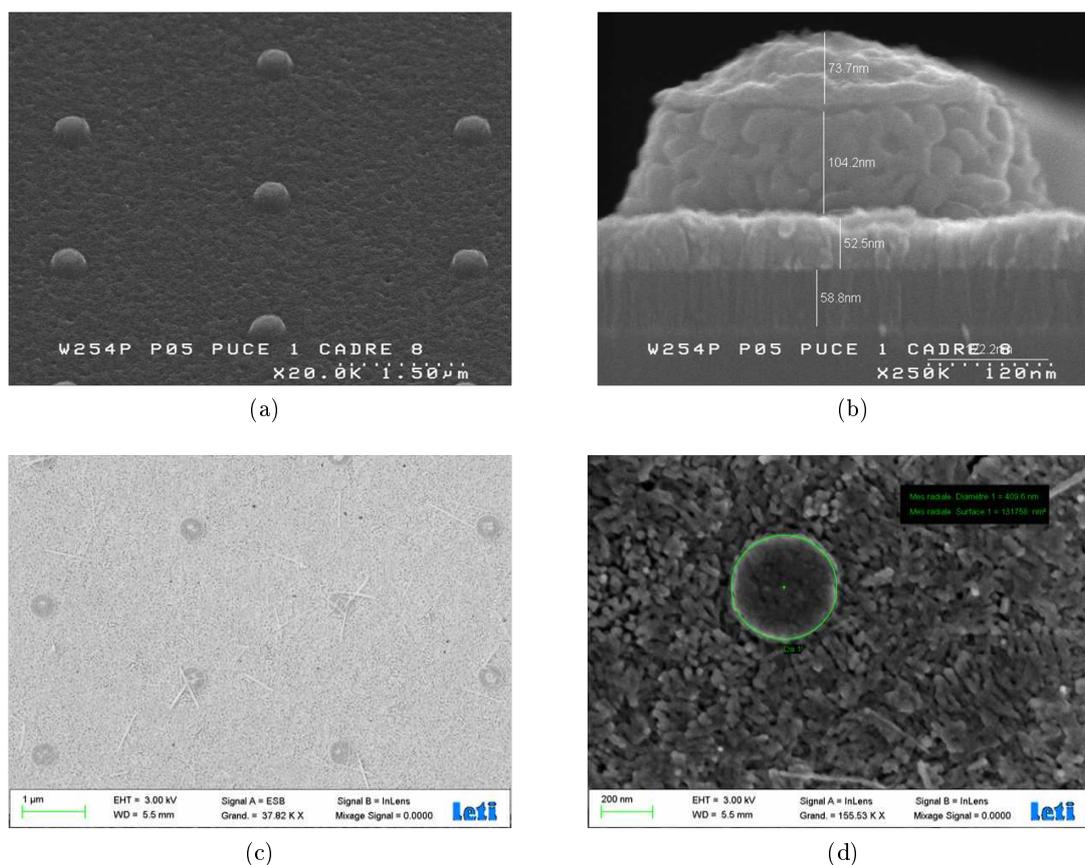


FIGURE 4.13: Différentes vues obtenues par microscopie électronique à balayage après une gravure RIE de 95 secondes. Les vues (a) et (b) proviennent d'un microscope situé en salle propre tandis que les vues (c) et (d) sont issues d'un second microscope. (a) Cadre n°8 de la puce du bord, tiltée à 45°, (b) vue en coupe d'un plot de ce même cadre, (c) vue plane du cadre n°8 de la puce centrale et (d) vue plane d'un plot de ce même cadre.

Il peut être constaté en premier lieu, grâce aux figures 4.13a et 4.13c, que le réseau de plot dessiné par lithographie est bien présent après gravure. De plus, le diamètre de ces plots est conforme à celui attendu puisqu'il est d'environ 410 nm comme il est constaté sur la figure 4.13d. Cependant, il peut être observé que la gravure ne s'est pas déroulée comme elle était initialement prévue. En effet, la figure 4.13b permet de voir que le W présent sous la résine a été largement gravé puisque l'épaisseur restante est seulement d'environ 74 nm, mais qu'également le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ a été gravé intégralement lors de cette étape. Le signal de détection de fin d'attaque ne peut donc pas être attribué à la couche de TiN déposée sur le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Contrairement au comportement attendu à cause de l'anisotropie de la gravure RIE, il est constaté que la couche de W est davantage gravée sur la puce centrale. En effet, l'analyse des électrons rétrodiffusés grâce au détecteur

ESB présente un contraste au centre de chaque plot (figure 4.13c), preuve que du W est encore présent mais en très faible quantité. Il peut être noté la présence inexplicée de filaments au niveau de la puce centrale. Il semblerait que ceux-ci soient constitués de W sans pouvoir l'affirmer avec certitude.

Suite à ces résultats surprenants, il a été décidé de procéder à la gravure du W dans un empilement témoin sans matériau à changement de phase. Celui est présenté sur la figure 4.14. Cet empilement dispose d'une couche supérieure de W de même épaisseur que celle de l'empilement standard ainsi que d'une couche d'arrêt de TiN de 15 nm.

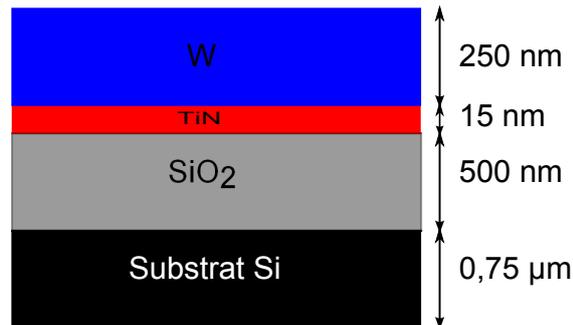


FIGURE 4.14: Empilement témoin réalisé pour étudier la gravure RIE du tungstène.

La même lithographie électronique a été effectuée avant de procéder à la gravure RIE du W. Cette dernière a été stoppée après 100 secondes sans apparition du signal de détection de fin d'attaque. La figure 4.15 présente les clichés obtenus par microscopie optique en champs sombre sur la plaque gravée ainsi que sur une seconde plaque n'ayant subi que la lithographie électronique. La figure 4.16 regroupe les vues obtenues par microscopie électronique à balayage sur la puce e-beam centrale après la gravure RIE.

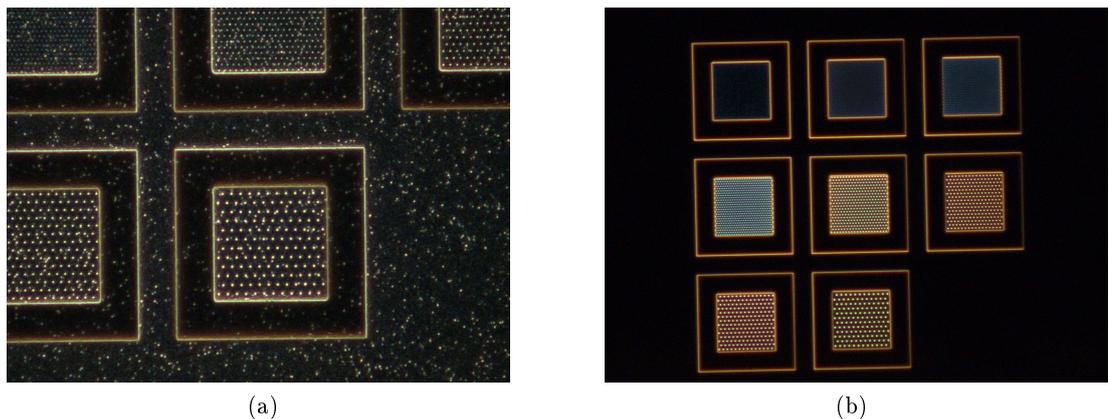


FIGURE 4.15: Acquisitions par microscopie optique de deux plaques témoins. (a) Plaque gravée par gravure RIE, non strippée. (b) Plaque non gravée, non strippée.

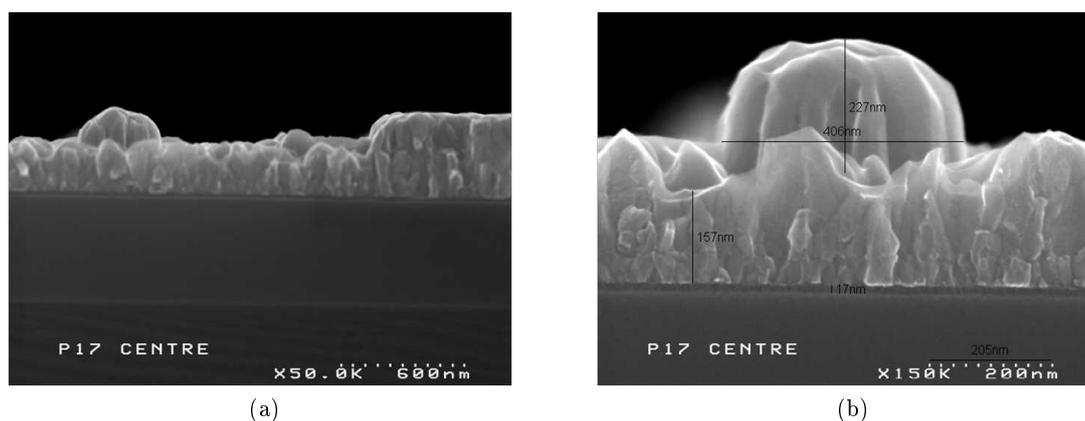


FIGURE 4.16: Différentes vues obtenues par microscopie électronique à balayage après une gravure RIE de 100 secondes sur la plaque témoin sans matériau à changement de phase. (a) Coupe MEB d'un plot et du bord du cadre. (b) Coupe MEB du plot avec un plus fort grossissement.

Il peut être constaté grâce à la figure 4.15 que la gravure de la plaque témoin entraîne l'apparition de particules diffusantes. La gravure RIE du W est donc agressive mais les motifs restent présents et exploitables. En s'intéressant aux différentes coupes MEB, il peut être constaté que cette fois la couche de W est très peu gravée. En effet, bien que le diamètre du plot obtenu soit conforme à la valeur attendu (406 nm), l'épaisseur gravée est très faible puisqu'initialement de 250 nm, elle est encore d'environ 157 nm dans le meilleur des cas. Il est constaté que la résine e-beam est toujours présente en grande quantité car l'épaisseur totale mesurée au niveau du plot est d'environ 384 nm. Il reste donc environ 134 nm de résine sur les 400 nm déposés et 266 nm ont été nécessaires pour graver 93 nm de W. Cependant, aucun filament n'est observé, et l'aspect moucheté observé en microscopie optique est dû à l'irrégularité prononcée de la surface gravée.

Le tungstène déposé sur la plaque témoin sans matériau à changement de phase ne possède donc pas les mêmes propriétés physiques que celui déposé sur l'empilement possédant du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Ce dernier possède une dureté beaucoup plus faible, entraînant une gravure beaucoup plus rapide. Ce phénomène est probablement dû aux difficultés rencontrées lors du dépôt PVD et encore non expliquées.

Une dernière plaque témoin a donc été réalisée en se basant cette fois sur l'empilement contenant le matériau à changement de phase. Le temps de gravure RIE a été réduit à 84 secondes, correspondant au tout début du signal de détection de fin d'attaque. Les vues MEB obtenues après cette gravure sont présentées sur la figure 4.17.

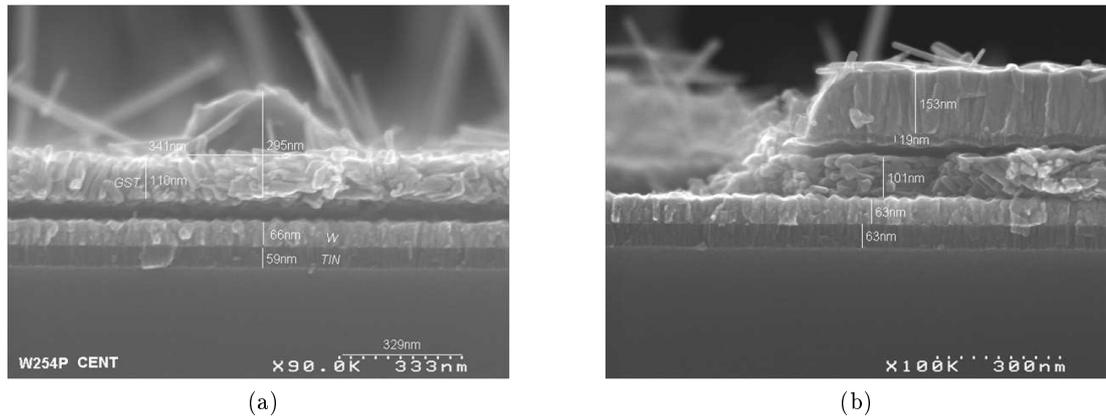


FIGURE 4.17: Différentes vues obtenues par microscopie électronique à balayage après une gravure RIE de 84 secondes.

Il peut être noté plusieurs décollements entre les couches mais ceux-ci sont uniquement liés à l'opération de clivage de la plaque. En appliquant un temps de gravure plus court, il est constaté deux changements majeurs. Premièrement, la couche de matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ n'est pas gravée, et deuxièmement la couche de W supérieure est mieux préservée. En effet, celle-ci a une épaisseur d'environ 153 nm au niveau du cadre (figure 4.17b) et d'environ 185 nm au niveau du plot (figure 4.17a). Ces nouvelles épaisseurs permettent d'aborder les étapes suivantes de passivation et de polissage mécano-chimique avec une plus grande marge d'erreur. Encore une fois la présence de filaments est observée, probablement dû à la gravure du W possédant une structure différente lorsqu'il est déposé sur le matériau à changement de phase.

Finalement, il a été décidé de procéder à deux gravures différentes sur les plaques suivantes, à savoir une première option combinant une gravure RIE de 70 secondes suivie d'une gravure IBE, et une seconde option basée sur une unique gravure IBE de l'ensemble des couches à graver. Cette seconde option est beaucoup plus longue puisque par définition la gravure IBE est lente, particulièrement pour les matériaux réfractaires comme le tungstène.

La figure 4.18 présente les suivis par microanalyse ionique (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) pour les deux différentes gravures. Il peut être constaté que la gravure IBE de l'empilement $\text{TiN}/\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5/\text{TiN}$ s'effectue en environ 15 minutes, sachant que la gravure RIE du W préalablement effectuée est de 70 secondes. Dans le cas de la gravure IBE seule, il faut 43 minutes pour graver la totalité de la couche de W puis 11 minutes pour l'empilement $\text{TiN}/\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5/\text{TiN}$.

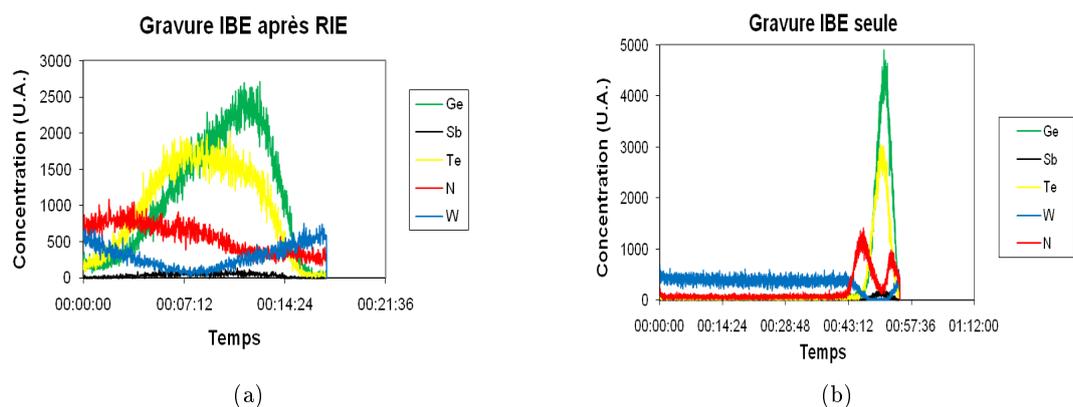


FIGURE 4.18: Evolutions des concentrations des éléments suivies par microanalyse ionique pour (a) la gravure IBE suite à la gravure RIE et (b) la gravure IBE de l'ensemble des couches à graver.

Après gravures RIE et IBE, les puces e-beam ont été à nouveau observées par microscopie optique afin de vérifier la présence des motifs et leur altération. Ces acquisitions sont présentées sur la figure 4.19.

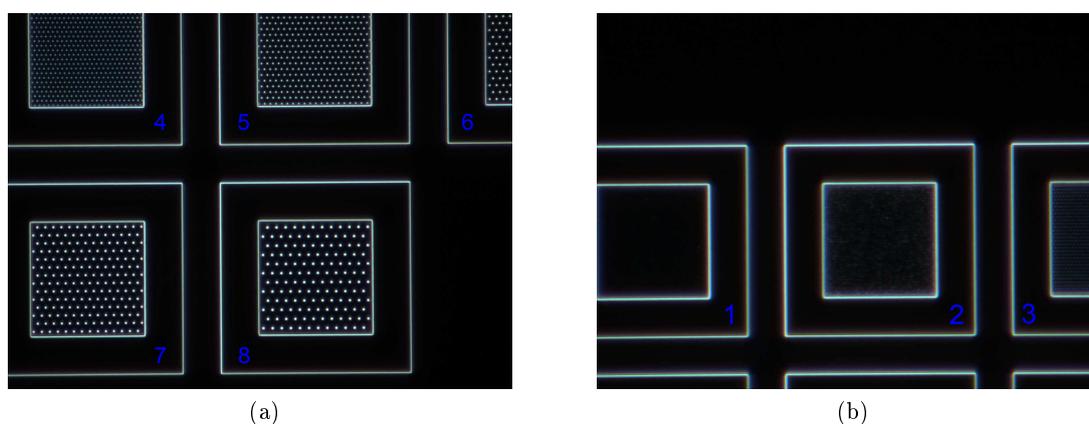


FIGURE 4.19: Acquisitions obtenues sur la plaque ayant subi l'enchaînement des deux gravures (RIE puis IBE). (a) cadres 4 à 8 de la puce centrale et (b) cadres 1 à 3 de la puce centrale.

Il peut être constaté que les motifs sont présents même si les plots de plus petites dimensions résistent moins bien à la gravure du fait de leur facteur de forme important.

4.2.3 Encapsulation et polissage mécano-chimique

Pour achever la fabrication de l'empilement confiné, il faut ajouter une couche isolante entre les plots. Pour cela, 400 nm de dioxyde de silicium SiO_2 sont déposés à l'issue des étapes de gravure. La conformité en épaisseur déposée est contrôlée par ellipsométrie. Ce type d'analyse permet également de déterminer l'épaisseur abrasée par polissage mécano-chimique.

La figure 4.20 présente les profils des cadres et plots étudiés par microscopie à force atomique à l'issue des étapes de gravure RIE et IBE ainsi que IBE seule tandis que la figure 4.21 permet de s'assurer que le dépôt d'oxyde n'affecte pas les motifs.

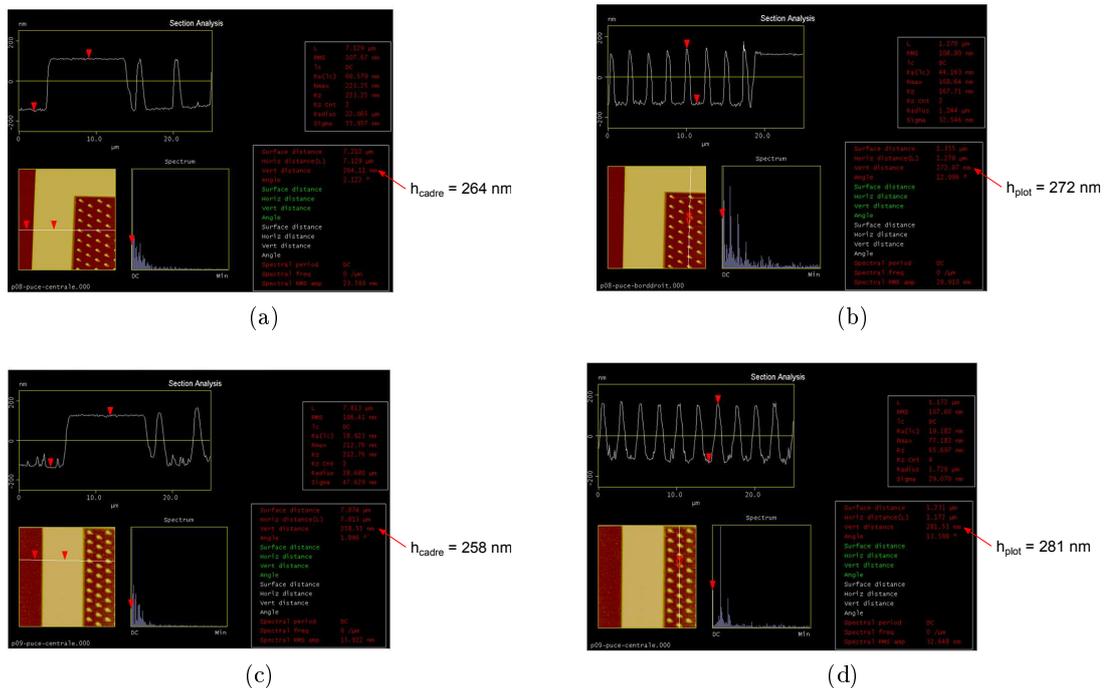


FIGURE 4.20: Analyse par microscopie à force atomique pour (a) et (b) le cadre et les plots d'une puce e-beam de la plaque gravée par RIE puis IBE, et (c) et (d) le cadre et les plots d'une puce e-beam de la plaque gravée uniquement par IBE.

Les analyses par AFM avant dépôt d'oxyde permettent de constater que les hauteurs des plots sont du même ordre de grandeur entre la plaque gravée par RIE puis IBE et celle gravée uniquement par IBE. De plus, celles-ci sont supérieures à celles qui étaient obtenus durant les gravures sur les plaques témoins, confirmant donc que la couche de W supérieure est mieux préservée. Les analyses effectuées à l'aide du palpeur mécano-chimique

permettent de confirmer que les motifs sont toujours présents après le dépôt d'oxyde et que les plots possèdent des hauteurs similaires à celles des cadres, voir supérieures, ce qui est un avantage pour l'étape de polissage mécano-chimique car la planarisation sera plus aisée.

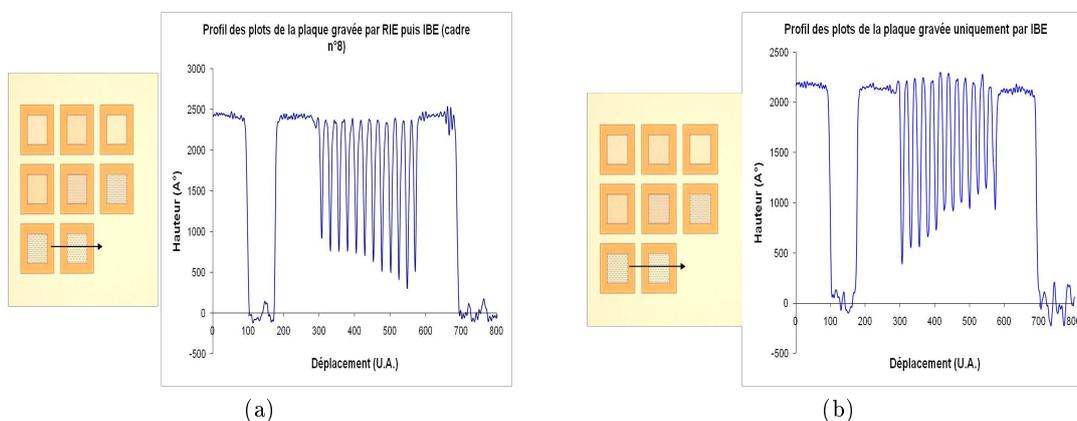


FIGURE 4.21: Mesure de l'épaisseur suite au dépôt d'oxyde grâce à un palpeur mécanique. (a) Plaque gravée par RIE puis IBE et (b) plaque gravée uniquement par IBE.

Un premier polissage mécano-chimique (*Chemical-Mechanical Polishing/Planarization, CMP*) est effectuée de manière à planariser l'ensemble de la plaque. Pour cela, 50 nm de l'oxyde SiO_2 sont abrasés. La figure 4.22 représente cette étape et les épaisseurs restantes d'oxyde mesurées par ellipsométrie sont tracées sur la figure 4.23.

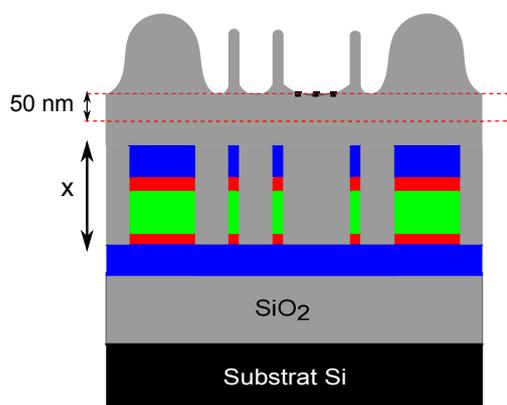


FIGURE 4.22: Polissage mécano-chimique préliminaire de 50 nm de manière à planariser l'ensemble de la plaque.

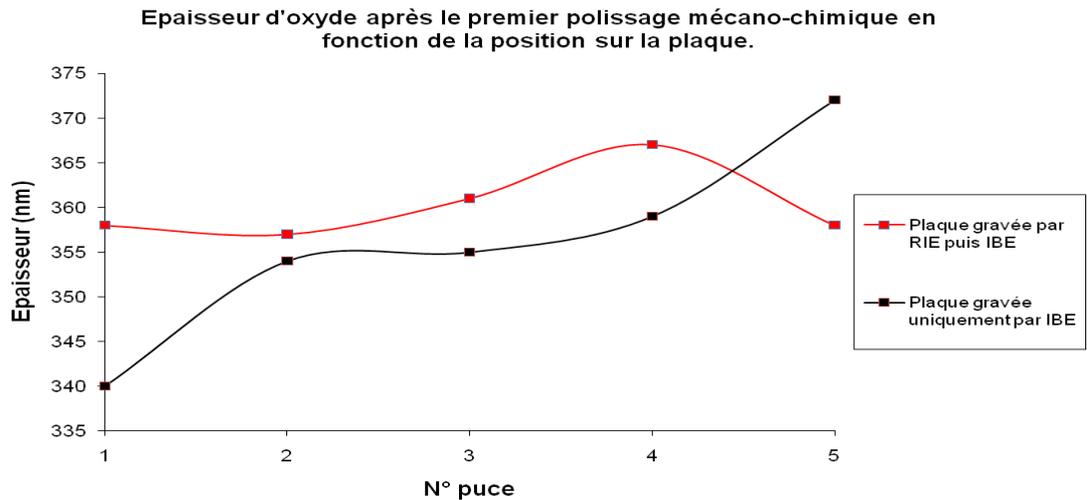


FIGURE 4.23: Epaisseurs d'oxydes mesurées par ellipsométrie après le premier polissage mécano-chimique.

Afin de déterminer les épaisseurs restantes à enlever pour les deux différentes plaques, il est décidé de ne pas s'intéresser aux puces situées au bord. Grâce aux analyses par microscopie à force atomique, les hauteurs des plots pour les deux plaques sont connues, à savoir 272 nm pour la plaque gravée par RIE puis IBE et 281 nm pour la plaque gravée uniquement par IBE. Connaissant les épaisseurs restantes après le premier polissage mécano-chimique, une simple soustraction donne les valeurs d'épaisseurs d'oxyde à abraser lors du second polissage.

Il apparaît donc qu'il faut abraser au moins 95 nm d'oxyde sur la première plaque et au moins 80 nm sur la seconde. Pour cela, plusieurs plaques témoins ayant subi le même polissage préliminaire sont abrasées pendant 30 secondes en utilisant différents temps d'enlèvement puis les épaisseurs d'oxydes sont mesurées par ellipsométrie. Il est constaté que les plaques témoins possèdent des comportements proches des valeurs théoriques puisque pour une vitesse d'enlèvement de $250 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ appliquée pendant 30 secondes, l'épaisseur moyenne d'oxyde abrasée est de 125,3 nm et pour une vitesse d'enlèvement de $180 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ appliquée pendant 30 secondes, l'épaisseur moyenne d'oxyde abrasée est de 82,4 nm. Il est donc nécessaire de polir durant 35 secondes la première plaque pour abraser 95 nm d'oxyde et pendant 29 secondes la seconde plaque pour abraser 80 nm d'oxyde. La figure 4.24 résume les épaisseurs d'oxydes mesurées à l'issue du second polissage mécano-chimique.

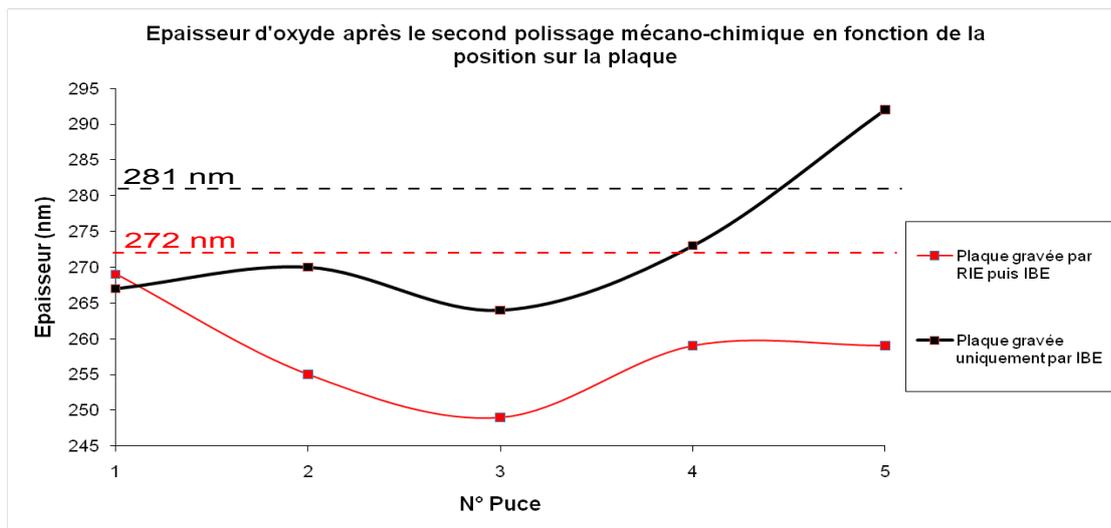


FIGURE 4.24: Epaisseurs d'oxydes mesurées par ellipsométrie après le second polissage mécano-chimique.

Il apparaît donc que les épaisseurs d'oxydes finales mesurées sont inférieures aux hauteurs des plots déterminées par microscopie à force atomique excepté pour la puce n°5 de la plaque gravée uniquement par IBE sur laquelle le contact électrique ne pourra pas se faire.

4.3 Etude par microscopie à force atomique en mode électrique

Les deux plaques ayant subi toutes les étapes du procédé de fabrication ont été testées par microscopie à force atomique en mode électrique. Un convertisseur courant / tension permet d'effectuer des cartographies de transmission du courant en parallèle des cartographies de topographie. Un générateur permet, quant à lui, de créer des impulsions de durées et tensions paramétrables de manière à cristalliser et amorphiser le matériau à changement de phase. Ces deux appareillages sont reliés à des cartes multifonctionnelles asservies à l'ordinateur et au contrôleur du microscope à force atomique (AFM). Le lecteur pourra se référer au chapitre 2 (cf. p.76) pour davantage de détails sur le fonctionnement de l'AFM.

Pour effectuer des cartographies topographiques et électriques, le logiciel fourni avec l'AFM permet de choisir une tension continue à appliquer. Pour notre étude cette tension est égale à 500 mV. Celle-ci est transmise par le biais d'une carte multifonctionnelle à l'échantillon. La pointe du microscope à force atomique de type conductrice (diamant), reliée au convertisseur tension / courant, permet d'acquérir le courant transmis au travers de l'échantillon.

4.3.1 Cartographies topographiques et électriques

La plaque gravée uniquement par IBE a donc été scannée à l'aide du microscope à force atomique. Les acquisitions obtenues sont présentées sur la figure 4.25.

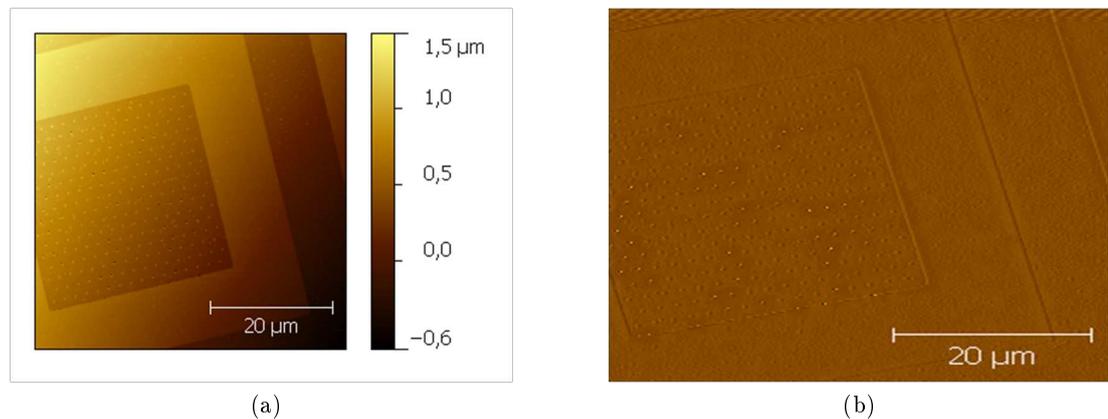


FIGURE 4.25: Acquisitions par microscopie à force atomique du cadre n°8 de la puce centrale de la plaque gravée uniquement par IBE. (a) Acquisition en mode contact. (b) Acquisition en mode électrique.

La figure 4.25a permet de constater qu'à l'issue des étapes de fabrication, le cadre dessiné autour des plots est aisément repérable à l'aide du microscope à force atomique. De manière analogue, le réseau de plots situé dans le cadre n°8 de la puce e-beam centrale est clairement identifiable. La figure 4.25b, présentant la conductivité électrique en fonction de la surface scannée, montre distinctement que le réseau de plots réagit au courant électrique. Le contact entre la pointe du microscope à force atomique et la couche de W supérieure est donc effectif.

La plaque gravée par RIE puis IBE a également été étudiée et les acquisitions sont présentées sur la figure 4.26.

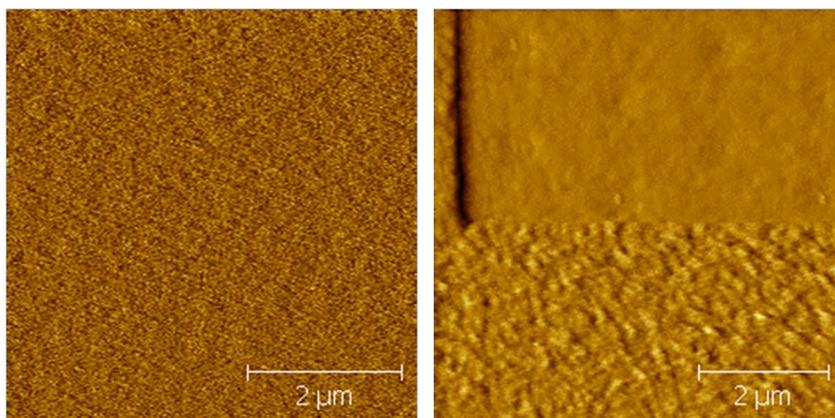


FIGURE 4.26: Acquisitions par microscopie à force atomique du cadre n°4 (à gauche) de la puce centrale de la plaque gravée par RIE puis IBE et du cadre n°8 (à droite) de cette même puce.

Il apparaît que malgré l'étude ellipsométrique réalisée pour déterminer l'épaisseur d'oxyde à abraser par polissage mécano-chimique, cette plaque n'est pas exploitable pour l'étude par microscopie à force atomique. En effet, seuls quelques plots sont observés près du bord du cadre n°8, mais ceux-ci ne présentent pas un comportement conducteur. Il s'est révélé impossible de leur appliquer des impulsions électriques capables de générer une réponse exploitable. C'est pourquoi, il a été décidé de concentrer l'étude sur la plaque gravée uniquement par usinage ionique.

Les différents cadres de chaque puce ont donc été analysés. Il est constaté que les acquisitions obtenues sont similaires, excepté pour la puce n°5 qui ne présente pas de conduction, en accord avec les épaisseurs d'oxyde relevées après les deux polissages mécano-chimiques (figure 4.24). Les acquisitions concernant les cadres n°2, 4, 6 et 8 de la puce centrale sont présentées sur la figure 4.27.

Il apparaît clairement que la densité des plots augmente et que leurs diamètres diminuent en fonction du cadre scannée. Il peut être remarqué que pour le cadre n°2, aucun plot

apparent n'est observé, preuve que les quelques plots ayant résisté aux étapes de gravure ont été entièrement arrachés lors des étapes d'encapsulation et polissage. Concernant les autres cadres, présentant des plots avec des facteurs de forme moins agressifs, la conduction du courant est constatée.

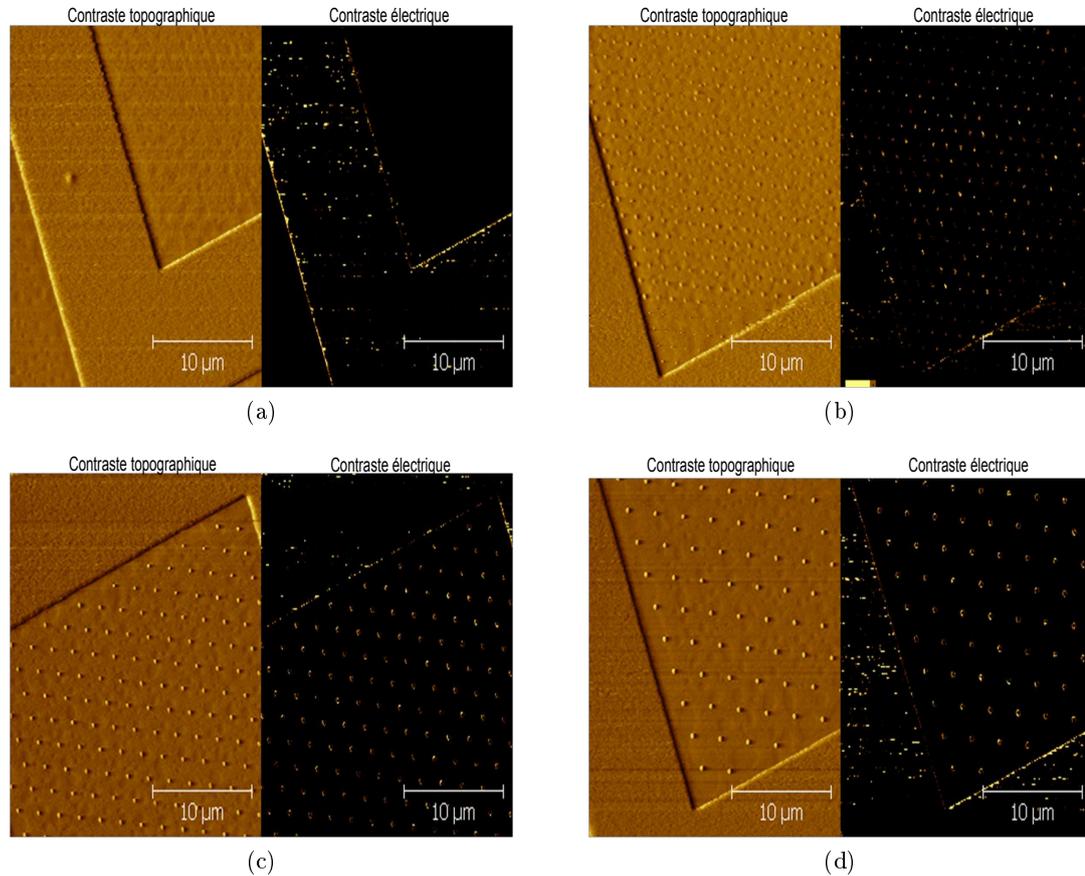


FIGURE 4.27: Acquisitions par microscopie à force atomique (a) du cadre n°2, (b) du cadre n°4, (c) du cadre n°6 et (d) du cadre n°8.

Afin de déterminer les diamètres des points obtenus à l'issue des étapes de fabrication, des acquisitions plus précises, présentées sur la figure 4.28, sont effectuées.

D'après ces acquisitions, il peut être constaté que les diamètres des plots mesurés sont différents des valeurs attendues, exceptés pour les quelques plots situés près des bords des cadres n°2 et 3. A partir du cadre n°4, les plots possèdent des diamètres largement plus élevés que ceux obtenus après lithographie e-beam. Cette différence est attribuée aux étapes de gravure qui ne s'effectuent pas totalement de manière anisotrope. Les flancs des plots ne sont alors pas gravés perpendiculairement à la surface et cet effet est exacerbé lors de la gravure des plus gros motifs.

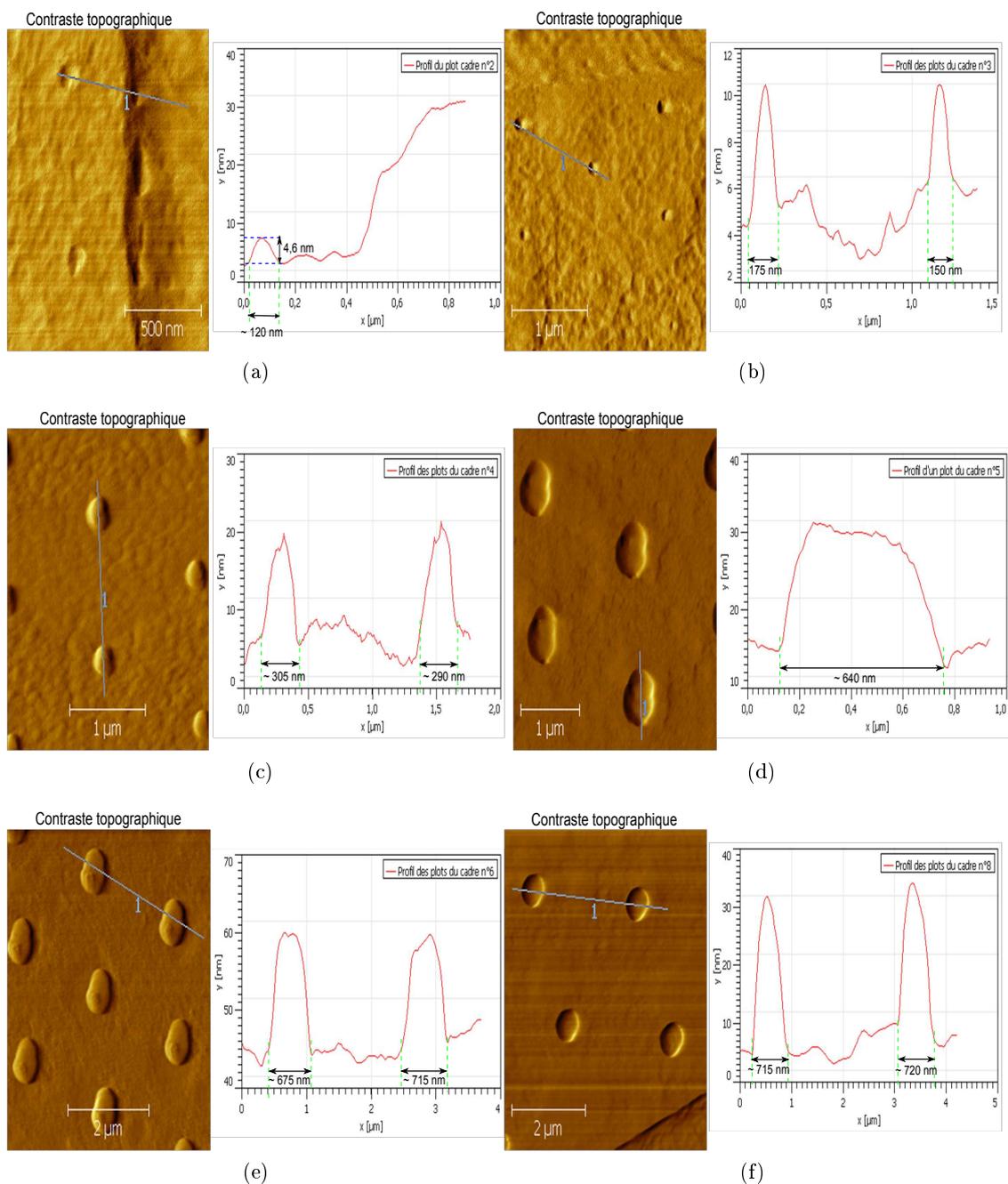


FIGURE 4.28: Acquisitions par microscopie à force atomique des plots situés dans les cadres (a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5, (e) 6, (f) 8.

4.3.2 Caractéristiques courant - tension

L'étape suivante de l'étude a consisté à déterminer les caractéristiques courant – tension du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en fonction des diamètres des plots. Pour cela, une rampe de tension est appliquée pour une durée donnée grâce au logiciel LABVIEW et la carte multifonctionnelle. Le courant transmis au travers du plot et de la pointe est obtenu à l'aide du convertisseur courant / tension.

Les courbes caractéristiques $I(V)$, présentées sur la figure 4.29 ont donc été obtenues en appliquant une rampe de tension de signal triangulaire, de 0 V à 4 V, et d'une durée de 0,4 ms, minimum accessible avec la carte multifonctionnelle.

Il peut être constaté, de manière générale, que les caractéristiques courant - tension sont typiques du comportement d'un matériau à changement de phase, initialement à l'état amorphe, puisqu'elles présentent toutes une tension seuil de basculement V_{th} (*threshold voltage*). Il apparaît donc que l'étape de recuit, réalisée lors de la fabrication de l'empilement et effectuée sous vide pendant quinze minutes à 200°C, n'est pas suffisante pour cristalliser intégralement le volume de matériau à changement de phase. Cette constatation est en accord avec les résultats observés sur le matériau GeTe lors des expériences menées à l'ESRF, puisqu'elles mettaient en lumière le fait qu'il faille environ 9h à 150°C pour cristalliser complètement le matériau. Il peut donc être supposé que le même phénomène se produit au sein du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, qui, recuit pendant un temps relativement court à une température supérieure à sa température de cristallisation, cristallise seulement partiellement. Il peut être constaté que la valeur de la tension seuil diminue en fonction du plot analysé.

Le mécanisme de basculement à la tension seuil (*threshold switching*) a été étudié depuis de nombreuses années [25] et est toujours sujet aujourd'hui à de nombreuses controverses. En effet, il apparaît que ce basculement est de nature électronique mais que l'origine de son amorçage, thermique ou électronique, n'est pas encore clairement identifiée.

Cependant un modèle, développé par Ielmini et al. [26], semble correspondre au phénomène observé dans les semi-conducteurs amorphes et celui-ci est basé sur la compétition entre l'ionisation par impact et la recombinaison des porteurs au sein de la bande interdite du matériau. En effet, les matériaux chalcogènes à l'état amorphe sont caractérisés par une grande concentration d'états localisés (ou pièges) pour les électrons et les trous au sein de la bande interdite, due à leur structure désordonnée à longue distance. Ces pièges à porteurs, provenant des défauts de coordinance des atomes de tellures (dans le cas du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$), possèdent un rôle prépondérant dans le mécanisme de basculement car ils provoquent la recombinaison des porteurs. Lorsque les tensions appliquées sont très faibles, l'ionisation par impact est négligeable et est compensée par la recombinaison via les pièges. Lorsque la tension augmente, l'ionisation par impact se produit et les pièges à porteurs se remplissent progressivement. Lorsque le champ électrique atteint sa valeur critique E_{th} , associée à la tension critique V_{th} , les pièges sont intégralement remplis, l'ionisation par impact prenant donc l'ascendant sur la recombinaison des

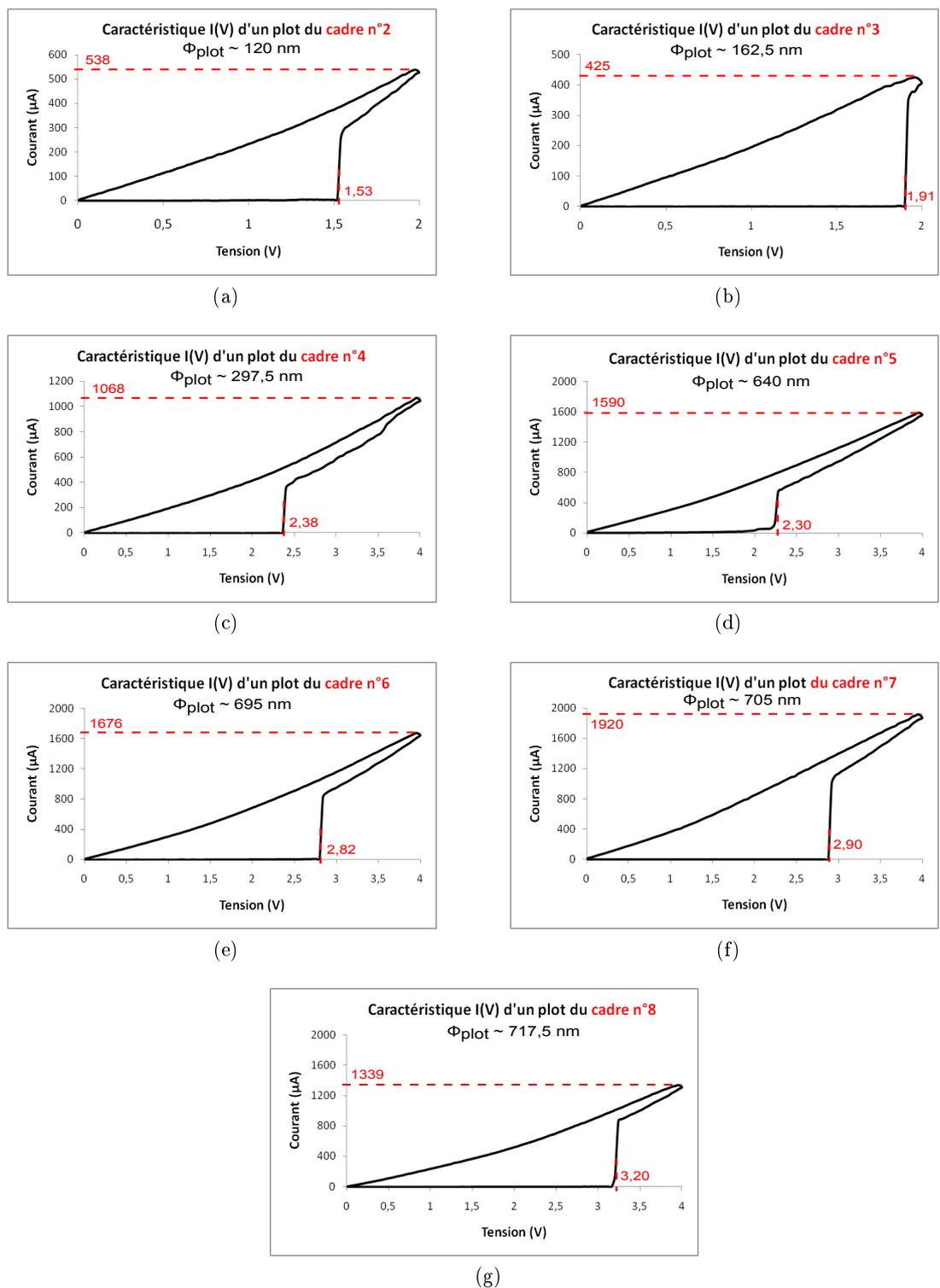


FIGURE 4.29: Caractéristiques I(V) de différents plots situés dans les différents cadres d'une puce e-beam.

porteurs. Le modèle suggère que le basculement à la tension seuil est en fait un processus d'ionisation par impact assisté thermiquement.

La valeur de la tension seuil est un paramètre important pour une mémoire PCRAM, puisqu'elle détermine la frontière entre les tensions / courants de lecture et d'écriture qui vont être employés. L'influence de l'épaisseur, de la température ou du diamètre sur l'évolution de la tension seuil a été étudiée par plusieurs auteurs [22, 27, 28, 29, 30, 31, 32]. Il apparaît, dans tous les cas, que la valeur de cette tension seuil augmente avec l'épaisseur et diminue lorsque la température s'élève, en accord avec le modèle développé par Ielmini et al. De plus, dans le cas du dispositif développé par Krebs et al. [32], la réduction de la valeur de la tension seuil avec la longueur du « pont » a également été démontrée. Cependant, il ressort également de ces études que la valeur de la tension seuil est constante en fonction du diamètre d'un point mémoire. Ceci est dû au fait que chaque matériau à changement de phase possède un unique champ électrique de basculement E_{th} [32, 33] et que la densité de courant est constante en fonction du diamètre du plot.

Il peut donc être déduit que l'évolution de la tension seuil en fonction du diamètre du plot, constatée sur la figure 4.29, est provoquée par l'évolution de la température générée au sein du matériau à changement de phase puisque l'épaisseur de ce dernier est constante. Cette constatation appuie donc le fait que le confinement thermique est meilleur lorsque le diamètre du plot diminue, suggérant donc que les courants d'amorphisation nécessaires seront également réduits. L'évolution de la tension seuil en fonction de la température est un paramètre très important à prendre en compte dans le cadre d'une application dans les mémoires embarquées à hautes températures. En effet, les tensions d'adressage à appliquer pour provoquer la cristallisation seront plus faibles et la gamme de tension utilisée pour l'étape de lecture sera réduite.

La même rampe de tension a été appliquée plusieurs fois de suite sur un même plot mémoire afin d'étudier l'évolution des caractéristiques courant – tension. La figure 4.30 présente cette évolution pour différents points mémoires.

Il peut être constaté que dans tous les cas, la valeur de la tension seuil diminue avec le nombre d'applications de la rampe de tension. Ce phénomène peut être interprété en se basant sur l'hypothèse de la création de filaments d'amorphe conducteur couramment admise [25, 34, 35], ces filaments constituant vraisemblablement les germes de la cristallisation. En effet, il peut être supposé que de multiples filaments se forment au sein du matériau amorphe et grandissent avec le remplissage des pièges à porteurs en fonction de la tension appliquée, avec cependant des vitesses de croissance différentes. Ainsi, lorsque le premier filament s'est formé entièrement d'une électrode à l'autre, le courant passe majoritairement dans celui-ci et la première tension seuil est observée [25, 34]. Lorsqu'une nouvelle rampe de tension est appliquée, les filaments sont déjà bien formés et nécessitent donc des tensions plus faibles pour croître entre les deux électrodes. Après plusieurs applications de la rampe de tension, l'ensemble du matériau a cristallisé par effet Joule grâce aux différents filaments amorphes conducteurs qui se sont formés.

4.3 Etude par microscopie à force atomique en mode électrique

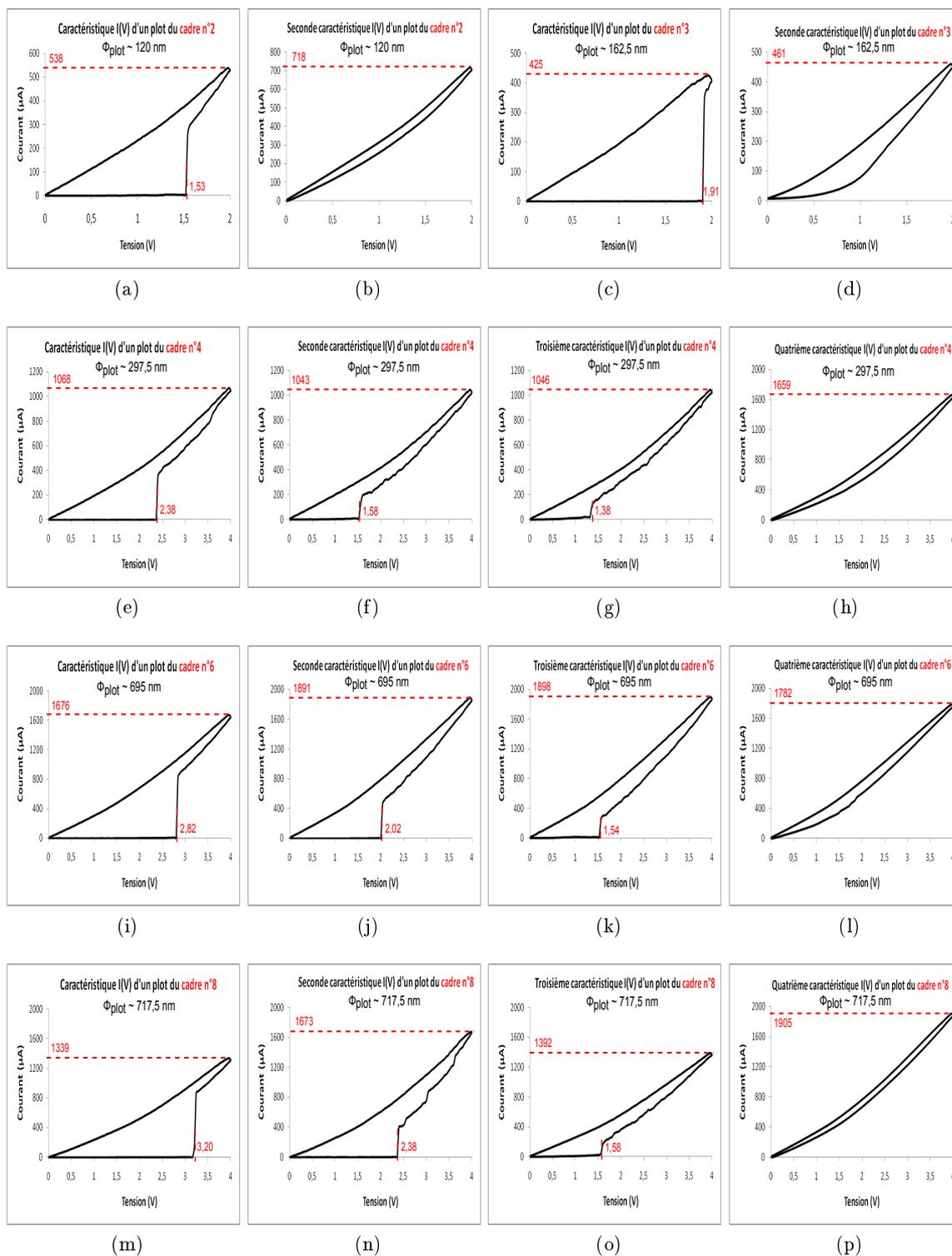


FIGURE 4.30: Evolution des caractéristiques courant - tension en fonction du nombre d'applications de la rampe de tension.

De plus, ce comportement semble être en accord avec le fait que le matériau standard $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ soit un matériau dont la cristallisation est dominée par la nucléation. En effet, dans l'hypothèse de la formation d'un unique filament amorphe conducteur, il est peu probable que l'effet Joule provoqué par l'augmentation du courant transmis puisse générer des nucléi uniformément dans la matrice amorphe puisque la transition de phase, qui est de nature thermique, s'effectue depuis le filament amorphe conducteur vers le cristal.

Par ailleurs, il peut être noté que les valeurs de courant obtenues sont relativement élevées puisque le plot situé dans le cadre n°8, par exemple, présente un courant d'environ 1,9 mA pour une tension de 4V.

4.3.3 Amorphisation de la phase cristallisée

La dernière étape de cette analyse par microscopie à force atomique en mode électrique a consisté à déterminer les courants nécessaires pour amorphiser la phase cristalline réduite à différentes tailles. En effet, le courant d'effacement est un des points bloquants de la technologie des mémoires PCRAM du fait de sa valeur élevée, nécessitant donc l'emploi de transistors ou de diodes de hautes qualités et relativement volumineux afin d'adresser les puissances élevées requises et limitant ainsi la densité d'intégration.

Pour cette étude, un générateur d'impulsions a été utilisé pour délivrer les impulsions électriques nécessaires à la transition de phase. Le schéma électrique correspondant à la méthode mise en œuvre est représenté sur la figure 4.31.

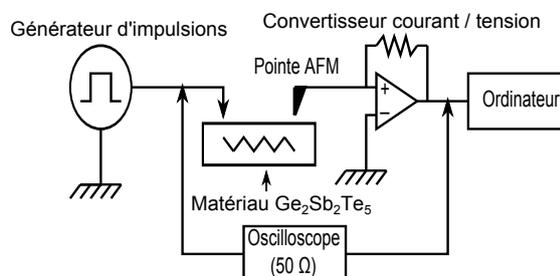
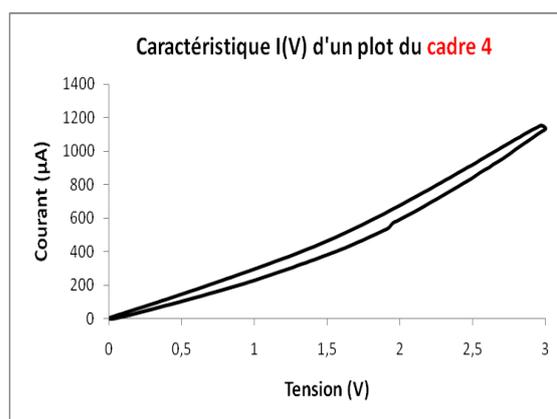
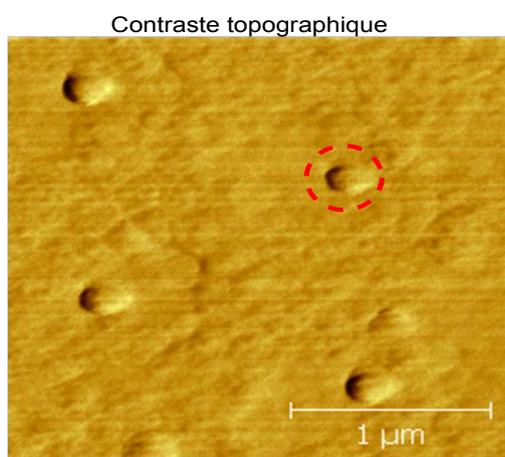


FIGURE 4.31: Schéma électrique de la méthode de mesure employée pour déterminer les impulsions électriques nécessaires à l'amorphisation.

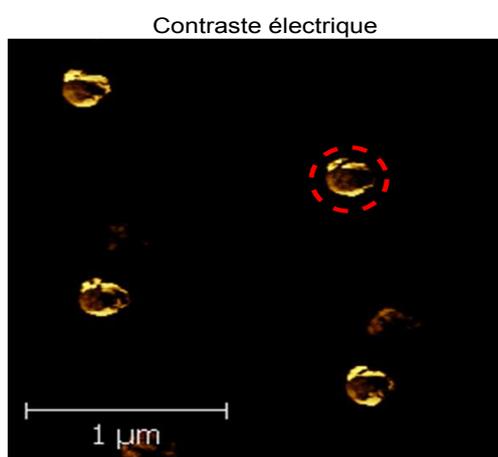
L'étude s'est focalisée sur les plots de plus petites dimensions, c'est-à-dire ceux situés dans les cadres n°2, 3 et 4. La figure 4.32 présente la caractéristique courant-tension d'un plot situé dans le cadre n°4, obtenue après plusieurs applications de la rampe de tension afin de disposer d'un plot complètement cristallin, ainsi que les acquisitions AFM correspondantes.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.32: (a) Caractéristique courant-tension d'un plot du cadre n°4 ayant subi plusieurs rampes de tension. (b) et (c) Acquisitions AFM des plots du cadre n°4 avant l'application des impulsions d'amorphisation.

Différentes impulsions ont ensuite été appliquées sur le plot mis en évidence par le cercle rouge sur la figure 4.32, de manière à déterminer le courant d'amorphisation nécessaire. Les réponses en courant obtenues en fonction des pulses appliqués sont présentées sur la figure 4.33.

Il apparaît que les impulsions appliquées ne permettent pas d'amorphiser le matériau à changement de phase malgré des courants obtenus très élevés, atteignant environ 4,6 mA pour le pulse de 3 μ s, car aucune diminution du courant transmis n'est constatée après l'application de l'impulsion d'amorphisation. Concernant l'impulsion de plus longue durée (3 μ s), seule une légère baisse de courant est observée. Ces impulsions extrêmes ont été appliquées car aucune modification n'est observée pour des impulsions courtes, de l'ordre

de 10 à 100 ns, et de tension largement supérieure à la tension seuil (de 4 V à 8 V), qui devrait en théorie permettre l'amorphisation. L'impulsion appliquée sur la figure 4.33a, d'une durée de 100 ns et d'une tension d'environ 7,5 V permet d'obtenir un courant de 444 μA , qui reste inférieur à celui obtenu sur la caractéristique courant-tension réalisée au préalable (figure 4.32a).

Il semble donc que l'empilement dans lequel est encapsulé le matériau à changement de phase possède un puits thermique trop faible et n'évacue pas la chaleur assez rapidement, même si la température de fusion est atteinte et que la phase liquide est obtenue, conduisant donc à la recristallisation (voie 2 sur la figure 1.13) et empêchant ainsi la formation de la phase amorphe (voie 1, figure 1.13)¹. Les acquisitions réalisées par microscopie à force atomique après l'application de ces impulsions et présentées sur la figure 4.34 montrent que les forts courants transmis ont détruit le plot concerné par l'analyse.

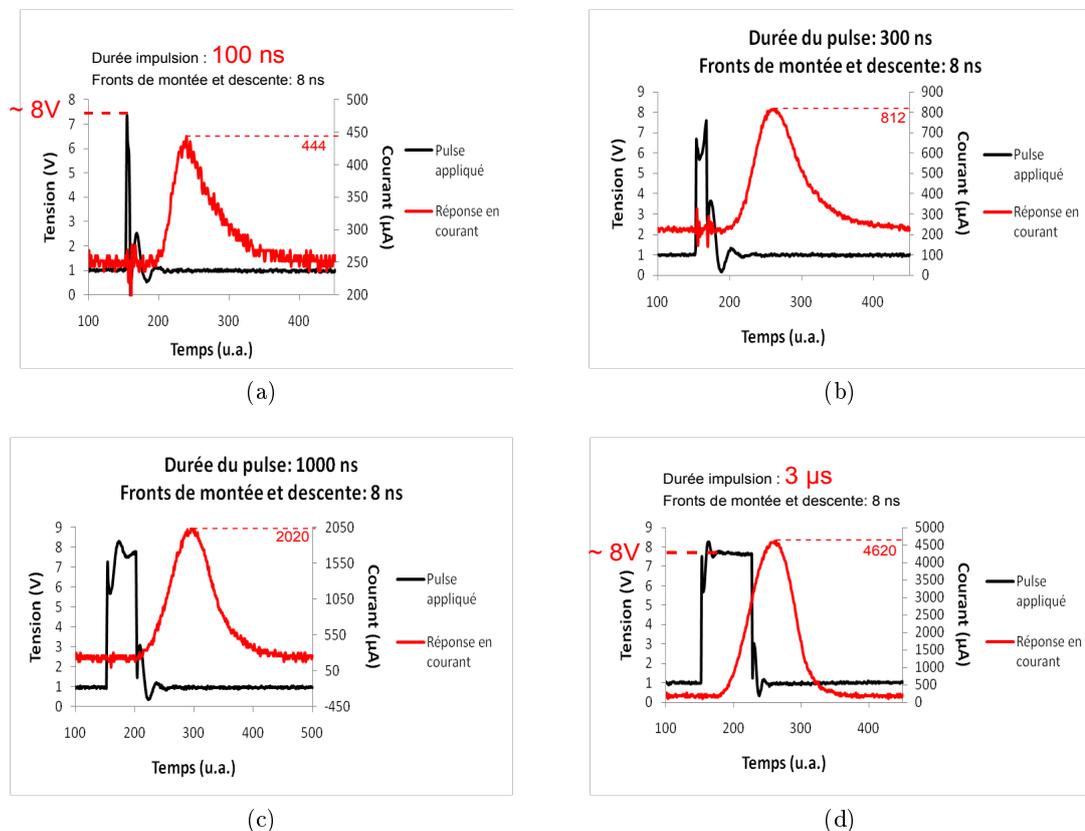


FIGURE 4.33: Evolution du courant traversant le plot du cadre n°4 en fonction de la durée de l'impulsion appliquée (de (a) à (d)).

1. Un second paramètre peut être responsable de la non-amorphisation du matériau. Il s'agit de l'électronique de commande de l'AFM qui peut ne pas être suffisamment adaptée pour les vitesses de tresses requises.

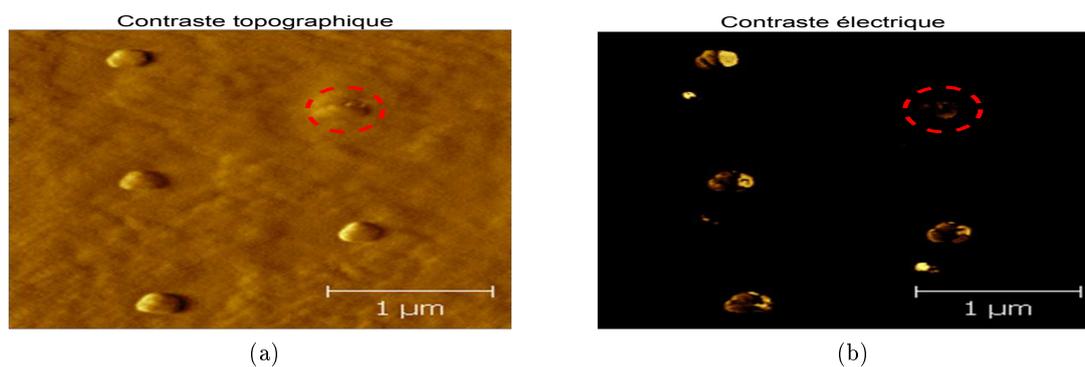
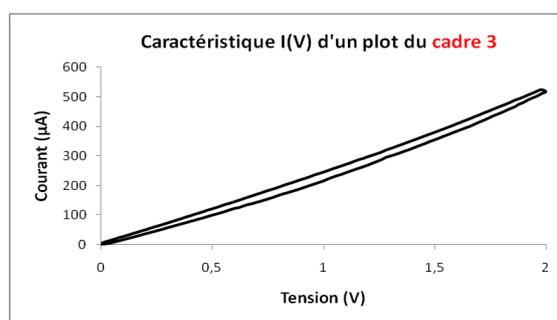
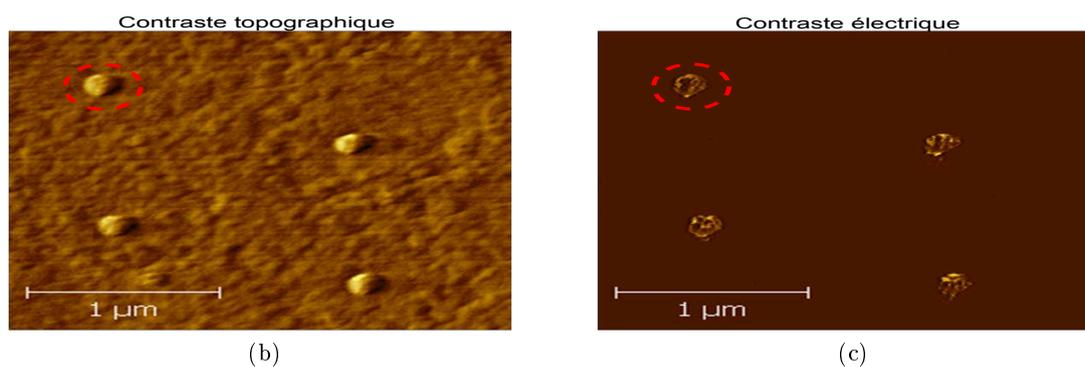


FIGURE 4.34: Acquisitions AFM obtenues sur le plot du cadre n°4 après l'application des différentes impulsions présentées sur la figure 4.33.

Les mêmes analyses ont été réalisées sur des plots des cadres n°3 et n°2. Les acquisitions AFM avant l'application des impulsions ainsi que les caractéristiques courant – tension sont présentées sur les figures 4.35 et 4.36.



(a)



(b)

(c)

FIGURE 4.35: (a) Caractéristique courant-tension d'un plot du cadre n°3 ayant subi plusieurs rampes de tension. (b) et (c) Acquisitions AFM des plots du cadre n°3 avant l'application des impulsions d'amorphisation.

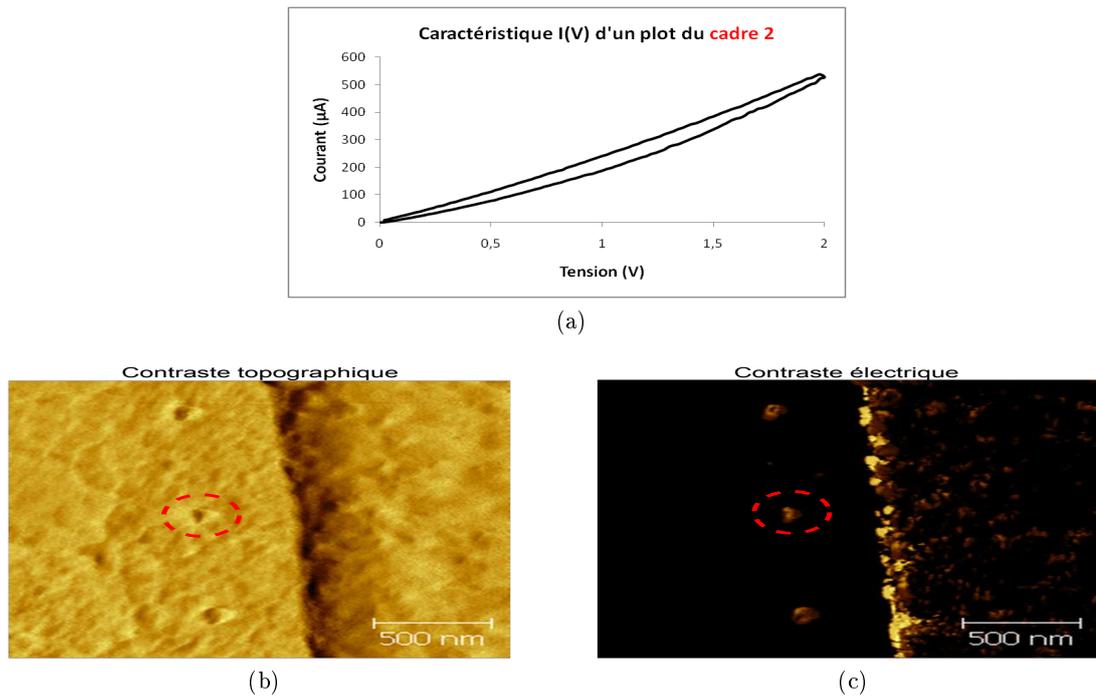


FIGURE 4.36: (a) Caractéristique courant-tension d'un plot du cadre n°2 ayant subi plusieurs rampes de tension. (b) et (c) Acquisitions AFM des plots du cadre n°2 avant l'application des impulsions d'amorphisation.

Les réponses en courant pour la série d'impulsions appliquée sur le plot du cadre n°2 sont exposées sur la figure 4.37. Les acquisitions AFM obtenues après l'application des impulsions sont, quant à elles, reportées sur la figure 4.38.

Il peut donc être constaté qu'avant l'application des impulsions d'effacement, les plots analysés présentent des caractéristiques courant-tension révélatrices d'un comportement cristallin. Les acquisitions AFM permettent de constater qu'à l'issue de l'application des rampes de tension, les plots sont intègres et conduisent le courant.

Similairement à l'analyse effectuée sur le plot du cadre n°4, les impulsions appliquées conduisent invariablement à une augmentation du courant transmis au sein du matériau puis un retour à une valeur de courant identique à celle précédant l'impulsion. Seul la première impulsion, présentée sur la figure 4.37a, provoque une augmentation du courant, suggérant donc que la cristallisation du plot n'est pas complète avant l'application de cette impulsion. Cette constatation est en désaccord avec la caractéristique courant-tension observée sur la figure 4.36a, mais la tension appliquée lors de l'impulsion est largement supérieure, ce qui peut expliquer un degré de cristallinité plus élevé. Encore une fois, aucune amorphisation du plot analysé n'est constatée malgré l'obtention de courants très élevés.

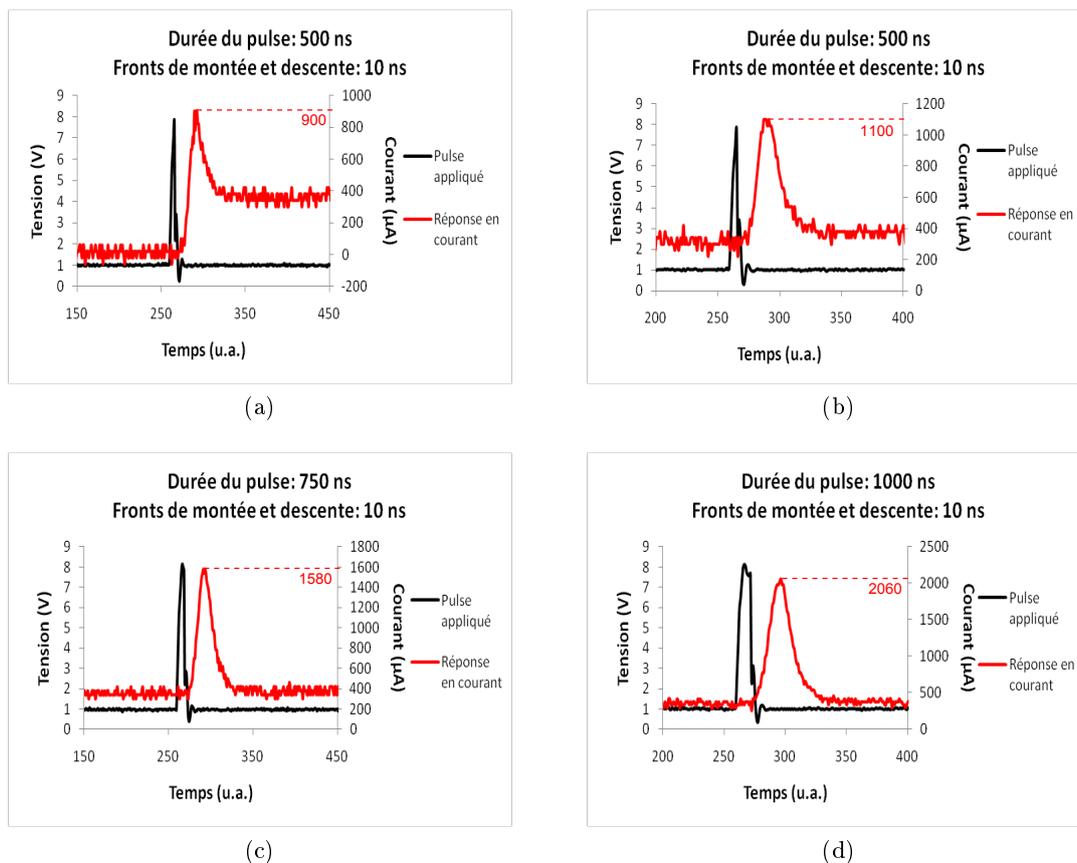


FIGURE 4.37: Evolution du courant traversant le plot du cadre n°2 en fonction de la durée de l'impulsion appliquée (de (a) à (d)).

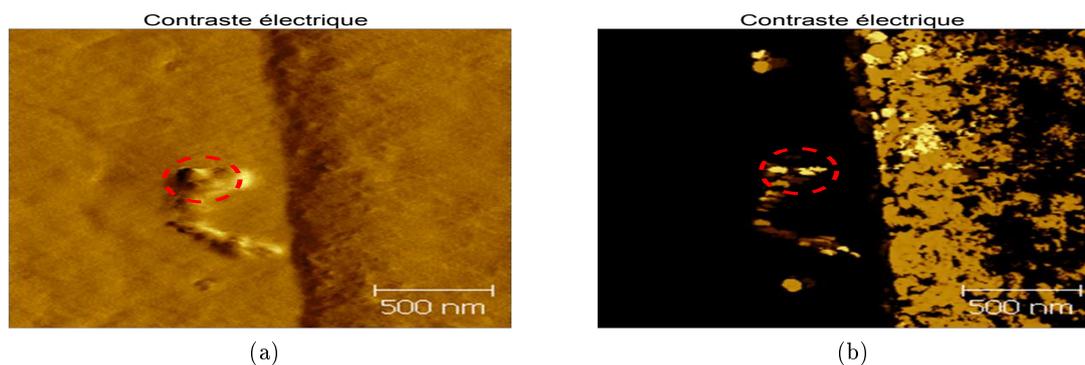


FIGURE 4.38: Acquisitions AFM obtenues sur le plot du cadre n°2 après l'application des différentes impulsions présentées sur la figure 4.37.

Les acquisitions AFM effectuées sur le plot du cadre n°2 après l'application des impulsions d'amorphisation (figure 4.38) révèlent que celui-ci a été fortement dégradé morphologiquement au cours de l'analyse.

Les impulsions appliquées sur le plot du cadre n°3 ont été moins agressives. Les réponses en courant obtenues sont présentées sur la figure 4.39.

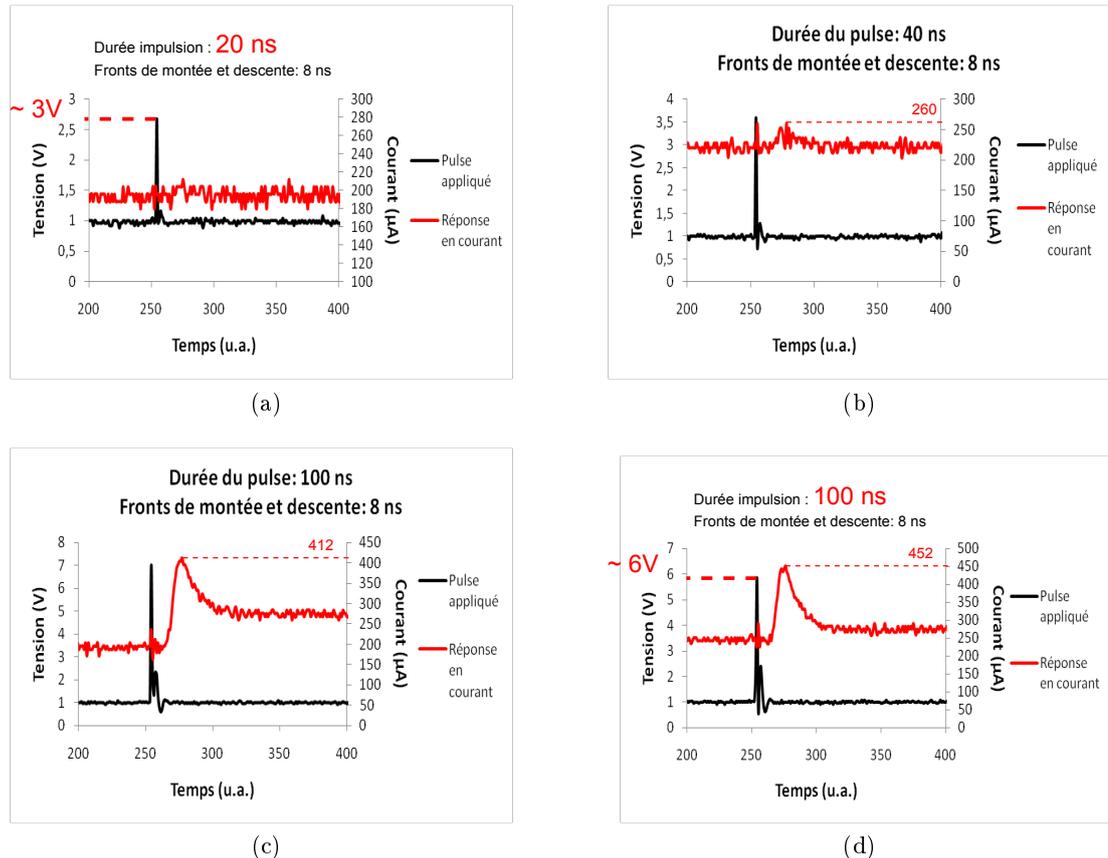


FIGURE 4.39: Evolution du courant traversant le plot du cadre n°3 en fonction de la durée et de l'intensité de l'impulsion appliquée (de (a) à (d)).

Aucune amorphisation n'est constatée lorsque des impulsions d'intensités plus faibles et de durées inférieures ou égales à 100 ns sont appliquées. Le courant transmis augmente légèrement avec la tension et la durée des impulsions.

Il peut être remarqué que malgré les mesures de courant observées sur la figure 4.39 avant et après l'application des impulsions, il apparaît que le plot concerné par l'analyse ne conduit plus le courant lorsque l'acquisition par AFM en mode électrique est effectuée (figure 4.40). Le plot a donc été affecté lors de l'analyse mais les courbes obtenues n'ont

pas permis de discriminer le changement de phase. Il semble donc que le volume amorphe formé n'est pas suffisamment grand pour entraîner une modification du courant observé lorsque les impulsions appliquées sont relativement peu énergétiques. Lorsque les impulsions appliquées sont plus agressives et que le courant résultant est très élevé, les plots sont très abîmés morphologiquement. Ces résultats semblent indiquer que l'empilement réalisé ne dispose pas d'un puits thermique assez efficace pour réaliser l'étape d'amorphisation ou que la phase amorphe formée n'est pas suffisamment volumineuse pour entraîner une modification de la valeur de courant observé lors de l'analyse dynamique.

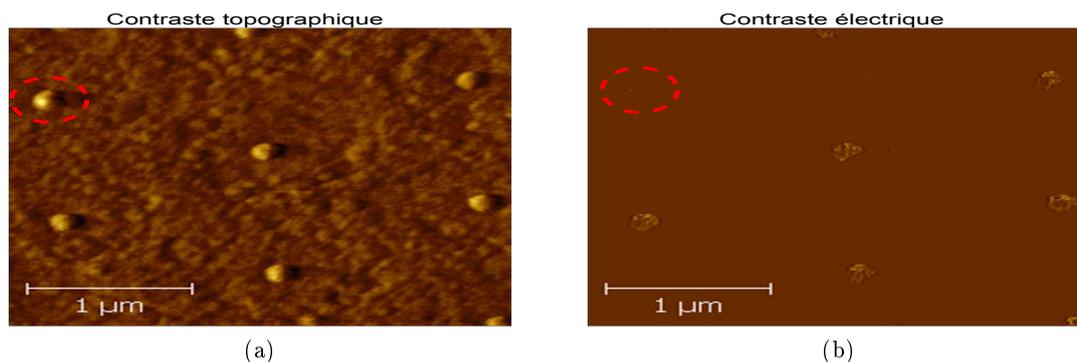


FIGURE 4.40: Acquisitions AFM obtenues après l'application de différentes impulsions sur le plot du cadre n°3.

4.3.4 Simulations COMSOL

Afin de vérifier la possibilité que l'obtention d'un certain volume de phase amorphe ne modifie pas suffisamment le courant transmis pour être détecté, plusieurs simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel COMSOL. Pour cela, les données concernant le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en phase cristalline et en phase amorphe, issues des travaux de Small et al. [36] et présentées dans le tableau 4.2, ont été utilisées. La tension appliquée est constante et égale à 4 V.

TABLE 4.2: Propriétés thermiques et électriques du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (d'après [36]).

Matériau	Conductivité thermique (W/m.K)	Résistivité électrique (Ω .m)
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin	0,5	$7 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphe	0,2	$1 \cdot 10^{-1}$

Les simulations se sont portées sur deux diamètres de plot différents, à savoir 120 nm et 300 nm, correspondant aux diamètres obtenus par AFM sur les plots des cadres n°2 et

n°4 respectivement. La densité de courant est calculée en fonction du volume de matériau amorphe au sein de la matrice cristalline. Les résultats sont reportés sur la figure 4.41 pour le plot de plus faible diamètre et sur la figure 4.42 pour le second plot.

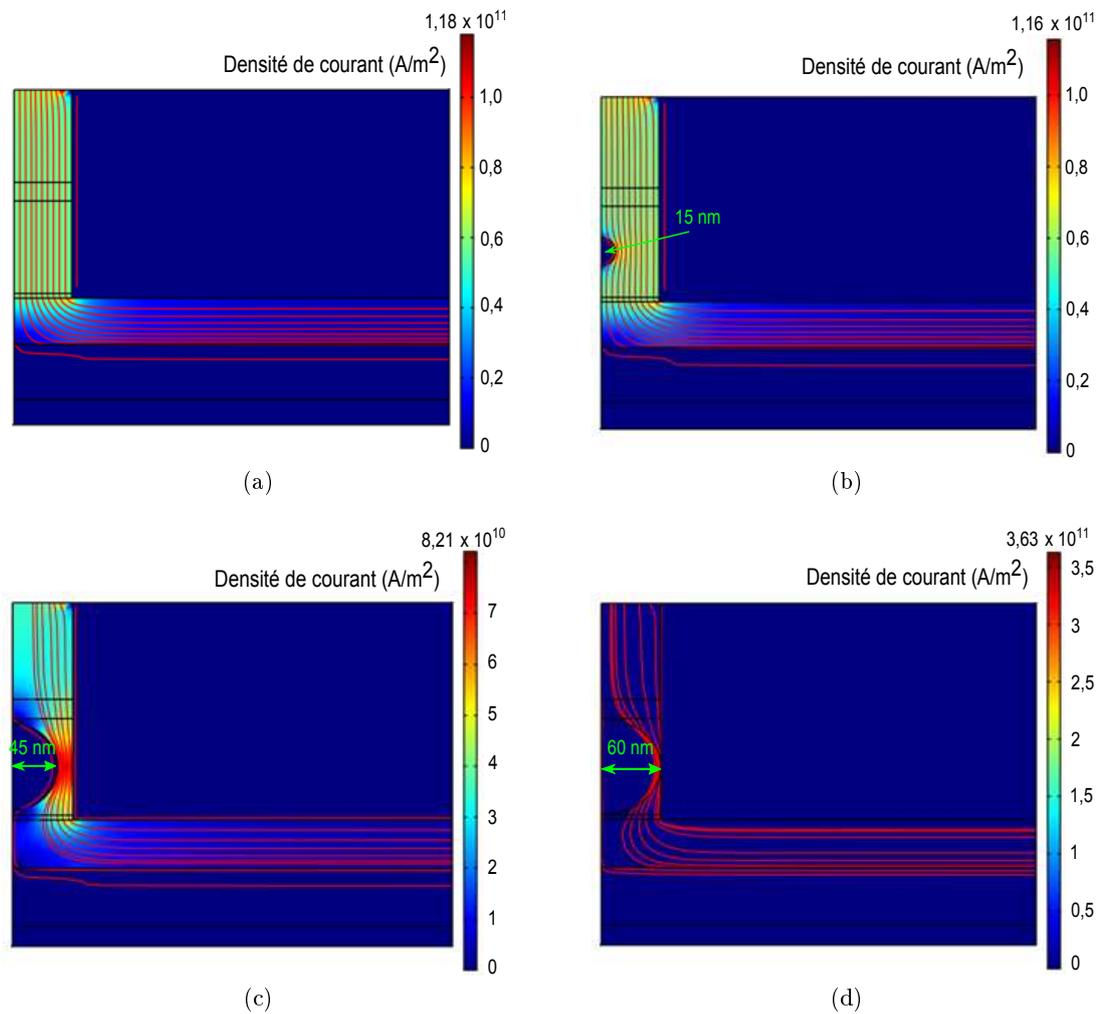


FIGURE 4.41: Evolution de la densité de courant en fonction du volume amorphe obtenu au sein de la phase cristalline pour un plot de 120 nm de diamètre (de (a) à (d)).

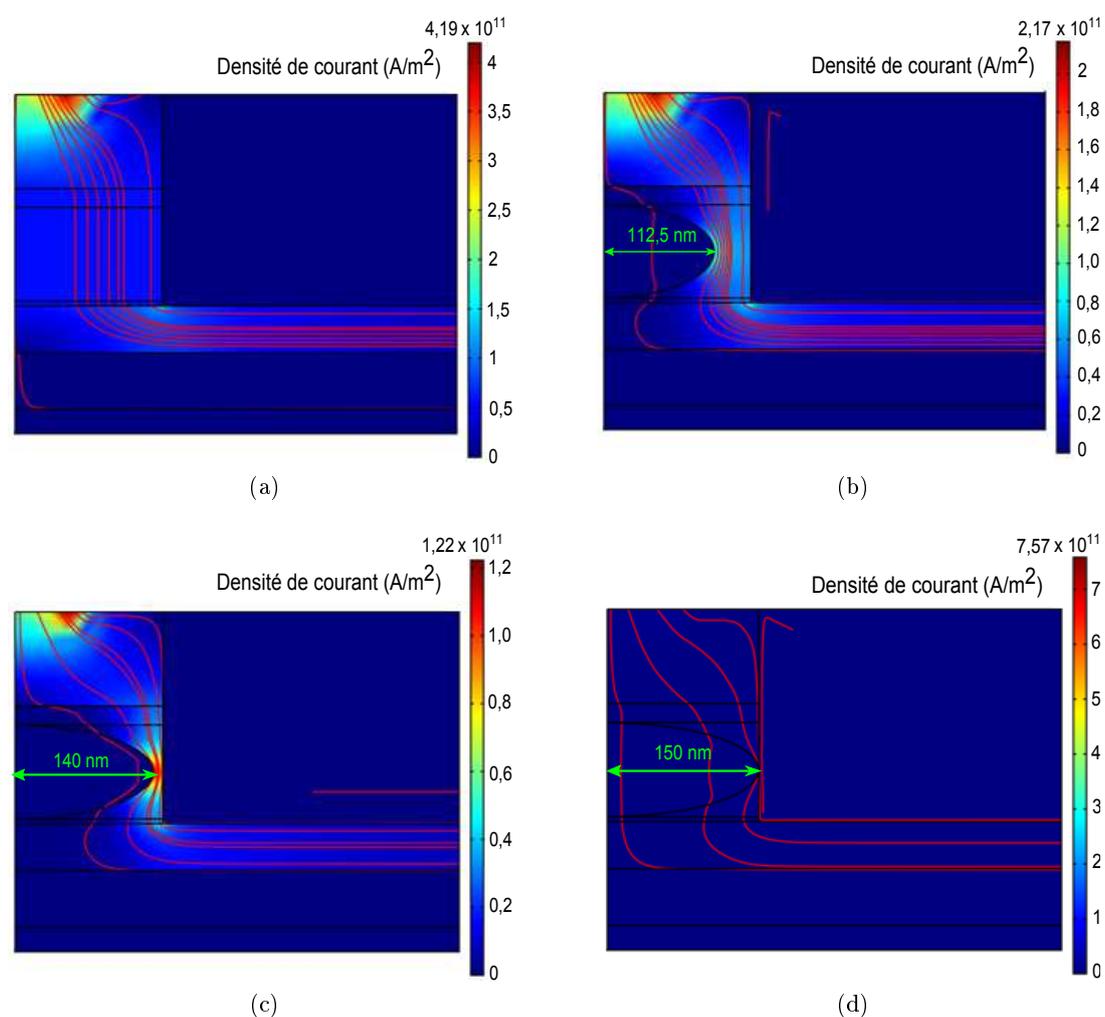


FIGURE 4.42: Evolution de la densité de courant en fonction du volume amorphe obtenu au sein de la phase cristalline pour un plot de 300 nm de diamètre (de (a) à (h)).

Il peut être constaté au travers des figures 4.41 et 4.42 que la densité de courant à proximité du haut du plot (dans la couche de W supérieure) évolue très peu avec le volume de matériau amorphe au sein de la phase cristalline. Il faut atteindre des volumes très importants, couvrant pratiquement l'intégralité du volume de matériau à changement de phase, pour que la différence de densité de courant soit significative. Ce comportement semble suggérer que la formation possible d'un volume amorphe au sein de notre empilement, pendant les expériences par microscopie à force atomique, n'entraîne donc pas de baisse de courant transmis suffisante pour être détectée. C'est pourquoi, nos expériences n'ont pas permis de détecter la présence éventuelle d'un volume amorphe dans les plots analysés. L'application de courants trop élevés a conduit à la destruction des plots.

4.4 Conclusion

Afin de propulser les mémoires électriques à changement de phase sur le marché, plusieurs problèmes technologiques doivent être surmontés. L'un d'eux, la nécessité d'employer des courants d'effacement trop importants, est un frein majeur concernant la consommation énergétique et la densité d'intégration de ce type de mémoire. Pour remédier à ce problème, la principale solution envisagée consiste à confiner thermiquement le matériau à changement de phase afin d'améliorer le rendement de chauffage par effet Joule et ainsi diminuer la puissance à fournir pour amorphiser le matériau (c'est-à-dire dépasser la température de fusion).

Pour étudier les matériaux à changement de phase réduits à de faibles dimensions, nous avons voulu disposer d'une structure de test simplifiée mais restant proche d'une cellule mémoire PCRAM et pouvant être analysée par microscopie à force atomique en mode électrique. Le procédé de fabrication envisagé a donc consisté à encapsuler le matériau à changement de phase référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, confiné sous forme de plots tridimensionnels de différents diamètres, entre deux électrodes de tungstène. Les simulations effectuées à l'aide du logiciel COMSOL ont montré que les températures générées au sein du matériau à changement de phase sont suffisantes pour conduire à la fusion du matériau.

La réalisation de cet empilement simplifié s'est révélée beaucoup plus difficile qu'escomptée. En effet, dans un premier temps, nous nous sommes aperçus que le tungstène déposé par CVD sur la couche de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ne nucléait pas. De plus, afin de disposer d'une couche de tungstène supérieure suffisamment épaisse à la fin du procédé de fabrication, l'épaisseur de la couche de résine e-beam déposée est de 400 nm (maximum atteignable avec l'équipement de dépôt) conduisant à des facteurs de forme élevés et handicapants pour les étapes de gravure. La mise en œuvre de ces dernières a été difficile puisque d'une part la détection de fin d'attaque de la gravure ionique réactive (RIE) par spectroscopie d'émission optique s'est révélée approximative du fait de la faible épaisseur de la couche d'arrêt de nitrure de titane, et d'autre part la gravure par faisceau d'ion (IBE) est extrêmement lente dans le cas de matériaux réfractaires tels que le tungstène. L'étape de polissage mécano-chimique a, elle aussi, nécessité une optimisation rigoureuse grâce aux diverses analyses ellipsométriques afin de déterminer les épaisseurs exactes d'oxyde à abraser.

L'étude par AFM sur l'empilement fabriqué a montré que le réseau de plots conduit effectivement le courant mais que ceux-ci possèdent des diamètres plus grands que prévu, probablement à cause des redépôts pouvant intervenir sur les flancs lors de la gravure par faisceau d'ions (IBE). Les caractéristiques courant-tension obtenues ont permis de constater que le matériau est à l'état amorphe à l'issue du procédé de fabrication, et que son comportement est typique d'un matériau à changement de phase avec l'existence d'une tension seuil pour lequel il devient fortement conducteur et permet la cristallisation par effet Joule. Nous avons pu remarquer que cette tension seuil évolue en fonction de la taille des plots. De précédentes études ont démontré que cette tension seuil varie en

fonction de l'épaisseur et de la température mais est constante en fonction du diamètre du plot en raison d'une densité de courant identique. Dans notre cas, l'épaisseur de notre matériau à changement de phase est constante et nous avons donc conclu que la diminution de la tension seuil, avec la réduction de la taille des plots, est dictée par l'augmentation de la température atteinte au sein des plots, démontrant ainsi une amélioration effective du confinement thermique.

Après plusieurs applications de la rampe de tension sur le même plot, celui-ci présente une caractéristique courant-tension ohmique, typique de la phase cristalline. Nous avons utilisé un générateur d'impulsions de manière à tenter d'amorphiser les plots cristallins et obtenu les réponses en courant à l'aide du convertisseur courant-tension connecté à la pointe AFM. Nous n'avons cependant pas constaté de diminution du courant transmis lors de l'application des pulses d'effacement pour les différents diamètres de plot analysés (de 120 nm à 300 nm). Des simulations à l'aide du logiciel COMSOL ont été réalisées de façon à observer l'évolution de la densité de courant, notamment sous la pointe AFM (couche supérieure de tungstène). Il apparaît que cette densité varie très peu en fonction du volume de phase amorphe présent au sein du matériau à changement de phase, excepté lorsque ce volume couvre presque intégralement le volume du matériau actif. Ces simulations permettent de comprendre le fait qu'aucune modification du courant n'est observée, même si un éventuel volume de phase amorphe est formé lors de l'application des impulsions d'effacement.

Bibliographie

- [1] Y. C Chen, C. T Rettner, S. Raoux, G. W Burr, S. H Chen, R. M Shelby, M. Salinga, W. P Risk, T. D Happ, G. M McClelland, M. Breitwisch, A. Schrott, J. B Philipp, M. H Lee, R. Cheek, T. Nirschl, M. Lamorey, C. F Chen, E. Joseph, S. Zaidi, B. Yee, H. L Lung, R. Bergmann, and C. Lam. Ultra-Thin Phase-Change bridge memory device using GeSb. In *Electron Devices Meeting, 2006. IEDM '06. International*, pages 1–4. IEEE, December 2006.
- [2] D.H. Im, J.I. Lee, S.L. Cho, H.G. An, D.H. Kim, I.S. Kim, H. Park, D.H. Ahn, H. Horii, S.O. Park, U-In Chung, and J.T. Moon. A unified 7.5nm dash-type confined cell for high performance PRAM device. In *Electron Devices Meeting, 2008. IEDM 2008. IEEE International*, pages 1–4, 2008.
- [3] S. Raoux, G. W. Burr, M. J. Breitwisch, C. T. Rettner, Y.-C. Chen, R. M. Shelby, M. Salinga, D. Krebs, S.-H. Chen, H.-L. Lung, and C. H. Lam. Phase-change random access memory : A scalable technology. *IBM Journal of Research and Development*, 2008.
- [4] I.S. Kim, S.L. Cho, D.H. Im, E.H. Cho, D.H. Kim, G.H. Oh, D.H. Ahn, S.O. Park, S.W. Nam, J.T. Moon, and C.H. Chung. High performance PRAM cell scalable to sub-20nm technology with below 4F² cell size, extendable to DRAM applications. In *VLSI Technology (VLSIT), 2010 Symposium on*, pages 203–204, 2010.
- [5] Tamihiro Gotoh, Kentaro Sugawara, and Keiji Tanaka. Minimal Phase-Change marks produced in amorphous Ge₂Sb₂Te₅ films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 43(No. 6B) :L818–L821, June 2004.
- [6] Simone Raoux, Charles T. Rettner, Jean L. Jordan-Sweet, Vaughn R. Deline, Jan Boris Philipp, and Hsiang-Lan Lung. Scaling properties of phase change nanostructures and thin films. Grenoble, 2006.
- [7] H. Satoh, K. Sugawara, and K. Tanaka. Nanoscale phase changes in crystalline Ge₂Sb₂Te₅ films using scanning probe microscopes. *Journal of Applied Physics*, 99(2) :024306, 2006.
- [8] Hendrik F. Hamann, Martin O'Boyle, Yves C. Martin, Michael Rooks, and H. Kumar Wickramasinghe. Ultra-high-density phase-change storage and memory. *Nat Mater*, 5(5) :383–387, May 2006.
- [9] Yeonwoong Jung, Se-Ho Lee, Dong-Kyun Ko, and Ritesh Agarwal. Synthesis and characterization of Ge₂Sb₂Te₅ nanowires with memory switching effect. *Journal of the American Chemical Society*, 128(43) :14026–14027, November 2006.
- [10] Se-Ho Lee, Dong-Kyun Ko, Yeonwoong Jung, and Ritesh Agarwal. Size-dependent phase transition memory switching behavior and low writing currents in GeTe nanowires. *Applied Physics Letters*, 89(22) :223116, 2006.
- [11] Stefan Meister, Hailin Peng, Kevin McIlwrath, Konrad Jarausch, Xiao Feng Zhang, and Yi Cui. Synthesis and characterization of Phase-Change nanowires. *Nano Letters*, 6(7) :1514–1517, July 2006.

- [12] Xuhui Sun, Bin Yu, Garrick Ng, Thuc Dinh Nguyen, and M. Meyyappan. III-VI compound semiconductor indium selenide (In_2Se_3) nanowires : Synthesis and characterization. *Applied Physics Letters*, 89(23) :233121, 2006.
- [13] Xuhui Sun, Bin Yu, and M. Meyyappan. Synthesis and nanoscale thermal encoding of phase-change nanowires. *Applied Physics Letters*, 90(18) :183116, 2007.
- [14] Hoon Sang Choi, Kwang Soo Seol, Kazuo Takeuchi, Junya Fujita, and Yoshimichi Ohki. Synthesis of size- and Structure-Controlled $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nanoparticles. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(10) :7720–7722, October 2005.
- [15] H.R. Yoon, W. Jo, E.H. Lee, J.H. Lee, M. Kim, K.Y. Lee, and Y. Khang. Generation of phase-change Ge-Sb-Te nanoparticles by pulsed laser ablation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(43-45) :3430–3434, November 2005.
- [16] Dong-Seok Suh, Eunhye Lee, Kijoon H. P. Kim, Jin-Seo Noh, Woong-Chul Shin, Youn-Seon Kang, Cheolkyu Kim, Yoonho Khang, H. R. Yoon, and W. Jo. Nonvolatile switching characteristics of laser-ablated $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nanoparticles for phase-change memory applications. *Applied Physics Letters*, 90(2) :023101, 2007.
- [17] Yuan Zhang, H.-S. Philip Wong, Simone Raoux, Jennifer N. Cha, Charles T. Rettner, Leslie E. Krupp, Teya Topuria, Delia J. Milliron, Philip M. Rice, and Jean L. Jordan-Sweet. Phase change nanodot arrays fabricated using a self-assembly diblock copolymer approach. *Applied Physics Letters*, 91(1) :013104, 2007.
- [18] Simone Raoux, Yuan Zhang, Delia J. Milliron, Jennifer N. Cha, Marissa Caldwell, Charles T. Rettner, Jean L. Jordan-Sweet, and H.-S. Philip Wong. X-ray diffraction studies of the crystallization of phase change nanoparticles produced by self-assembly-based techniques. Zermatt, Switzerland, 2007.
- [19] Simone Raoux, Charles T. Rettner, Jean L. Jordan-Sweet, Andrew J. Kellock, Teya Topuria, Philip M. Rice, and Dolores C. Miller. Direct observation of amorphous to crystalline phase transitions in nanoparticle arrays of phase change materials. *Journal of Applied Physics*, 102(9) :094305, 2007.
- [20] M. Zacharias and P. Streitenberger. Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces. *Physical Review B*, 62(12) :8391–8396, September 2000.
- [21] S. Loubriat. Etude des interfaces des matériaux à changement de phase intégrés dans les cellules mémoires non-volatiles PC-RAM. 2010.
- [22] Vincent GIRAUD. *Etude des phénomènes électrothermiques liés à l'amorphisation et à la cristallisation d'un matériau à changement de phase pour application aux mémoires non volatiles*. PhD thesis, Joseph-Fourier, Grenoble 1, October 2005.
- [23] John Frensley. Reactive ion etching tool and wafer etching. Technical Report FA2003-TF-002, University of Texas, Erik Johnson school of engineering, Dallas, 2003.
- [24] C. D. W. Wilkinson and M. Rahman. Dry etching and sputtering. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1814) :125–138, January 2004.

- [25] Kurt E Petersen and David Adler. On state of amorphous threshold switches. *Journal of Applied Physics*, 47(1) :256–263, January 1976.
- [26] Daniele Ielmini. Threshold switching mechanism by high-field energy gain in the hopping transport of chalcogenide glasses. *Physical Review B*, 78(3) :035308, July 2008.
- [27] P. J. WALSH, RUTH VOGEL, and EDGAR J. EVANS. Conduction and electrical switching in amorphous chalcogenide semiconductor films. *Physical Review*, 178(3) :1274, February 1969.
- [28] H. Fritzsche. Physics of instabilities in amorphous semiconductors. *IBM Journal of Research and Development*, 13(5) :515–521, September 1969.
- [29] W. D. Buckley and S. H. Holmberg. Evidence for Critical-Field switching in amorphous semiconductor materials. *Physical Review Letters*, 32(25) :1429, June 1974.
- [30] G. Groeseneken, J. -P Colinge, H. E Maes, J. C Alderman, and S. Holt. Temperature dependence of threshold voltage in thin-film SOI MOSFETs. *IEEE Electron Device Letters*, 11(8) :329–331, August 1990.
- [31] Martijn H. R. Lankhorst, Bas W. S. M. M. Ketelaars, and R. A. M. Wolters. Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips. *Nat Mater*, 4(4) :347–352, April 2005.
- [32] Daniel Krebs, Simone Raoux, Charles T. Rettner, Geoffrey W. Burr, Martin Salinga, and Matthias Wuttig. Threshold field of phase change memory materials measured using phase change bridge devices. *Applied Physics Letters*, 95(8) :082101, 2009.
- [33] Daniel Krebs, Simone Raoux, Charles T. Rettner, Geoffrey W. Burr, Robert M. Shelby, Martin Salinga, C. Michael Jefferson, Matthias Wuttig, and IBM/Macronix PCRAM Joint Project. Characterization of phase change memory materials using phase change bridge devices. *Journal of Applied Physics*, 106(5) :054308, 2009.
- [34] M.H. Cohen, R.G. Neale, and A. Paskin. A model for an amorphous semiconductor memory device. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8-10 :885–891, June 1972.
- [35] A. Redaelli, A. Pirovano, A. Benvenuti, and A. L. Lacaita. Threshold switching and phase transition numerical models for phase change memory simulations. *Journal of Applied Physics*, 103(11) :111101, 2008.
- [36] E. Small, S. M Sadeghipour, L. Pileggi, and M. Asheghi. Thermal analyses of confined cell design for phase change random access memory (PCRAM). In *11th Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, 2008. IThERM 2008*, pages 1046–1054. IEEE, May 2008.

Chapitre **5**

Les verres à base de tellure pour application dans le domaine de l'interférométrie spatiale.

Sommaire

5.1 Synthèse et propriétés des verres de chalcogénures	227
5.1.1 Élaboration et mise en forme de verres de chalcogénures	227
5.1.2 Propriétés thermiques	232
5.1.3 Propriétés optiques	233
5.2 Applications des verres de chalcogénures	235
5.2.1 Verres de chalcogénures pour l'amplification optique	235
5.2.2 Verres de chalcogénures pour la détection de gaz	236
5.2.3 Verres de chalcogénures pour l'optique spatiale	237
5.3 Etude des systèmes vitreux Ga-Ge-Te et Ge-Te	239
5.3.1 Système vitreux GaGeTe	239
5.3.2 Système vitreux GeTe	243
5.4 Conclusion	247
Bibliographie	248

Nous avons pu voir précédemment que les chalcogènes, éléments de la colonne VIA du tableau périodique de Mendeleïev, comme le soufre, le sélénium ou encore le tellure, sont primordiaux pour la réalisation de mémoires optiques réinscriptibles (DVD-RW par exemple) mais aussi de mémoires électriques à changement de phase (PCRAM) lorsqu'ils sont associés à des matériaux comme le germanium et l'antimoine. Ces matériaux à base de chalcogènes sont également prometteurs dans de nombreux autres domaines d'application, notamment grâce à leurs propriétés optiques intéressantes [1, 2, 3].

Ces matériaux vitreux sont donc typiquement formés d'un ou plusieurs éléments chalcogènes combinés à un ou plusieurs éléments comme le germanium, l'arsenic, l'antimoine, le gallium ou encore l'indium. De nombreuses compositions vitreuses ont été synthétisées en utilisant essentiellement ces éléments. Généralement opaques dans le visible, les verres de chalcogénures possèdent une bonne transmission dans l'infrarouge. Plus les éléments composant les verres de chalcogénures sont lourds, plus la coupure due aux vibrations du réseau vitreux est repoussée vers les grandes longueurs d'onde (12 μm pour les verres soufrés, 15 μm pour les verres à base de sélénium et 20 μm ou plus pour les verres tellurés). La figure 5.1 présente les fenêtres de transmission caractéristiques de différentes familles de verres [4, 5, 6]. Le décalage de la transparence des différentes familles de verres vers l'infrarouge lointain est observé.

Les verres de chalcogénures présentent aussi d'autres avantages tels que des faibles énergies de phonons et des propriétés non linéaires attractives associées à des indices de réfraction élevés. Toutes ces propriétés permettent aux verres de chalcogénures d'être au coeur de développement de systèmes de vision nocturne, de capteurs de gaz, d'interféromètres spatiaux ou d'amplificateurs pour le domaine des télécommunications.

La première partie de ce chapitre se focalisera plus en détail sur les verres de chalcogénures en présentant leurs principales propriétés ainsi que les méthodes de synthèse, de purification et de mise en forme utilisées au Laboratoire Verres et Céramiques. La seconde résume leurs applications potentielles notamment dans les domaines de l'amplification

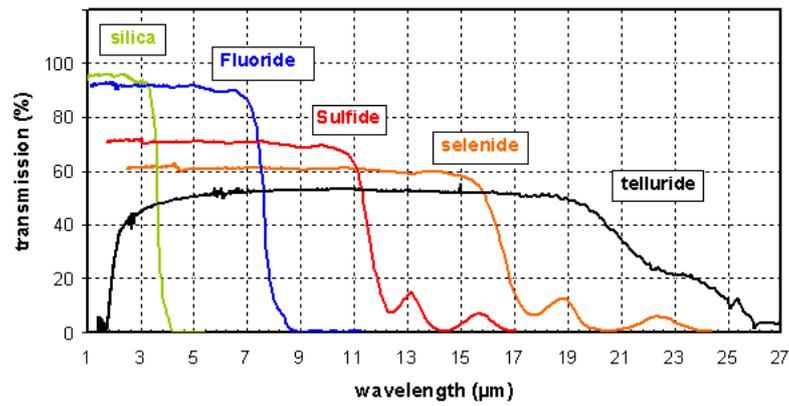


FIGURE 5.1: Fenêtre de transmission de différentes familles de verres.

optique, de la détection des espèces chimiques et de l'interférométrie spatiale. Ce chapitre sera consacré dans une troisième partie à la stabilisation des systèmes vitreux Ga-Ge-Te et Ge-Te vis-à-vis de la cristallisation, notamment par addition d'iodure d'argent.

5.1 Synthèse et propriétés des verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont des matériaux vitreux. Cet aspect de la matière est, par définition, un liquide figé avec une viscosité infinie ayant une structure désordonnée avec seulement un ordre à courte distance [7]. Ce sont des matériaux thermodynamiquement métastables qui possèdent de l'énergie interne en excès.

5.1.1 Élaboration et mise en forme de verres de chalcogénures

Pour obtenir une fibre optique de verre de chalcogénure, plusieurs étapes sont nécessaires. Nous verrons tout d'abord comment le barreau de verre est synthétisé, avant de s'intéresser à sa purification et son fibrage.

5.1.1.1 Elaboration d'un verre de chalcogénure

Au Laboratoire Verres et Céramiques, la synthèse d'un verre de chalcogénure s'effectue dans un tube de silice scellé sous vide afin d'éviter au maximum la présence d'impuretés et donc de bandes d'absorption dans la fenêtre de transmission.

Le tube de silice est préalablement nettoyé à l'aide d'acide fluorhydrique (HF) afin d'éliminer toutes traces d'impuretés pouvant rester à l'issue de la fabrication du tube. Ce traitement est appliqué pendant une dizaine de secondes pour enlever seulement une couche fine du tube de silice. Le tube est ensuite rincé à l'eau courante puis à l'eau distillée avant d'être placé sur le montage représenté sur la figure 5.2 pendant au moins une demi-heure afin de le sécher complètement. Le piège à vide est plongé dans l'azote liquide afin de condenser toute impureté volatile, pouvant nuire à la pompe et se répandre dans la pièce.

Après séchage complet, les éléments composant le verre de chalcogénure sont introduits dans le tube, sous atmosphère d'argon en boîte à gants. Celui-ci est replacé sous vide pendant une heure au minimum avant d'être scellé.

L'ampoule de silice est placée dans un four basculant afin d'obtenir un bain fondu homogène. Un traitement thermique typique appliqué pour former un verre de chalcogénure est présenté sur la figure 5.3. Une rampe en température assez lente est appliquée durant laquelle le chauffage et la réaction des éléments sont assurés. Cette rampe conduit à une haute température (800°C-900°C selon la composition) pour laquelle les éléments sont homogénéisés dans un bain fondu pendant plusieurs heures (10h). La température est ensuite abaissée avant une trempe dans l'eau ou l'air de manière à figer le bain fondu et à obtenir un verre tout en évitant la cristallisation. Ce dernier est ensuite recuit à une température légèrement inférieure à sa température de transition vitreuse T_g pendant

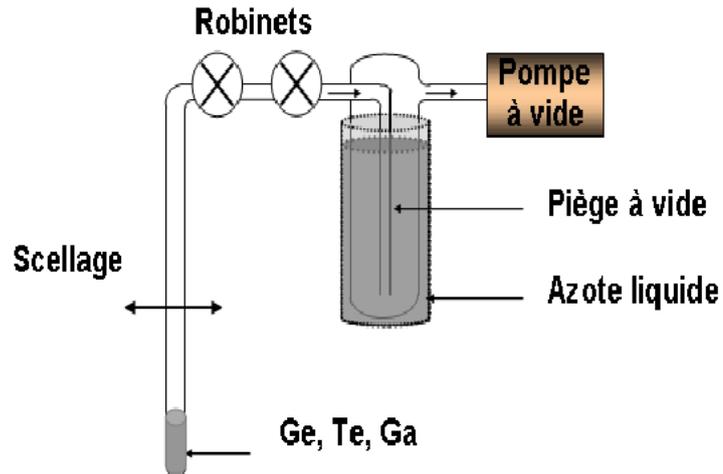


FIGURE 5.2: Schéma de montage pour la synthèse d'un verre contenant les éléments Ge, Ga et Te.

quelques heures afin de relaxer les contraintes mécaniques apparues lors de la trempe. Le barreau de verre est refroidi lentement jusqu'à température ambiante puis extrait du tube de silice.

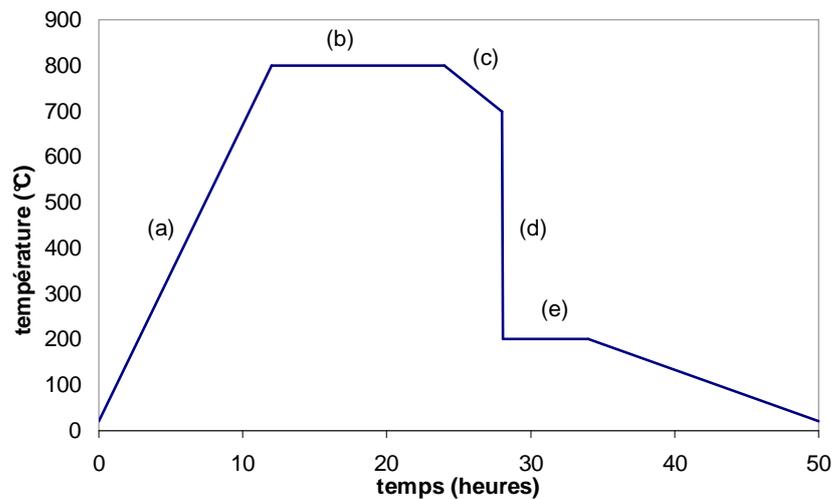


FIGURE 5.3: Traitement thermique typique appliqué pour former un verre de chalcogénure. (a) chauffage et réaction des éléments, (b) homogénéisation du bain fondu, (c) redescente jusqu'à la température de trempe, (d) trempe, (e) recuit à une température légèrement inférieure à T_g , puis refroidissement lent jusqu'à la température ambiante.

Le tube de silice est utilisé pour plusieurs raisons :

- La silice peut être considérée comme inerte vis-à-vis des éléments chalcogènes, jusqu'à la température de synthèse.
- La silice est utilisable jusqu'à environ 1000°C.
- La silice se scelle facilement.
- La silice a un coefficient de dilatation très faible, permettant ainsi une trempe thermique violente pour minimiser le risque de cristallisation du verre de chalcogénure.

5.1.1.2 Purification d'un verre de chalcogénure

Nous avons vu que les verres de chalcogénures sont synthétisés sous vide afin d'éviter toutes traces d'impuretés. En effet, les molécules d'eau et d'oxygène peuvent réagir à haute température avec les éléments composant le verre, entraînant des absorptions parasites. Cependant, il est possible que des traces d'impuretés altérant la qualité du verre soient toujours présentes. Après une recherche systématique des meilleures compositions de verre en terme de stabilité thermique et de transmission infrarouge, il est nécessaire d'effectuer une purification de notre verre de chalcogénure afin qu'il soit de haute qualité optique et qu'il puisse répondre aux exigences demandées.

Pour effectuer cette purification, une présynthèse est effectuée en utilisant le mode opératoire décrit dans le paragraphe 5.1.1.1. Le barreau de verre est extrait du tube de silice sous atmosphère inerte d'argon et réintroduit dans un second tube comme présenté sur la figure 5.4. Ce montage se compose de deux parties distinctes : la première partie, où est placé le barreau de verre, est constituée d'une canule alors que la seconde est constituée d'un tube simple. De l'aluminium est rajouté avec le barreau de verre. Celui-ci est un « *oxygen getter* », c'est à dire qu'il va se lier à l'oxygène à haute température et former une espèce non volatile qui ne pourra pas se distiller au travers de la canule dans la seconde partie du montage.

Le montage est placé sous vide secondaire (de l'ordre de 10^{-5} mbar) afin d'éviter une nouvelle fois toute impureté. Après scellage, le verre est prêt à être purifié. La purification consiste en une distillation du verre à l'aide d'un four constitué de deux zones de chauffe. Le principe de la distillation est présenté sur la figure 5.5. Les éléments constitutifs du verre de chalcogénure se condensent dans la partie du four placée à température ambiante. L'oxyde d'aluminium reste dans la partie à haute température et un verre purifié est ainsi obtenu. La partie basse du montage est scellée et un traitement thermique similaire à celui présenté sur la figure 5.3 est appliqué.

Lorsque les analyses thermiques et spectroscopiques sont effectuées et que le verre de chalcogénure possède les propriétés attendues, il est alors possible de le fibrer. Cette étape est présentée dans le paragraphe 5.1.1.3.

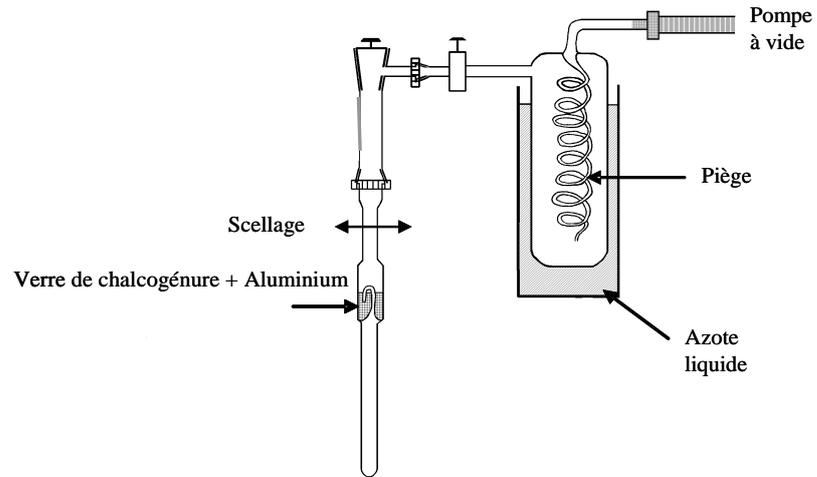


FIGURE 5.4: Schéma de montage pour la purification d'un verre.

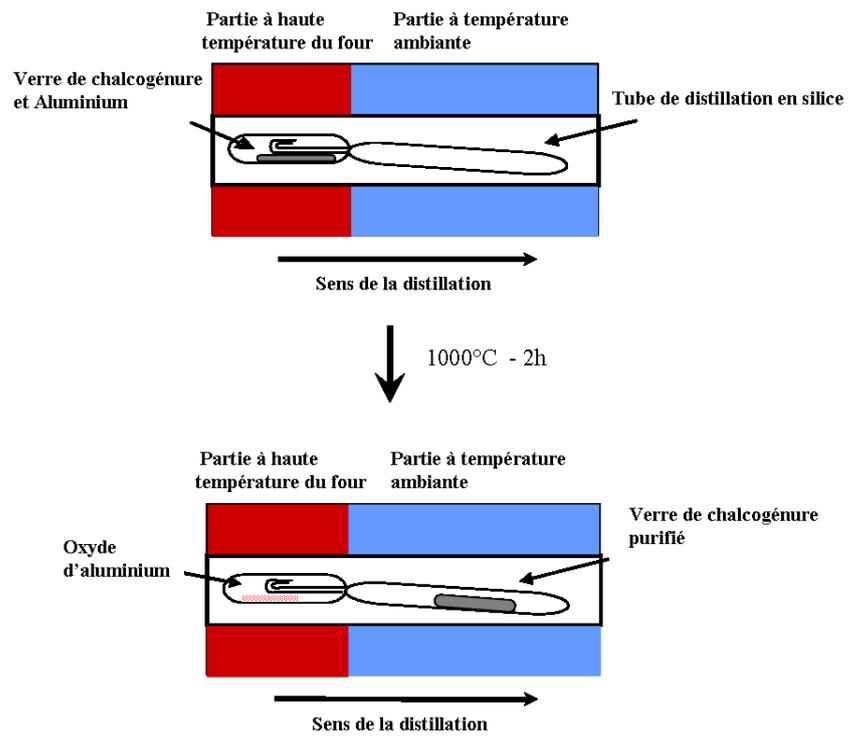


FIGURE 5.5: Principe de la distillation d'un verre pour le purifier.

5.1.1.3 Fibrage d'un verre de chalcogénure

Le Laboratoire Verres et Céramiques dispose d'une tour de fibrage spécialement conçue pour les verres de chalcogénure et qui est représentée sur la figure 5.6. Cette tour de fibrage est destinée au fibrage de verres à faible température de ramollissement et les tensions de fibrage sont beaucoup plus faibles que pour le fibrage de la silice. Le barreau de verre, appelé préforme, est placé dans une enceinte sous atmosphère contrôlée par un flux d'hélium permanent. Celui-ci permet d'éviter l'insertion d'impuretés lors du fibrage. Une purge de l'enceinte est également effectuée avant de commencer la manipulation.

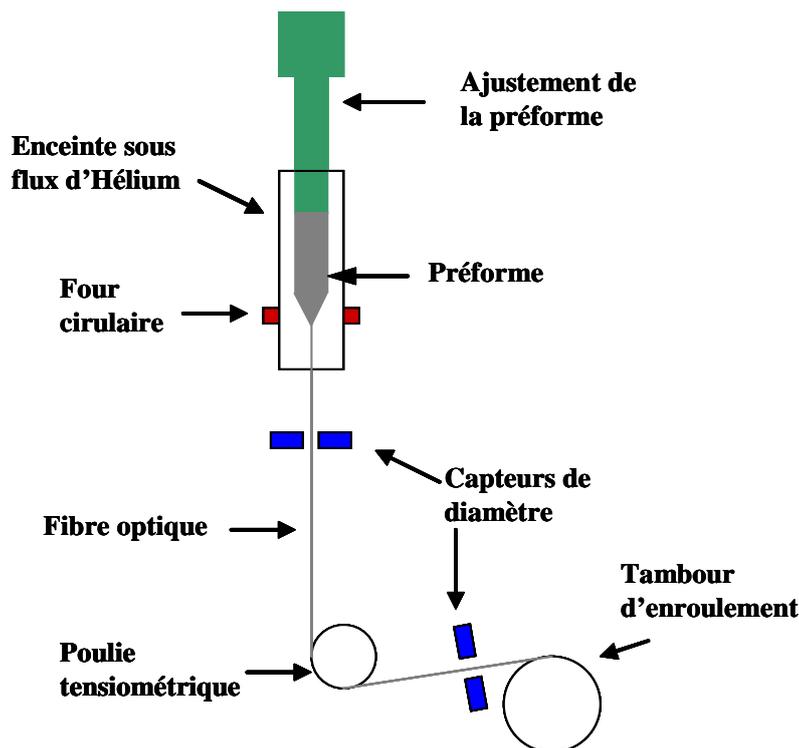


FIGURE 5.6: Schéma de la tour de fibrage utilisée au Laboratoire Verres et Céramiques.

Un four circulaire permet de chauffer localement la préforme à une température proche de sa température de ramollissement. La viscosité diminue alors et la préforme se ramollie permettant la formation d'une goutte de verre qui sous l'effet de la gravité tombe et étire un fil de verre qui constituera la future fibre.

La goutte de verre et le fil de verre sont enroulés autour d'un tambour dont la rotation est contrôlée. La vitesse de descente de la préforme vers le four et la vitesse de fibrage sont ajustées pour obtenir un diamètre de fibre souhaité. Deux capteurs sans contacts placés sous la préforme et au-dessus du tambour permettent de mesurer le diamètre réel de la

fibre et une poulie placée avant le tambour permet de déterminer la tension appliquée. Si celle-ci est trop forte la fibre risque de casser et, au contraire si elle est faible, le verre va « couler » et le diamètre de la fibre ne sera plus maîtrisable.

Trois facteurs influent sur la tension, à savoir le diamètre de la fibre, la vitesse d'enroulement et la température. Les deux premiers étant dépendants, le paramètre efficace permettant d'ajuster la tension est la température. Plus celle-ci est élevée, plus la viscosité du verre diminue et plus la tension est faible.

5.1.2 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques importantes des verres de chalcogénures sont présentées dans ce paragraphe, notamment les températures caractéristiques qui décrivent cet état de la matière ainsi qu'une définition succincte de la viscosité et du coefficient de dilatation thermique.

Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse T_g correspond à la température pour laquelle le verre devient un solide plastique. La température de transition vitreuse est par définition atteinte lorsque la viscosité est égale à 10^{13} poises [7]. Plus les liaisons interatomiques sont nombreuses et fortes, plus la température de transition vitreuse sera élevée. Les verres de chalcogénures sont des verres à basses T_g , typiquement inférieures à 400°C , alors que le verre de silice possède une T_g élevée, de l'ordre de 1200°C [8].

Température de cristallisation

La température de cristallisation T_x correspond à la température à partir de laquelle la viscosité diminue suffisamment pour permettre aux atomes de diffuser et de se regrouper pour former la phase solide la plus stable thermodynamiquement, c'est-à-dire la phase cristalline.

Viscosité

La viscosité est la grandeur qui caractérise la résistance d'un fluide à l'écoulement. Un solide possède une viscosité quasiment infinie alors qu'un liquide fluide possède une viscosité faible. L'état vitreux est caractérisé par une viscosité quasiment infinie pour une température inférieure à T_g . Sa viscosité devient dépendante de la température lorsque celle-ci est supérieure à T_g . Elle diminue progressivement et continuellement quand la température augmente, permettant ainsi la mise en forme du verre par moulage, soufflage, fibrage, etc.

Coefficient de dilatation thermique

A pression constante, le volume d'un matériau, ou sa longueur, augmente généralement avec la température. Les coefficients de dilatation thermique β et α sont respectivement les coefficients de dilatation thermique volumique et linéaire. Ils sont définis par les relations (5.1) et (5.2) et s'expriment en K^{-1} .

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (5.1)$$

et

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (5.2)$$

Les verres de chalcogénures présentent des coefficients de dilatation thermique linéaires élevés, notamment par rapport à la silice [5, 9, 10, 11, 12]. Plus le coefficient de dilatation est faible, plus le matériau résiste aux chocs thermiques.

5.1.3 Propriétés optiques

Les verres de chalcogénures présentent des propriétés intéressantes du point de vue de leur fenêtre de transmission. Celle-ci est bornée par deux frontières, la frontière *band-gap* aux courtes longueurs d'onde et la frontière d'absorption multiphonon aux longueurs d'onde plus élevées. Ces deux frontières sont intrinsèques au matériau puisqu'elles dépendent des éléments constitutifs de celui-ci.

Frontière *band-gap*

Généralement située dans le domaine UV-Visible, elle correspond à l'absorption de la lumière par transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction. Le *band-gap* (bande interdite) correspond à la différence d'énergie entre ces deux bandes. L'énergie peut-être calculée en connaissant la longueur d'onde de la frontière *band-gap* en utilisant l'équation (5.3). Plus de détails peuvent être trouvés à la référence [13].

$$E = \frac{h * c}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda} \quad (5.3)$$

avec :

- c , la vitesse de la lumière dans le vide.
- h , la constante de Planck ($6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$).
- E , l'énergie de la radiation électromagnétique de longueur d'onde λ (J).

Frontière d'absorption multiphonon

La frontière d'absorption multiphonon nous intéresse particulièrement puisqu'elle est responsable de la coupure aux grandes longueurs d'onde [14]. Elle résulte des vibrations des liaisons chimiques, fondamentale et harmoniques. L'équation (5.4) concerne la longueur d'onde d'absorption d'une liaison :

$$\lambda = 2\pi * c \sqrt{\frac{\mu}{k}} \quad (5.4)$$

avec :

- c , la vitesse de la lumière dans le vide.
- k , la constante de force de la liaison.
- μ , la masse réduite des vibreurs. Pour un vibreur diatomique de masse m_1 et m_2 , on a $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$

Par ailleurs, comme vu précédemment,

$$E = \frac{h * c}{\lambda} \quad (5.5)$$

Il peut être déduit des deux équations (5.4) et (5.5) que lorsque la masse réduite des vibreurs augmente, c'est-à-dire lorsque les masses des atomes sont plus élevées, la longueur d'onde augmente et par conséquent l'énergie de phonon diminue.

Les énergies de phonon d'un matériau seront donc plus faibles en fonction des masses des éléments le constituant, déplaçant ainsi la coupure multiphonon vers les grandes longueurs d'ondes. C'est pourquoi les verres de tellures ($M_{Te} = 127.60 \text{ g.mol}^{-1}$) ont une plus grande fenêtre de transmission que les verre de sélénium ($M_{Se} = 78.96 \text{ g.mol}^{-1}$) et les verres de sulfure ($M_S = 32.07 \text{ g.mol}^{-1}$).

Il faut noter que des bandes d'absorption parasites peuvent être observées dans la fenêtre de transmission du verre. Celles-ci sont dues aux impuretés qui peuvent être présentes dans le réseau vitreux, qui ont elles-mêmes des vibrations propres et qui absorbent donc à une ou plusieurs longueurs d'ondes spécifiques. Les impuretés les plus souvent rencontrées dans les verres de chalcogénures sont les molécules d'eau ou d'oxyde d'un des constituants (oxyde de germanium par exemple).

5.2 Applications des verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont étudiés depuis plusieurs décennies. Ces études ont conduit à des progrès notables pour des applications en optique, notamment grâce à la réalisation de lentilles ou de fibres optiques [15]. Des verres tel que le GASIR (système vitreux Ge-As-Se) ou dans le système vitreux Te-As-Se ont été intensivement étudiés au Laboratoire Verres et Céramiques et trouvent d'ores-et-déjà des applications pour l'imagerie thermique ou la spectroscopie infrarouge déportée. Les applications les plus prometteuses pour les verres de chalcogénures sont décrites dans les sections suivantes.

5.2.1 Verres de chalcogénures pour l'amplification optique

L'amplification optique est un défi majeur pour le domaine des télécommunications. En effet, l'atténuation du signal optique en cours de propagation empêche la télécommunication à longue distance sans amplification. Afin de palier à ce problème, de très nombreuses études ont été réalisées sur l'émission stimulée des ions de terres rares (lanthanides), incorporés dans des fibres de silice, afin d'amplifier le signal atténué. Ces travaux ont vite conduit à des applications commerciales puisqu'un câble transatlantique basé sur l'amplification optique a été posé en 1995 [16].

Les lanthanides, éléments de la ligne 6 du tableau périodique (Du lanthane au lutétium) présentent une structure électronique singulière. En effet, leur niveau électronique $4f$ est partiellement occupé alors que les niveaux $5s$, $5p$ et $6s$ sont totalement remplis ($5s^2 5p^6 6s^2$). Ceci résulte en un « écrantage » qui permet à ces éléments d'être relativement insensibles aux matrices dans lesquelles ils sont incorporés. Les lanthanides sont intégrés sous forme d'ions chargés 3^+ qui possèdent une bande lumineuse intense dans leur niveau électronique $4f$.

De tous les lanthanides, l'erbium est le plus étudié car il possède une transition radiative (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) à $1.53 \mu\text{m}$ [17], longueur d'onde très proche de celle utilisée dans les télécommunications qui est de $1.55 \mu\text{m}$ et qui correspond à la longueur d'onde de moindre absorption des fibres de silice.

L'insertion de terres rares dans une matrice amorphe ou cristalline est rendue plus difficile à cause des interactions ion-ion pouvant survenir lors d'une agrégation du matériau, de la solubilité de ces éléments au-dessus d'une certaine concentration dans la matrice ainsi que des interactions ion-phonon [18]. En effet, la relaxation multiphonon entraîne le dépeuplement du niveau excité, réduisant considérablement la durée de vie de la transition et donc la luminescence [19]. Ce phénomène est fortement dépendant du matériau constituant la matrice dans laquelle est incorporé le lanthanide ainsi que de la structure électronique de ce dernier.

La silice possède une énergie de phonon d'environ 1100 cm^{-1} largement supérieure à celle des verres de chalcogénures, notamment du verre de sélénure As_2Se_3 qui a une valeur de seulement 220 cm^{-1} [18]. Ces faibles énergies de phonons observées pour les verres de chalcogénures augmentent la durée de vie des transitions des terres rares et ainsi le rendement de luminescence. Associée à un indice de réfraction élevé et à l'absence de la bande d'absorption due à la liaison OH, cette particularité fait des verres de chalcogénures des matériaux extrêmement prometteurs dans le domaine de l'amplification optique. De nombreuses études ont par ailleurs été réalisées concernant divers systèmes vitreux dopés Er^{3+} comme Ge-As-Se [20], Ge-As-S-Se [21], Ge-Ga-S [22, 23], Ge-Ga-S-Se [22, 24] ou encore Ge-Ga-As-S [25, 26, 27].

5.2.2 Verres de chalcogénures pour la détection de gaz

De nos jours l'écologie est au coeur de toutes les préoccupations. Dans ce domaine, de grandes avancées doivent notamment être réalisées pour réduire la pollution atmosphérique responsable de la diminution de la couche d'ozone, de l'augmentation de l'effet de serre mais aussi de problème de santé chez les personnes les plus fragiles. La diminution de la pollution atmosphérique ne peut se faire que par un contrôle précis des émissions des gaz polluants tels que les oxydes d'azote NO_x , le dioxyde de soufre SO_2 , l'ozone O_3 , le monoxyde de carbone CO ou encore les composés organiques volatiles (C.O.V.).

Divers équipements sont déjà utilisés pour détecter ces différents polluants. Cependant, même s'ils restent efficaces, ces appareillages présentent pour la plupart de sérieux inconvénients :

- Ils peuvent nécessiter un réétalonnage fréquent.
- Ils peuvent nécessiter des conditions d'emploi particulières, telles que l'utilisation de filtres ou de sources supplémentaires.
- Ils peuvent être encombrants et coûteux.
- Il faut pour la plupart de ces dispositifs effectuer un prélèvement d'air et l'introduire dans l'enceinte d'analyse.

L'industrie des capteurs a de nouveaux besoins comme la minaturisation des composants, dictée par la diminution des coûts mais aussi par la nécessité d'obtenir des capteurs portatifs. Des solutions alternatives doivent donc être trouvées et l'utilisation de verres de chalcogénures est encore une fois extrêmement prometteuse.

En effet, comme il a été rappelé en introduction, ces verres transmettent jusqu'au moins $12\text{ }\mu\text{m}$ dans l'infrarouge, couvrant ainsi largement les absorptions caractéristiques des gaz polluants (NO_2 : $1.54\text{ }\mu\text{m}$ et $6.2\text{ }\mu\text{m}$, SO_2 : $8.7\text{ }\mu\text{m}$, CO : $4.25\text{ }\mu\text{m}$, etc.).

La possibilité de réaliser des capteurs opto-chimiques à base de fibres de chalcogénures a déjà été démontrée au Laboratoire Verres et Céramiques [28, 29, 30]. Basés sur la

spectroscopie d'onde évanescente, ils permettent de détecter une substance qui absorbe une partie de la lumière transmise par réflexion totale dans la fibre de chalcogénure. Le signal recueilli en sorti de fibre permet d'identifier la substance incriminée. Cette méthode a permis récemment de détecter et d'étudier une fuite de CO_2 [31].

Le problème de ces capteurs massifs est leur tenue mécanique faible due à la fibre. La réalisation de microcapteurs à base de verres de chalcogénures est cependant envisagée en utilisant des guides d'ondes planaires, apportant donc une plus forte robustesse et une plus grande compacité au capteur.

5.2.3 Verres de chalcogénures pour l'optique spatiale

Depuis toujours l'humanité cherche à connaître et comprendre ce qui l'entoure. Cette soif de connaissance s'est traduite par des progrès technologiques remarquables au cours du dernier siècle. L'envie d'étudier des objets de plus en plus petits (submicroniques) ou à contrario des objets de plus en plus lointains (étoiles, planètes, etc...) est au coeur de nombreuses recherches scientifiques. Le projet DARWIN, mené par l'European Space Agency (ESA), fait parti de ces études qui motivent au plus haut point les hommes puisqu'elle consiste à analyser les atmosphères d'exo-planètes afin de déterminer si la vie y est possible.

La figure 5.7 présente les spectres infrarouges des planètes Vénus, Terre et Mars. Les signatures de l'ozone (O_3) et de l'eau (H_2O) sont observées uniquement sur le spectre infrarouge de la planète Terre tandis que le dioxyde de carbone (CO_2) est présent sur les trois planètes. Ces trois molécules ont la particularité de posséder des bandes d'absorption caractéristiques dans l'infrarouge moyen et lointain (6.3 μm pour H_2O , 9 μm pour O_3 et 15 μm pour CO_2) [32].

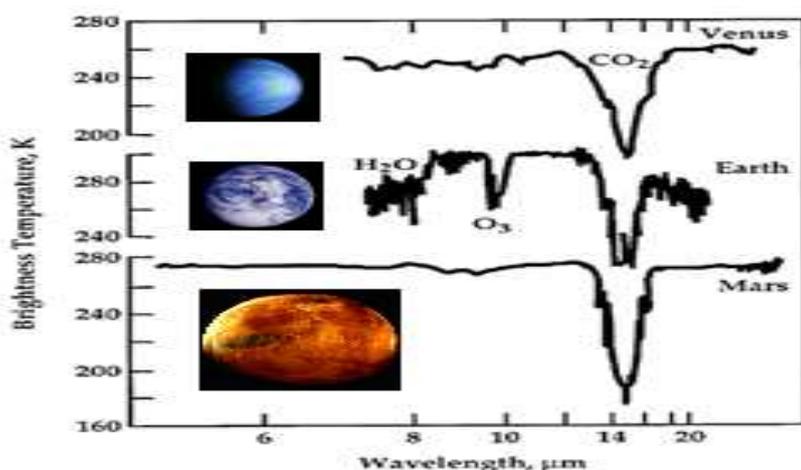


FIGURE 5.7: Spectres infrarouges des planètes Vénus, Mars et Terre.

Pour obtenir de la vie sur une planète, ou du moins pour qu'elle soit viable pour l'espèce humaine, il est admis qu'elle doit être de type tellurique et que son atmosphère soit constituée de ces trois molécules [33]. Une planète de ce type est proche de son étoile et pour détecter son signal il faut pouvoir occulter celui de l'étoile. Pour cela, il faut disposer d'au moins deux télescopes qui vont utiliser la méthode d'interférences destructives afin de supprimer les puissants signaux de l'étoile et ainsi détecter les faibles signaux de la planète. En réalité le projet DARWIN consiste en une flotille de télescopes pour également pouvoir atteindre une résolution angulaire suffisante pour l'étude de ces exo-planètes lointaines [34, 35, 36].

Il est indispensable pour répondre à ce projet de réaliser des interféromètres spatiaux travaillant dans l'infrarouge moyen et lointain ($6\ \mu\text{m}$ à $20\ \mu\text{m}$) et donc de disposer de nouveaux matériaux transparents dans cette fenêtre de transmission optique. Les critères primordiaux auxquels doivent répondre les matériaux sont présentés ci-dessous :

- La fenêtre de transparence. Pour transmettre dans l'infrarouge lointain, les bandes d'absorption dues aux phonons doivent être repoussées vers les grandes longueurs d'onde. Pour cela le matériaux doit posséder des atomes de masses élevées afin de réduire les énergies de phonons.
- Les pertes extrinsèques. Ces pertes dues aux défauts et impuretés présents dans le matériau doivent être faibles.
- La stabilité chimique.
- Les propriétés mécaniques.
- La stabilité thermique. le matériau doit conserver sa structure mécanique et ses propriétés optiques même lors de fortes variations de température. Il doit également être suffisamment stable vis-à-vis de la cristallisation afin de permettre sa mise en forme par fibrage notamment. Il peut être noté que ce point révèle une problématique opposée à celle des mémoires à changement de phase où la phase amorphe doit pouvoir cristalliser très rapidement.

Les verres de chalcogénures sont encore une fois extrêmement prometteurs pour cette application car ce sont les seuls verres qui permettent d'envisager de couvrir une fenêtre de transmission très étendue dans l'infrarouge comme la figure 5.1 le montre. De plus, ils répondent aux autres critères car ils sont chimiquement stables, sont facilement fibrables et possèdent des pertes intrinsèques suffisamment faibles. L'homogénéité du matériaux dépend quant à elle de la qualité de la synthèse du verre de chalcogénure tandis que les stabilités mécanique et thermique dépendent de la composition choisie.

Une partie du travail de thèse a consisté à synthétiser des verres de chalcogénures afin de répondre aux besoins du projet DARWIN.

5.3 Stabilisation de verres dans les systèmes Ga-Ge-Te et Ge-Te par addition d'iodure d'argent

Nous avons pu voir que pour obtenir un matériau dont la fenêtre de transmission s'étend jusqu'à 20 μm , il faut utiliser du tellure, élément plus lourd comparativement au soufre et au sélénium. C'est pourquoi le laboratoire Verres et Céramiques s'est basé sur des verres de tellures [37]. Cependant, cet élément n'est pas le meilleur pour former des réseaux vitreux même en réalisant des trempes thermiques très rapides. Il faut éviter la formation de liaisons métalliques qui favorisent l'apparition de microcristaux de tellure. Des expériences montrent que si les chaînes de tellure sont interrompues, par exemple par la présence de germanium, des verres peuvent être obtenus dans le système Ge-Te [38].

D'autres systèmes vitreux ont également été explorés au cours de précédentes études en se concentrant par exemple le long de la ligne pseudo-binaire $\text{GeTe}_4 / \text{GaTe}_3$ [4]. Ces recherches ont permis d'affiner les domaines d'étude pour obtenir de nouvelles compositions intéressantes. Nous avons choisi au cours de ce travail de thèse de nous concentrer sur les compositions $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ et $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$. Cette dernière composition est celle qui présente les meilleures caractéristiques en terme de transmission optique infrarouge et de stabilité thermique lors de l'étude du système ternaire GaGeTe. Cependant, ces compositions présentent toujours un risque de cristallisation important lors de la mise en forme par fibrage ou par moulage.

La synthèse d'un verre de chalcogénure ainsi que les étapes préalables à sa caractérisation sont décrites dans la section 5.1.1. Nous nous intéresserons dans cette partie à la stabilisation des compositions $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ et $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ par addition d'iodure d'argent.

5.3.1 Système vitreux GaGeTe

Ce système vitreux a été exploré au cours d'une précédente étude en concentrant les investigations le long de la ligne pseudo-binaire $\text{GeTe}_4 / \text{GaTe}_3$ correspondant à un réseau formé de tétraèdres et de triangles connectés entre eux. Treizes compositions vitreuses, nommées TGG1 à TGG13, ont été synthétisées. Les compositions TGG1 à TGG7 sont situées strictement sur la ligne pseudo-binaire $\text{GeTe}_4 / \text{GaTe}_3$ et les compositions TGG8 à TGG13 sont déficitaires ou excédentaires en tellure. Le diagramme ternaire du système GaGeTe est représenté sur la figure 5.8.

Après analyses thermiques différentielles (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) et spectroscopiques de ces différents verres, il apparaît que la composition TGG11 correspondant à $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ possède les meilleures caractéristiques avec notamment une température de transition vitreuse de 172°C et une température de cristallisation de

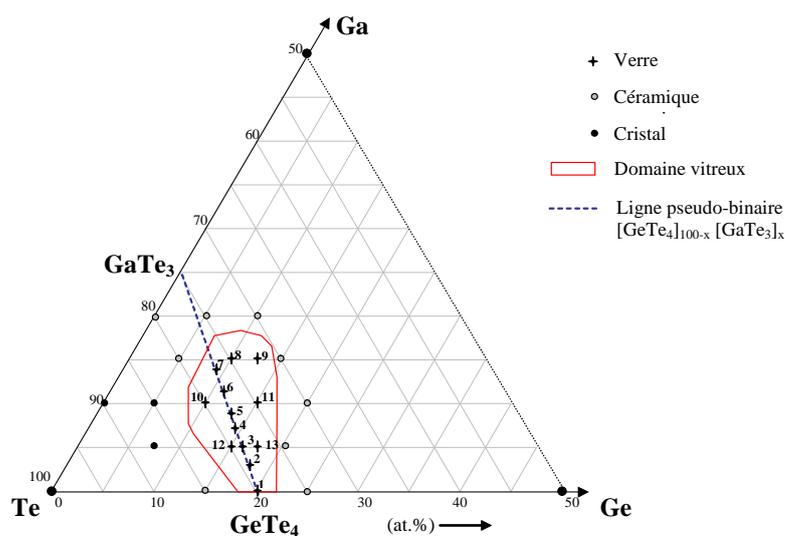


FIGURE 5.8: Diagramme ternaire du système GaGeTe.

285°C. La différence entre ces deux températures, généralement considérée comme critère de stabilité vis-à-vis de la cristallisation, dépasse 100°C.

Pour accroître la fenêtre de transmission vers de plus grandes longueurs d'onde, l'ajout d'iode, élément très lourd, a été considéré. L'iode, ayant une masse molaire de 126.90 g.mol⁻¹, permet en effet de repousser la fenêtre de transmission vers les grandes longueurs d'onde en augmentant la masse réduite des vibrateurs et en diminuant les énergies de phonons. Son rôle est également de capturer les électrons et de casser les chaînes d'atomes. De plus, il a été constaté que son insertion dans les verres de chalcogénure est aisée [39]. Cependant, il s'agit d'un élément très volatil et c'est pourquoi il a été décidé d'utiliser l'iode sous forme d'iodure d'argent plus stable.

Caractérisation thermique

Après la synthèse du verre de chalcogénure, une fois le barreau extrait de l'ampoule de silice, la caractérisation thermique peut être effectuée.

L'analyse thermique par DSC permet d'étudier le comportement du matériau en fonction de la température. Elle consiste en effet à déterminer les flux thermiques que présente l'échantillon lorsqu'il est chauffé. Ces flux thermiques peuvent être de nature endothermique ou exothermique selon que le matériau absorbe ou dégage de la chaleur respectivement. Ces phénomènes sont dus à des changements d'état physique ou chimique et les

températures de ces changements d'état sont ainsi obtenues. Pour un verre de chalcogénure, plusieurs températures caractéristiques sont accessibles, notamment sa température de transition vitreuse et sa température de cristallisation.

La stabilité d'un verre vis-à-vis de la cristallisation peut également être évaluée en utilisant le critère de Hruby donné par la relation (5.6) [40] :

$$H_r = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad (5.6)$$

avec :

- T_g , la température de transition vitreuse.
- T_x , la température de cristallisation.
- T_f , la température de fusion.

Plus la valeur du critère de Hruby est grande, plus le verre est stable vis-à-vis de la cristallisation. Cependant, pour ne pas endommager la cellule de mesure de l'appareillage à cause des vapeurs dégagées par les éléments à haute température, la température finale de l'analyse n'excède généralement pas $T_g + 150^\circ\text{C}$. Cette consigne empêche dans la plupart des cas d'obtenir la valeur de la température de fusion. C'est pourquoi un critère simplifié est utilisé afin de déterminer la stabilité du verre :

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (5.7)$$

Un verre est considéré stable face à la cristallisation lorsque ΔT est supérieure à 100°C . Il peut alors être mis en forme par fibrage ou moulage par exemple.

Quelques milligrammes (entre 5 mg et 15 mg) de l'échantillon sont introduits dans une capsule d'aluminium qui est scellée mécaniquement. Cette capsule est introduite dans l'enceinte de mesure d'une DSC 2910 de *TA Instruments*. Une rampe de température constante de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est appliquée à partir de la température ambiante jusqu'à la température finale qui dépend de la température de transition vitreuse. La rampe de température de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sera toujours appliquée car les valeurs des températures T_g et T_x sont dépendantes de cette rampe. L'analyse DSC d'un échantillon de la composition $(\text{Ga}_{0,10}\text{Ge}_{0,15}\text{Te}_{0,75})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$ est présentée sur la figure 5.9.

D'après cette analyse, la composition vitreuse $(\text{Ga}_{0,10}\text{Ge}_{0,15}\text{Te}_{0,75})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$ présente une température de transition vitreuse de l'ordre de 174°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Aucun pic de cristallisation n'est observé sur le thermogramme jusqu'à 450°C . Cette constatation reflète une excellente stabilité thermique du verre vis-à-vis de la cristallisation avec une valeur de ΔT supérieure à 276°C . La phase vitreuse est donc extrêmement stable, permettant d'envisager une mise en forme par fibrage sans risque de cristallisation.

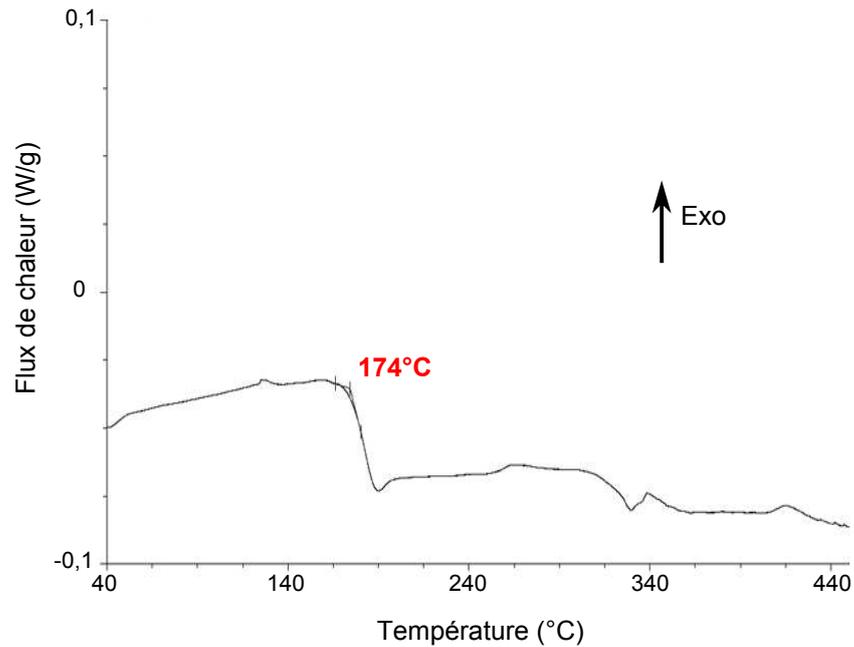


FIGURE 5.9: Analyse DSC de la composition $(\text{Ga}_{0,10}\text{Ge}_{0,15}\text{Te}_{0,75})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$.

Transmission optique

Les mesures de transmission optique ont été effectuées sur des disques de verre polis. Pour préparer les échantillons, le barreau de verre est découpé à l'aide d'une scie à fil diamanté. Les disques obtenus sont d'abord doucis à l'aide de papier en carbure de silicium de différents grains. Les échantillons sont maintenus sur des blocs de laiton pendant cette étape afin d'obtenir des disques à faces parallèles. Cette condition est très importante pour limiter les pertes de Fresnel lors de la mesure de transmission optique. Le polissage est ensuite effectué sur un tapis tournant avec de la poudre d'alumine de $0,5\ \mu\text{m}$. L'épaisseur des échantillons varie typiquement entre $1\ \text{mm}$ et $5\ \text{mm}$.

L'acquisition du spectre de transmission est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre BRUCKER Vector 22 dont la gamme de mesure s'étend de $1,3\ \mu\text{m}$ à $27\ \mu\text{m}$. La figure 5.10 présente le spectre de transmission d'un échantillon de la composition $(\text{Ga}_{0,10}\text{Ge}_{0,15}\text{Te}_{0,75})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$.

Il peut être constaté que le verre de composition $(\text{Ga}_{0,10}\text{Ge}_{0,15}\text{Te}_{0,75})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$ est transparent de $2\ \mu\text{m}$ jusqu'à $20\ \mu\text{m}$. La transmission maximale, de l'ordre de 50%, est principalement limitée par la réflexion en raison de l'indice de réfraction élevé du verre. Les absorptions parasites entre $15\ \mu\text{m}$ et $20\ \mu\text{m}$ sont dues à la présence d'oxygène [41].

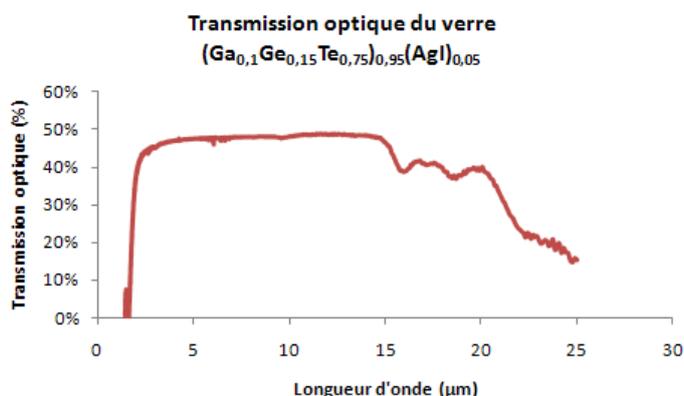


FIGURE 5.10: Fenêtre de transmission optique de la composition $(\text{Ga}_{0,10}\text{Ge}_{0,15}\text{Te}_{0,75})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$.

Le verre de composition $(\text{Ga}_{0,10}\text{Ge}_{0,15}\text{Te}_{0,75})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$ présente donc des propriétés très intéressantes puisqu'il possède une stabilité thermique très élevée, avec notamment une valeur ΔT supérieure à 276°C , ainsi qu'une large fenêtre de transmission infrarouge s'étendant de $2\ \mu\text{m}$ à $20\ \mu\text{m}$. Cependant, des absorptions parasites résultant de la présence d'oxygène sont observées.

5.3.2 Système vitreux GeTe

Suite à ces résultats prometteurs, autant en terme de stabilité thermique qu'en terme de transmission infrarouge, sur le système vitreux GaGeTe stabilisé avec de l'iodure d'argent, il a été décidé de se focaliser sur le système vitreux GeTe. En effet, les verres contenant du gallium ne peuvent pas être purifiés par distillation en raison de la pression partielle très basse de cet élément. Le verre de base sélectionné dans le système GeTe est $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ qui est la composition la plus stable dans ce système binaire.

Plusieurs barreaux de verres ont été synthétisés par la méthode décrite dans le paragraphe 5.1.1.1. Ces barreaux de verres ont ensuite été analysés thermiquement et spectroscopiquement en utilisant les méthodes décrites dans le paragraphe 5.3.1. La figure 5.11 présente les courbes d'analyses thermiques des compositions $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$, $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,90}(\text{AgI})_{0,10}$, $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,85}(\text{AgI})_{0,15}$ et $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,80}(\text{AgI})_{0,20}$.

Les valeurs des différentes températures sont compilées dans le tableau 5.1.

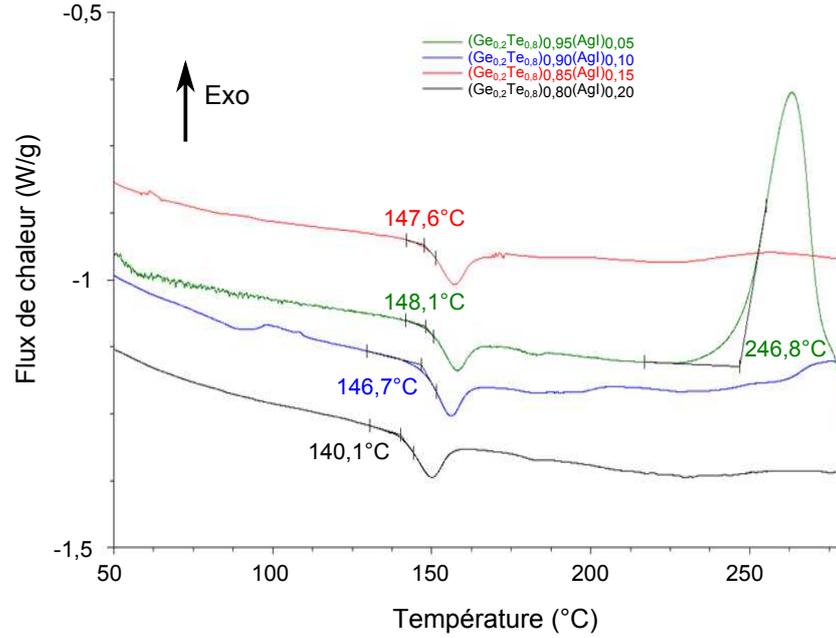


FIGURE 5.11: Analyses thermiques (DSC) des compositions $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$, $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,90}(\text{AgI})_{0,10}$, $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,85}(\text{AgI})_{0,15}$ et $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,80}(\text{AgI})_{0,20}$.

TABLE 5.1: Températures caractéristiques de compositions $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$, $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,90}(\text{AgI})_{0,10}$, $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,85}(\text{AgI})_{0,15}$ et $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,80}(\text{AgI})_{0,20}$.

Composition	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT
$(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$	148,1	246,8	98,7
$(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,90}(\text{AgI})_{0,10}$	146,7	-	-
$(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,85}(\text{AgI})_{0,15}$	147,6	-	-
$(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,80}(\text{AgI})_{0,20}$	140,1	-	-

Une légère diminution de la température de transition vitreuse est observée en fonction du pourcentage d'iodure d'argent présent dans la composition vitreuse. Il peut également être observé que seule la composition $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$ présente un pic de cristallisation à 247°C. La valeur ΔT de cette composition, d'environ 99°C, montre que ce verre est tout de même stable thermiquement. Lorsque le pourcentage d'iodure d'argent est plus important, aucun pic de cristallisation n'est observé jusqu'à 280°C. Les valeurs ΔT sont donc supérieures à 130°C. Ces compositions sont donc très stables thermiquement ce qui permet d'envisager un fibrage sans risque excessif de cristallisation.

Les fenêtres de transmission des différentes compositions ont été déterminées après trai-

tement mécanique du barreau de verre, c'est-à-dire découpage et polissage. La figure 5.12 présente la fenêtre de transmission infrarouge de la composition $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,90}(\text{AgI})_{0,10}$ obtenue sur un disque d'une épaisseur de 4,74 mm.

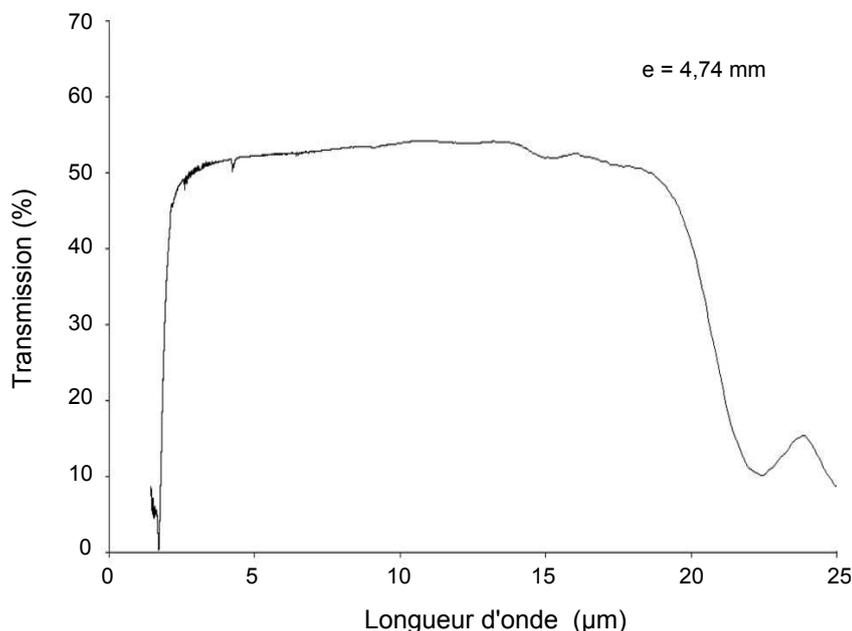


FIGURE 5.12: Fenêtres de transmission infrarouge de la composition $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,90}(\text{AgI})_{0,10}$.

Même si les verres de chalcogénures sont généralement opaques dans le spectre visible, ils possèdent pour la plupart une large transmission dans l'infrarouge. C'est le cas pour la composition $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,90}(\text{AgI})_{0,10}$ puisqu'il peut être constaté que la fenêtre de transmission s'étend du proche infrarouge à 1,7 μm jusqu'à l'infrarouge lointain à 25 μm, avec une coupure à environ 20 μm associée principalement aux vibrations des liaisons covalentes Ge-Te et Ge-I, leurs énergies de liaisons étant similaires ($171,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $186,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement). Le pourcentage de transmission se situe aux alentours de 50% pour les longueurs d'ondes comprises entre 3 μm et 20 μm et aucun pic d'absorption significatif dû aux impuretés n'est observé alors que les éléments de départ n'ont pas été purifiés. Le même type de comportement est observé pour les différentes compositions contenant de l'iodure d'argent avec notamment une transmission au-delà de 20 μm. La suppression du gallium permet donc de s'affranchir des absorptions parasites observées entre 15 μm et 20 μm pour la composition $(\text{Ga}_{0,10}\text{Ge}_{0,15}\text{Te}_{0,75})_{0,95}(\text{AgI})_{0,05}$ tout en conservant une grande fenêtre de transmission grâce à l'iode. L'ajout de plus de 5% d'iode n'entraîne pas de modifications de la fenêtre de transmission.

Les différents verres étudiés sont extrêmement prometteurs pour le projet DARWIN car ils présentent de bonnes caractéristiques thermiques et notamment de très bonnes

stabilités vis-à-vis de la cristallisation. Ils ont aussi l'avantage de posséder une fenêtre de transmission étendue dans l'infrarouge jusqu'à 20 μm répondant ainsi au cahier des charges.

Un premier essai de fibrage a été réalisé sur la composition $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,90}(\text{AgI})_{0,10}$ et la courbe d'atténuation de la fibre obtenue est présentée sur la figure 5.13.

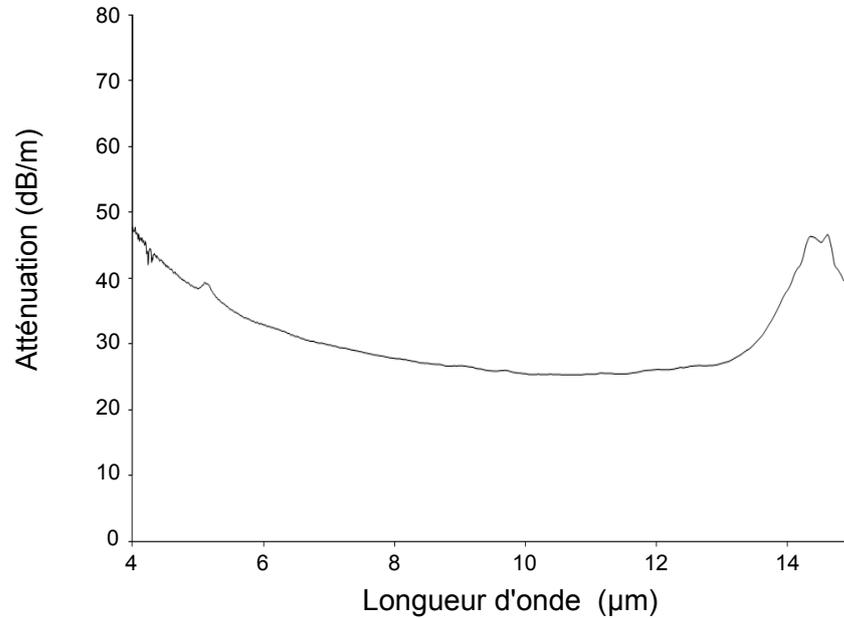


FIGURE 5.13: Courbe d'atténuation de la fibre obtenue à partir de la composition $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,90}(\text{AgI})_{0,10}$.

L'atténuation, mesurée entre 4 μm et 15 μm , diminue jusqu'à une valeur de 25 $\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$ pour une longueur d'onde de 11 μm . Cette valeur est très encourageante en tenant compte qu'aucune purification n'a été réalisée. Des améliorations peuvent être attendues en effectuant des synthèses plus poussées.

5.4 Conclusion

Un élargissement du travail de thèse a été décrit au cours de ce chapitre. En effet nous avons pu voir que les matériaux à base de chalcogènes sont utilisés dans divers domaines. Plus particulièrement, les verres de chalcogénures sont étudiés de manière intensive, notamment en raison de leur transmission exceptionnelle dans l'infrarouge moyen et lointain. Différentes propriétés et applications potentielles de ces verres ont été discutées.

Les résultats obtenus sur la stabilisation des verres $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$ par addition d'iodure d'argent se sont révélés extrêmement prometteurs dans le cadre du projet DARWIN. En effet, la stabilité thermique des verres obtenus a été fortement augmentée tout en conservant des fenêtres de transmission étendues au-delà de 20 μm . La purification des matières premières et/ou du verre est nécessaire pour minimiser les pertes optiques dues aux impuretés, en particulier l'oxygène. Une première fibre de composition $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,90}(\text{AgI})_{0,10}$ a permis d'obtenir une atténuation de l'ordre de 25 $\text{dB}\cdot\text{m}^{-1}$ pour une longueur d'onde de 11 μm ce qui est encourageant en considérant qu'aucune purification n'a été effectuée.

Bibliographie

- [1] A.R. Hilton. Optical properties of chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2 :28–39, January 1970.
- [2] A.M. Andriesh. Properties of chalcogenide glasses for optical waveguides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 77-78(Part 2) :1219–1228, December 1985.
- [3] C. Quemard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthelemy, and J. Lucas. Chalcogenide glasses with high non linear optical properties for telecommunications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(8) :1435–1440, August 2001.
- [4] S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Pledel, X.-H. Zhang, F. Smektala, and J. Lucas. A family of Far-Infrared-Transmitting glasses in the GaGeTe system for space applications. *Advanced Functional Materials*, 16(14) :1847–1852, 2006.
- [5] P. Klocek. *Handbook of infrared optical materials*. M. Dekker, 1991.
- [6] C.M. Baldwin, R.M. Almeida, and J.D. Mackenzie. Halide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 43(3) :309–344, April 1981.
- [7] J. Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*. Masson, Paris, 1982. p. 379-387.
- [8] J. A. Bucaro and H. D. Dardy. High temperature brillouin scattering in fused quartz. *Journal of Applied Physics*, 1974.
- [9] S. Hocdé. *Fibres optiques en verre infrarouge. Applications en chimie et biologie*. Ph. d. thesis.
- [10] E. Thomson. The mechanical, thermal and optical properties of fused silica. *Journal of the Franklin Institute*, 200(3) :313–326, September 1925.
- [11] X. H. Zhang, Y. Guimond, and Y. Bellec. Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326-327 :519–523, October 2003.
- [12] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd Edition*. CRC Press, 83rd edition, June 2002.
- [13] K. Saito and A. J. Ikushima. Absorption edge in silica glass. *Physical Review B*, 62(13) :8584, October 2000.
- [14] C. Kittel. *Physique de l'état solide : Cours et problèmes*. Dunod, 7e édition édition, September 2005.
- [15] X.H. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Pledel, and J. Lucas. Glasses for seeing beyond visible. *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 14(2) :432–442, 2008. PMID : 18067106.
- [16] Cable sous-marin en fibre optique. <http://fr.wikipedia.org/>.
- [17] J. Fick, E.J. Knystautas, A. Villeneuve, F. Schiettekatte, S. Roorda, and K.A. Richardson. High photoluminescence in erbium-doped chalcogenide thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 272(2-3) :200–208, 2000.

- [18] A. J. Kenyon. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, 26(4-5) :225–284, 2002.
- [19] M. D. Shinn, W. A. Sibley, M. G. Drexhage, and R. N. Brown. Optical transitions of Er^{3+} ions in fluorozirconate glass. *Physical Review B*, 27(11) :6635, June 1983.
- [20] S.Q. Gu, S. Ramachandran, E.E. Reuter, D.A. Turnbull, J.T. Verdeyen, and S.G. Bishop. Novel broad-band excitation of Er^{3+} luminescence in chalcogenide glasses. *Applied Physics Letters*, page 670, 1995.
- [21] S. Ramachandran and S. G. Bishop. Excitation of Er^{3+} emission by host glass absorption in sputtered films of Er -doped $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{25}\text{S}_{25}$ glass. *Applied Physics Letters*, 1998.
- [22] T. Yu. Ivanova, A. A. Man'shina, A. V. Kurochkin, Yu. S. Tver'yanovich, and V. B. Smirnov. Er^{3+} to glass matrix energy transfer in $\text{Ga-Ge-S}:\text{Er}^{3+}$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 298(1) :7–14, February 2002.
- [23] Z. G. Ivanova, V. S. Vassilev, E. Cernoskova, and Z. Cernosek. Physicochemical, structural and fluorescence properties of Er -doped Ge-S-Ga glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(1) :107–110, January 2003.
- [24] A. Tverjanovich, Ya. G. Grigoriev, S. V. Degtyarev, A. V. Kurochkin, A. A. Man'shina, T. Yu. Ivanova, A. Povolotskiy, and Yu. S. Tveryanovich. Up-conversion luminescence efficiency in Er -doped chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326-327 :311–315, October 2003.
- [25] D.A. Turnbull, B.G. Aitken, and S.G. Bishop. Broad-band excitation mechanism for photoluminescence in Er -doped $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_{1.7}\text{As}_{8.3}\text{S}_{65}$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 244(2) :260–266, 1999.
- [26] R. S. Quimby and B. G. Aitken. Multiphonon energy gap law in rare-earth doped chalcogenide glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 320(1-3) :100–112, June 2003.
- [27] Yong Gyu Choi, Kyong Hon Kim, Byoung Joo Lee, Yong Beom Shin, You Song Kim, and Jong Heo. Emission properties of the $\text{Er}^{3+} :4\text{I}_{11/2} \rightarrow 4\text{I}_{13/2}$ transition in Er^{3+} - and $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -doped Ge-Ga-As-S glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 278(1-3) :137–144, December 2000.
- [28] J. Keirsse, C. Boussard-Pledel, O. Loreal, O. Sire, B. Bureau, B. Turlin, P. Leroyer, and J. Lucas. Chalcogenide glass fibers used as biosensors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326-327 :430–433, October 2003.
- [29] D. Le Coq, C. Boussard-Pledel, G. Fonteneau, T. Pain, B. Bureau, and J. L. Adam. Chalcogenide double index fibers : fabrication, design, and application as a chemical sensor. *Materials Research Bulletin*, 38(13) :1745–1754, October 2003.
- [30] S. Mauriceon, B. Bureau, C. Boussard-Pledel, A.J. Faber, X.H. Zhang, W. Geliesen, and J. Lucas. Te -rich Ge-Te-Se glass for the CO_2 infrared detection at $15 \mu\text{m}$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(37-42) :2074–2078, October 2009.

- [31] Frédéric Charpentier, Bruno Bureau, Johann Troles, Catherine Boussard-Plédel, Karine Michel-Le Pierrès, Frédéric Smektala, and Jean-Luc Adam. Infrared monitoring of underground CO₂ storage using chalcogenide glass fibers. *Optical Materials*, 31(3) :496–500, January 2009.
- [32] V.F. Kokorina. *Glasses for infrared optics*. CRC Press (Boca Raton).
- [33] T. Owen. In, *Strategies for the Search for Life in the Universe*. Papagiannis, M.D., 1 edition, December 1980.
- [34] J. R. P. Angel, A. Y. S. Cheng, and N. J. Woolf. A space telescope for infrared spectroscopy of earth-like planets. *Nature*, 322(6077) :341–343, July 1986.
- [35] A. Léger, M. Pirre, and F.J. Marceau. Search for primitive life on a distant planet : relevance of o₂ and o₃ detections. *Astronomy and astrophysics*, 277(1) :309–313, 1993.
- [36] A. Leger, J.M. Mariotti, B. Mennesson, M. Ollivier, J.L. Puget, D. Rouan, and J. Schneider. Could we search for primitive life on extrasolar planets in the near future ? the DARWIN project. *Icarus*, 123(2) :249–255, 1996.
- [37] A.A. Wilhelm, C. Boussard-Plédel, Q. Coulombier, J. Lucas, B. Bureau, and P. Lucas. Development of Far-Infrared-Transmitting te based glasses suitable for carbon dioxide detection and space optics. *Advanced Materials*, 19(22) :3796–3800, 2007.
- [38] Bruno Bureau, Sylvain Danto, Hong Li Ma, Catherine Boussard-Plédel, Xiang Hua Zhang, and Jacques Lucas. Tellurium based glasses : A ruthless glass to crystal competition. *Solid State Sciences*, 10(4) :427–433, April 2008.
- [39] M. Rozé, L. Calvez, Y. Ledemi, H.L. Ma, J. Lucas, and X.H. Zhang. Optical and thermo-mechanical properties of new Ge-Ga-Se-AgI glasses. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 10(1) :141–144, 2008.
- [40] B. Frumarova, M. Frumar, and J. Malek. New halide glasses [the system CdCl₂-PbCl₂-KI-PbO]. *Materials research bulletin*, 29(10) :1035–1040, 1994.
- [41] Shaoqian Zhang, Xiang hua Zhang, Marc Barillot, Laurent Calvez, Catherine Bousard, Bruno Bureau, Jacques Lucas, Volker Kirschner, and Gilles Parent. Purification of Te₇₅Ga₁₀Ge₁₅ glass for far infrared transmitting optics for space application. *Optical Materials*, 32(9) :1055–1059, July 2010.

Conclusion

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le cadre du projet e-PCRAM mené conjointement entre le CEA/LETI et *STMicroelectronics*. Celui-ci vise à réaliser des mémoires PCRAM embarquées, présentant une durée de vie de 10 ans à une température de 150°C, pour des applications à hautes températures (typiquement le marché automobile où des cellules mémoires peuvent se retrouver dans un environnement proche du moteur de la voiture).

La technologie des mémoires Flash, malgré des progrès considérables réalisés ces dernières années en termes de réduction de taille, se trouve proche de ses limites physiques de fonctionnement. Avec un marché des mémoires non-volatiles toujours grandissant porté par des dispositifs grand public, tels que les téléphones portables, les appareils photos numériques ou encore les clés USB, il est crucial de trouver pour les prochaines années une technologie nouvelle qui pourra être utilisée sur plusieurs générations (nœud technologiques). Les mémoires PCRAM sont considérées comme une des technologies de mémoires non-volatiles les plus prometteuses pour remplacer celle des mémoires Flash du fait de leurs durées et vitesses de fonctionnement élevées.

Cependant, deux inconvénients majeurs freinent l'expansion des mémoires PCRAM. Basé sur une transition réversible entre un état cristallin et un état amorphe par effet Joule provoqué par différentes impulsions électriques, le fonctionnement de ce type de mémoires nécessite toujours l'utilisation de forts courants d'effacement (d'amorphisation). Le second désavantage est lié à la rétention des données, faible à hautes températures à cause de la cristallisation spontanée de la phase amorphe métastable.

Deux axes de recherches principaux ont donc été explorés. Premièrement, l'investigation de différents matériaux à changement de phase en vue de l'augmentation de la stabilité thermique de la phase amorphe pour des applications à hautes températures. Deuxièmement, l'étude du matériau à changement de phase aux faibles dimensions de manière à réduire les courants d'effacements.

Notre étude sur les différents matériaux à changement de phase s'est tout d'abord portée sur le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, matériau référence dans le domaine du disque optique, le plus étudié

dans la littérature. Sa température de cristallisation, ainsi que son énergie d'activation de cristallisation ont été déterminées, faisant apparaître son incompatibilité avec l'application désirée puisqu'une durée de vie de 10 ans a été estimée pour une température de seulement 63,5°C. Le matériau GeTe, disposant d'une température de cristallisation plus élevée que le matériau référence, a ensuite été étudié avec les mêmes techniques. L'estimation de la température de stabilité de la phase amorphe pour une durée de vie de 10 ans s'est révélée trop faible mais supérieure à celle du Ge₂Sb₂Te₅, à savoir 81,7°C. Différentes études antérieures démontrant que le dopage des matériaux à changement de phase permettait d'augmenter la température de cristallisation, il a été décidé de doper le matériau GeTe à l'aide des éléments azote, carbone et bore. Dans tous les cas, une augmentation de la température de cristallisation a effectivement été constatée. Il apparaît notamment que les matériaux (GeTe)_{0,90}N_{0,10}, (GeTe)_{0,90}B_{0,10} et (GeTe)_{0,96}C_{0,04} présentent des stabilités thermiques pour des durées de vie de 10 ans estimées à 148,6°C, 175,7°C et 207°C respectivement. Ces résultats très prometteurs sont complétés par différentes études sur les cinétiques d'amorphisation et de cristallisation, effectuées par le biais du testeur statique utilisant des impulsions laser, qui ont permis de voir que ces matériaux disposaient de vitesses de changement de phase du même ordre de grandeur que le matériau Ge₂Sb₂Te₅ même si elles restent légèrement moins élevées. Les mécanismes de cristallisation ont également été investigués, permettant de constater que les matériaux GeTe et GeTe dopés possèdent des cristallisations dominées par la croissance des grains cristallins, contrairement au matériau Ge₂Sb₂Te₅ dont la cristallisation est dominée par le processus de nucléation. Ce comportement permet ainsi d'envisager une diminution du risque d'apparition de nucléation spontanée et donc une plus grande stabilité thermique. Les matériaux, intégrés dans des cellules mémoires type PME1, ont présenté des propriétés très intéressantes. Plus particulièrement, les cellules de GeTe disposent de temps de fonctionnement très courts puisqu'une impulsion électrique de seulement 25 ns permet d'obtenir un contraste électrique de plus de deux décades entre l'état amorphe et l'état cristallin. A titre d'exemple, il faut appliquer une impulsion d'une durée de 100 ns pour obtenir le même contraste électrique avec des cellules de Ge₂Sb₂Te₅. Les impulsions de programmation nécessaires pour les matériaux GeTe dopés se sont révélées plus longues mais la réversibilité constatée entre les deux états, leurs bons contrastes électriques et leurs durées élevées, notamment pour les matériaux GeTe dopés bore, permettent d'envisager leur utilisation dans des cellules PCRAM fonctionnelles. L'impact du dopage sur les structures amorphes et cristallines a également été étudié durant ce projet e-PCRAM. Nous avons pu constater qu'il n'y avait pas de modifications fondamentales du matériau à l'ordre local puisque les analyses EXAFS ont révélé des longueurs de liaisons similaires entre les atomes de germanium et de tellure. Cependant, à un ordre plus global, les analyses DRX ont montré l'apparition d'une phase cubique, suggérant que les atomes de dopants, et plus particulièrement l'azote, remplacent préférentiellement les atomes de tellure dans le réseau cristallin du GeTe pour former des liaisons Ge-N.

Nous avons ensuite voulu étudier le comportement des matériaux réduits à de faibles dimensions. Pour cela, nous nous sommes concentrés en premier lieu sur le matériau standard Ge₂Sb₂Te₅. La conception d'un empilement « simplifié », basée sur la réa-

lisation de structures de type MESA permettant de confiner tridimensionnellement le matériau à changement de phase, s'est révélée plus difficile qu'escomptée et un travail d'optimisation des étapes de fabrication, notamment de gravure et de polissage mécano-chimique, a été réalisé. L'étude par microscopie, réalisée sur la structure finale, a permis de constater que le réseau de plots confinés conduisait le courant. Les caractéristiques courant-tension déterminées sur les plots de différents diamètres ont révélé une évolution de la tension seuil V_{th} , démontrant l'efficacité du confinement thermique sur la tension d'écriture. Cependant, aucune modification du courant transmis n'a pu être mise en évidence lors de l'application des impulsions d'amorphisation d'intensités et de durées variable. Des simulations nous ont permis de voir que la densité de courant évoluait très peu, sous la pointe du microscope à force atomique, en fonction de la taille de la zone « possiblement » amorphisée. Seule une amorphisation complète du plot permet d'observer, d'après nos simulations, une variation du courant transmis. Ce phénomène peut expliquer notre incapacité à valider expérimentalement une possible amorphisation du matériau.

Il serait intéressant, pour la suite, d'encapsuler les différents matériaux à changement de phase que nous avons étudié dans cette structure afin de continuer à identifier, puis lever, un certain nombre de verrous technologiques dus aux procédés de fabrication.

Nous avons finalement effectué un élargissement du travail de thèse en nous intéressant aux matériaux à base de chalcogènes pour une autre application que les mémoires PCRAM. Ainsi, nous avons étudié plus particulièrement les verres de chalcogénures pour une utilisation dans le domaine de l'optique spatiale. En nous intéressant plus particulièrement à deux compositions, à savoir $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$, nous avons augmenté significativement leurs stabilités thermiques par l'ajout d'iodure d'argent, tout en conservant d'excellentes fenêtres de transmission infrarouges, au-delà de 20 μm . L'atténuation d'une première fibre de la composition $(\text{Ge}_{0,2}\text{Te}_{0,8})_{0,90}(\text{AgI})_{0,10}$ a été mesurée à 25 dB.m^{-1} pour une longueur d'onde de 11 μm , résultat très prometteur en considérant qu'aucune purification n'a été effectuée, et permet de positionner ce verre comme un des candidats potentiels dans le cadre du projet Darwin.

Annexes

Sommaire

Annexe 1	257
Annexe 2	262
Annexe 3	269
Annexe 4	271
Bibliographie	275

Annexe 1 : Mécanismes physiques de cristallisation

La stabilité d'un système est dépendante de son énergie f , définie par l'équation (8) :

$$f = U + P.V - T.S \quad (8)$$

avec :

- U , l'énergie interne.
- P , la pression.
- V , le volume.
- T , la température.
- S , l'entropie du système.

Lorsque l'énergie libre est minimale, le système est stable. La transition de phase entre un état amorphe 1 et un état cristallin 2 est dépendante de la différence $\Delta f = f_2 - f_1$ des énergies libres de ces deux états.

La formation d'une phase amorphe repose en général sur le refroidissement très rapide d'une phase liquide de manière à empêcher la nucléation apparaissant entre la température de fusion T_m et la température de transition vitreuse T_g . Le refroidissement brutal permet donc la suppression de la cristallisation conduisant à l'état cristallin, état le plus stable thermodynamiquement sous T_m , et la phase amorphe obtenue est instable thermodynamiquement. La figure 14 permet d'observer que si suffisamment d'énergie est apportée au système, celui-ci, initialement amorphe, pourra retourner dans son état cristallin thermodynamiquement plus faible. L'énergie à fournir est l'énergie d'activation qui représente donc la barrière énergétique entre les deux états. Comme cette énergie ne peut être fournie que thermiquement, elle est reliée à la température de cristallisation du matériau. Par conséquent, plus ces deux paramètres seront élevés, plus la phase amorphe sera thermiquement stable.

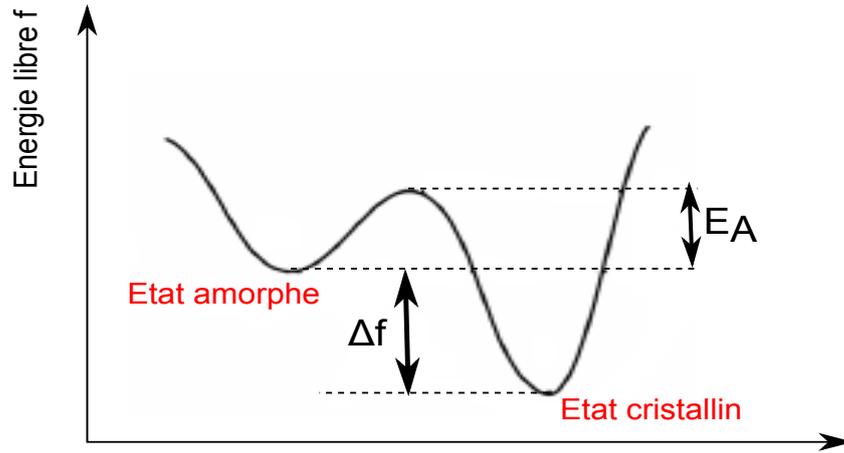


FIGURE 14: Evolution de l'énergie libre d'un système selon son état, amorphe ou cristallin.

Lorsque la réaction de nucléation est homogène, la probabilité de nucléation est la même dans tout le volume de la phase initiale. L'apparition dans cette phase initiale d'une petite particule stable, sphérique et de rayon r entraîne une variation de l'énergie libre selon l'équation (9).

$$\Delta f = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta F_v \tag{9}$$

Avec ΔF_v , la variation d'énergie libre de Gibbs par unité de volume et γ , l'énergie de surface par unité d'aire de surface séparant les deux phases. La courbe présentant Δf en fonction de r est tracée sur la figure 15.

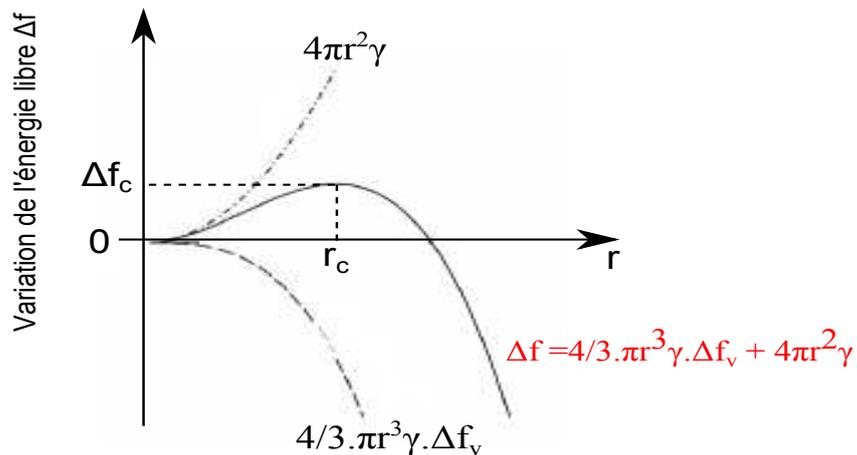


FIGURE 15: Evolution de la variation Δf d'une particule en fonction de son rayon r .

La courbe présente un maximum d'énergie libre pour un rayon critique appelé r_c . En dessous de cette valeur les particules se désagrègeront afin de diminuer l'énergie libre alors que celles dont le rayon sera supérieur à r_c croîtront pour également diminuer l'énergie libre. Les particules dont le rayon est inférieur à r_c sont appelées embryons alors que les autres sont appelées nucléi. Pour former un nucléus, il faut apporter une certaine quantité d'énergie au système Δf_c , qui correspond à une énergie d'activation de nucléation. Les expressions de r_c et Δf_c sont données par le changement de signe de la dérivée de l'équation (9).

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta F_v} \quad (10)$$

et

$$\Delta f_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta F_v)^2} \quad (11)$$

Pour une transformation liquide-solide, l'équation (12) peut être écrite :

$$\Delta F_v = \frac{\Delta h_v(T_m - T)}{T_m} \quad (12)$$

avec T_m la température d'équilibre au point de fusion pour laquelle $\Delta F_v = 0$, T la température de transformation et Δh_v la variation d'enthalpie par unité de volume et supposée indépendante de la température. Les équations (11) et (12) donnent :

$$\Delta f_c = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3(\Delta h_v)^2 (T_m - T)^2} \quad (13)$$

L'équation (13) permet de voir que l'énergie d'activation de nucléation Δf_c augmente avec l'énergie libre de l'interface liquide-cristal γ et avec la diminution de l'enthalpie de fusion Δh_v et du refroidissement $\Delta T = T_m - T$. Une estimation du nombre de particules atteignant le rayon critique r_c peut être effectuée en utilisant une distribution statistique de type Maxwell-Boltzmann, exprimée par l'équation (14).

$$N_c = N_t \cdot \exp(\Delta f_c / k_B T) \quad (14)$$

Avec N_t , le nombre total de particule par unité de volume dans la phase initiale. L'ajout d'atomes dans la nouvelle phase fait croître les nucléi. Le taux d'addition des atomes est proportionnel à la fréquence d'insertion de ces nouveaux atomes que multiplie le nombre d'atomes au voisinage immédiat du nucléus noté s^* . L'équation (15) permet d'exprimer le taux de nucléation résultant :

$$\frac{dN}{dt} = N_c \cdot \nu \cdot s^* \quad (15)$$

De plus, comme le mouvement des atomes s'insérant dans le nucléus est diffusif, l'équation (16) s'applique :

$$\nu \propto \exp(\Delta f_D / k_B T) \quad (16)$$

Avec Δf_D , l'énergie d'activation de diffusion, c'est-à-dire l'énergie d'activation de croissance des cristallites (grains cristallins). Les équations (12), (13) et (14) permettent de calculer les variations du taux de nucléation en fonction de la température. Le taux de nucléation I est exprimé dans l'équation (17) :

$$I = \frac{dN}{dt} \propto s^* \exp\left(-\frac{\Delta f_c + \Delta f_D}{k_B T}\right) \quad (17)$$

Δf_c est fonction de la température, infinie pour $T = T_m$, c'est-à-dire lorsque l'état liquide et l'état cristallin sont à l'équilibre, le taux de nucléation I est alors nul. Lorsque $T < T_m$, Δf_c est une fonction finie. Le taux de nucléation augmente lorsque la température diminue, entraînant une diminution de Δf_c devenant négligeable devant Δf_D . Cependant, quand Δf_c devient négligeable par rapport à Δf_D , le taux de nucléation se met à décroître avec la température. Un maximum du taux de nucléation peut donc avoir lieu pour des températures nettement inférieures à T_m . Après formation, le nucléus diminue son énergie libre par croissance.

La croissance d'une particule correspond à l'augmentation de sa taille après sa nucléation et pour cela, il est nécessaire que des atomes traversent l'interface entre le nucléus et la phase initiale, donc qu'ils possèdent une énergie supérieure à la barrière de potentiel entre les deux phases. Cette nouvelle phase issue de la nucléation possède un taux de croissance déterminé à partir du flux d'atomes se produisant entre les deux phases. L'équation (18) permet d'exprimer le flux d'atomes u_{ij}^* d'une phase i vers une phase j .

$$u_{ij}^* = n_i \cdot \nu_i \cdot p_i \cdot B_j \cdot \exp\left(\frac{U_{g,ij}}{k_B T}\right) \quad (18)$$

avec :

- n_i , la densité d'atomes de la phase i au niveau de l'interface.
- ν_i , la fréquence de passage de la phase i vers la phase j .
- p_i , la probabilité qu'un atome de la phase i situé à l'interface puisse aller dans la phase j et B_j la probabilité que cet atome reste dans la phase j .

– $U_{g,ij}$, le potentiel d'énergie entre les deux phases.

La différence entre u_{ij}^* et u_{ji}^* permet d'obtenir le flux net d'atomes. Si n_i , ν_i , p_i et B_j sont équivalents pour les deux phases, l'équation (19) peut être écrite :

$$u^* = n.\nu.p.B.(\exp(\frac{U_{g,ji}}{k_B T}) - \exp(\frac{U_{g,ij}}{k_B T})) = n.\nu.p.B. \exp(\frac{U_{g,ji}}{k_B T}).(1 - \exp(\frac{\Delta f_{atome}}{k_B T})) \quad (19)$$

Avec Δf_{atome} , la différence d'énergie libre entre la phase liquide et la phase cristalline pour chaque atome. La multiplication de l'équation (19) par le volume de l'atome V_{atome} ainsi que par un facteur $\xi < 1$ [1], prenant en compte la non-uniformité dans la distribution des atomes à l'interface des deux phases, permet d'obtenir l'équation finale du taux de croissance (20) :

$$u = V_{atome}.\xi.n.\nu.p.B. \exp(\frac{U_{g,ji}}{k_B T}).(1 - \exp(\frac{\Delta f_{atome}}{k_B T})) \quad (20)$$

La vitesse de croissance d'un nucléus augmente lorsque le refroidissement est plus important. Cependant elle peut aussi diminuer lorsque l'énergie chute. Le maximum de la vitesse de cristallisation, celle-ci combinant la taux de nucléation et la vitesse de croissance, se produit pour des températures supérieures à celle correspondant au maximum de nucléation. Ce phénomène est décrit par la théorie de Johnson-Mehl-Avrami [2, 3].

Cependant, il faut remarquer que cette étude se base sur des considérations phénoménologiques car la détermination du taux de nucléation repose sur l'hypothèse d'une distribution des nucléus à l'état d'équilibre thermodynamique. Cette hypothèse est fautive dans le cas où la phase liquide est refroidit brutalement sous la température de transition vitreuse T_g . Le taux de nucléation est donc également une fonction du temps avant d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Le taux de nucléation dépend donc essentiellement du nombre de nucléi, mais en-dessous d'un temps τ appelé temps d'incubation, aucune nucléation ne peut être observée [4].

Annexe 2 : la diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD, *X-Ray Diffraction*) est une méthode permettant d'analyser la structure des matériaux à l'état cristallin et d'obtenir des informations sur la nature du cristal étudié. Cette caractérisation est primordiale pour l'étude des matériaux à changement de phase dans leur(s) phase(s) cristalline(s). La figure 16 présente le principe de la diffraction des rayons X par un maillage plan représentatif d'une structure cristalline idéale.

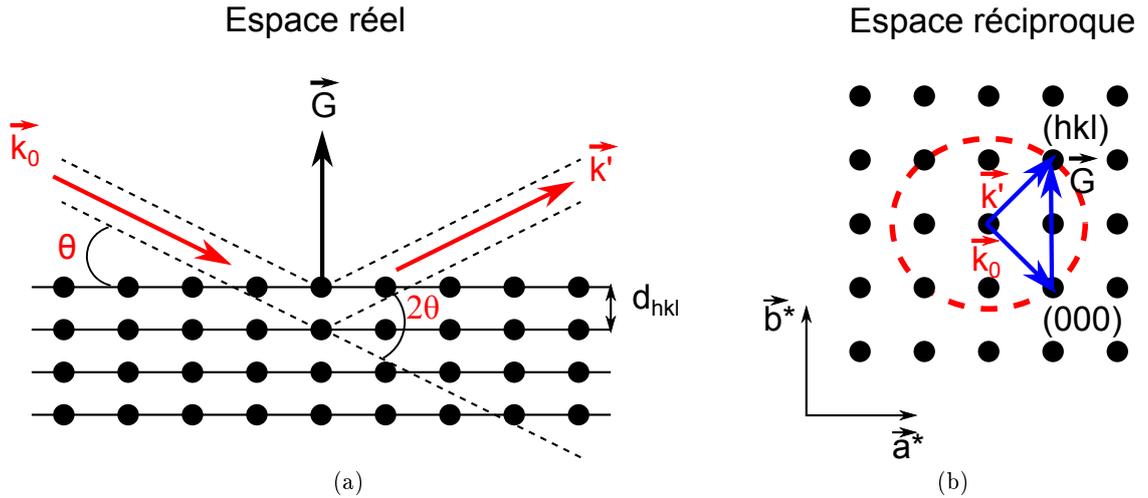


FIGURE 16: Principe de la diffraction des rayons X. (a) représente l'espace réel tandis (b) représente l'espace réciproque.

Lorsqu'un atome ou un groupe d'atome possède une périodicité spatiale, les ondes cohérentes diffractées par chaque élément périodique interfèrent. Des pics d'interférences apparaissent sur les spectres de diffraction des rayons X et leurs positions, leurs formes et leurs intensités sont caractéristiques des propriétés structurales à l'échelle atomique. Des interférences constructives ont lieu si la relation appelée condition de Bragg est satisfaite (équation (21)) :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (21)$$

avec :

- d_{hkl} , la distance inter-réticulaire entre deux plans de même famille (hkl) .
- θ , l'angle d'incidence du faisceau X d'analyse.
- n , l'ordre de diffraction.

– λ , la longueur d'onde du faisceau X incident.

Comme un cristal idéal est composé d'une succession de mailles élémentaires, seule la diffraction d'une de ces mailles permet de rendre compte du cristal complet. Une maille élémentaire est définie par trois vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . La position de tout point appartenant à cette maille est une combinaison linéaire de ces trois vecteurs, $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ (u , v et w sont des nombres entiers).

Le concept d'espace réciproque est défini de façon à reproduire à l'infini un volume périodique. De cette façon, le modèle obtenu ne dispose plus de conditions aux bords (surfaces). Lorsqu'une analyse DRX est effectuée, les informations sur la structure cristalline du matériau étudié sont obtenues dans l'espace réciproque. Celui-ci est défini par trois vecteurs réciproques \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* à partir de ceux du réseau cristallin :

$$\vec{a}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}$$

$$\vec{b}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}$$

$$\vec{c}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}$$

Le réseau réciproque est la somme de tous les points définis par le vecteur position \vec{G} qui s'exprime :

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

avec h , k et l les indices de Miller. Dans le cas d'un cristal, il y a une infinité de plans dans lesquels les atomes sont placés périodiquement. Ces plans, appelés plans réticulaires, peuvent être définis perpendiculairement à un vecteur du réseau réciproque. La distance séparant deux plans réticulaires voisins perpendiculaires au même vecteur du réseau réciproque est appelée distance inter-réticulaire et s'exprime :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}$$

Lorsque le vecteur d'ondes diffusées \vec{k}' est égal au vecteur réciproque \vec{G} , la condition de Bragg concernant les interférences constructives est satisfaite. Le concept d'espace réciproque simplifie la visualisation de la condition de Bragg car, comme le montre la figure 16, si l'angle séparant les rayons incident et diffracté est égal à 2θ , l'équation (22) peut être écrite :

$$2 \cdot \left| \vec{k}_0 \right| \cdot \sin \theta = \left| \vec{G}_{hkl} \right| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (22)$$

ce qui permet d'obtenir l'équation de la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda$$

Un point de l'espace réciproque est égal à une infinité de plans équidistants dans l'espace réel.

En plus de permettre l'identification des phases cristallines par l'indexation des pics de diffraction, la diffraction des rayons X conduit à l'obtention de la taille des grains cristallins, de l'état de contrainte au niveau local ainsi qu'au paramètre de maille élémentaire.

Détermination de la taille des grains cristallin (cristallites) : Généralement, pour un cristal idéal infini, l'intensité diffractée a lieu uniquement au niveau des nœuds du réseau réciproque. Les pics de Bragg associés à ces nœuds sont donc des fonctions de Dirac infiniment étroites. Comme le cristal est en pratique d'épaisseur finie et que le faisceau de rayons X incident s'atténue dans la matière, le volume de diffraction cohérent diminue provoquant un élargissement des nœuds du réseau réciproque. Les largeurs à mi-hauteur des pics de Bragg correspondant à ces nœuds augmentent donc également.

Si une couche mince d'épaisseur D , faible devant la longueur d'extinction des rayons X (qui est de plusieurs micromètres dans les semi-conducteurs), possédant $(m+1)$ plans cristallographiques espacés d'une distance d , est étudiée par diffraction X, son profil de diffraction en fonction de l'angle d'incidence θ donnera un pic de Bragg. La largeur à mi-hauteur $\beta_{1/2}$ de ce pic est exprimée par l'équation (23) qui est la formule de Scherrer :

$$\beta_{1/2} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{2 \cdot D \cdot \cos \theta_0} \quad (23)$$

$\beta_{1/2}$ s'exprime en radians, λ correspond à la longueur d'onde du faisceau source (1,5406 Å) et θ_0 est l'angle qui satisfait la condition de Bragg.

En pratique, l'élargissement du profil des raies est dû à deux facteurs, d'un côté les imperfections structurales par rapport au cristal idéal, et de l'autre les aberrations instrumentales. Ainsi le vrai profil des raies est obtenu en simulant le profil mesuré grâce au profil expérimental préalablement déterminé par une mesure de référence sur une poudre connue ayant une orientation aléatoire des grains. Le calcul de D permet donc d'obtenir directement la taille du grain cristallin orienté selon les indices hkl de la raie mesurée correspondante.

Mesure de l'état de contrainte : Plusieurs facteurs peuvent provoquer des contraintes dans les matériaux à changement de phase :

- La méthode de dépôt.
- Le traitement thermique.
- Le traitement chimique.
- Le changement de phase.

Ces contraintes peuvent influencer sur les propriétés thermiques du film mince déposé sur le substrat ou encore sur les propriétés optiques et électriques du matériaux à changement de phase.

Le principe de la mesure repose sur la déformation de la distance inter-réticulaire d_{hkl} d'une famille de plans cristallins (hkl). L'équation (24) permet d'exprimer la mesure de la déformation :

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{0,hkl}}{d_{0,hkl}} \quad (24)$$

avec $d_{0,hkl}$, la distance inter-réticulaire du matériau libre de contrainte. Cette déformation est liée au déplacement $\Delta 2\theta$ de la raie de diffraction correspondante.

Dans le plan de l'échantillon, la contrainte suivant la direction φ est liée à la mesure de la variation de l'angle de diffraction 2θ , elle-même mesurée en fonction de l'angle ψ comme la figure 17 le montre. Généralement, la tension ε et la déformation σ le long de l'axe défini par les angles φ et ψ s'expriment :

$$\varepsilon'_{\varphi,\psi} = \sin^2 \psi (\varepsilon_{11} \cdot \cos^2 \varphi + \varepsilon_{22} \cdot \sin 2\varphi + \varepsilon_{22} \cdot \sin^2 \varphi - \varepsilon_{33}) + \varepsilon_{33} + \sin 2\psi (\varepsilon_{13} \cdot \cos \varphi + \varepsilon_{23} \cdot \sin \varphi)$$

et

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1 + \nu} \left(\varepsilon_{ij} + \delta_{ij} \cdot \frac{\nu}{1 - 2\nu} \cdot (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) \right)$$

Annexes

avec

$$\delta_{ij} \begin{cases} = 1 & \text{si } i = j \\ = 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

E est le module d'Young et ν le coefficient de Poisson du matériau étudié.

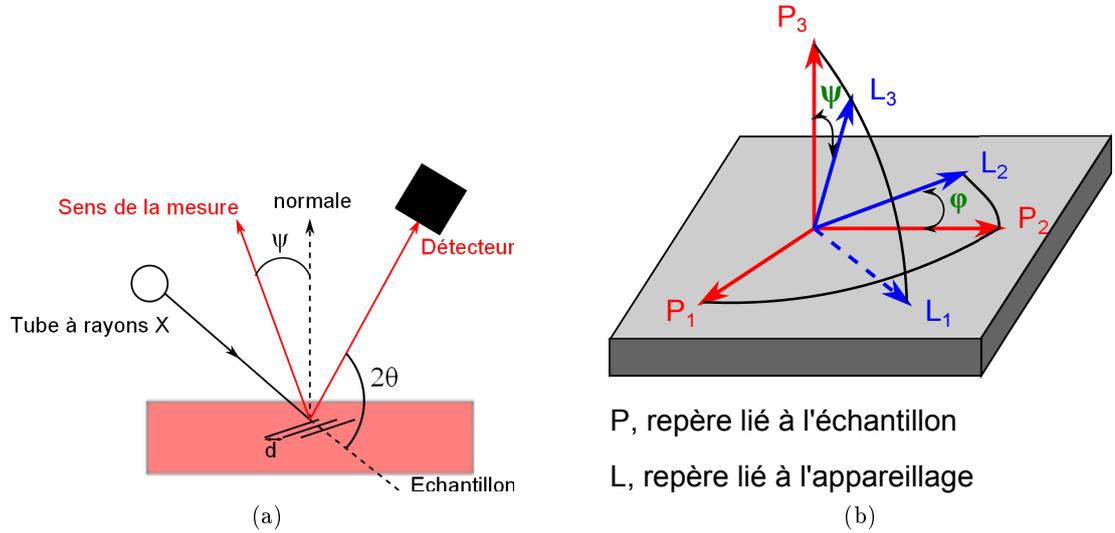


FIGURE 17: (a) Principe de la mesure DRX et (b) définition des angles φ et ψ .

Le tenseur complet dans la couche affectée par les rayons X est déterminé par la mesure de $\varepsilon'_{\varphi,\psi}$ suivant au moins trois directions φ . Les déformations de cisaillement ε_{13} et ε_{23} provoquent un dédoublement des courbes $d = f(\sin^2 \psi)$ (Figure 18a).

Le cas des films minces (quelques dizaines de nm) est particulier. La contrainte normale et le cisaillement en surface sont supposés inexistantes et donc les composantes ε_{i3} du tenseur de contraintes sont nulles. Le cas des films minces est donc uniquement composé de contraintes biaxiales et la relation exprimant $\varepsilon'_{\varphi,\psi}$ donne la loi des $\sin^2 \psi$:

$$\varepsilon'_{\varphi,\psi} = \frac{1 + \nu}{E} \cdot \sigma_{\varphi} \cdot \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (25)$$

avec

$$\sigma_{\varphi} = \sigma_{11} \cdot \cos^2 \varphi + \sigma_{12} \cdot \sin 2\varphi + \sigma_{22} \cdot \sin^2 \varphi \quad (26)$$

Lorsque le matériau est homogène et isotrope, la courbe du tenseur $\varepsilon'_{\varphi,\psi}$ en fonction de $\sin^2 \psi$ est linéaire comme présenté sur la figure 18b.

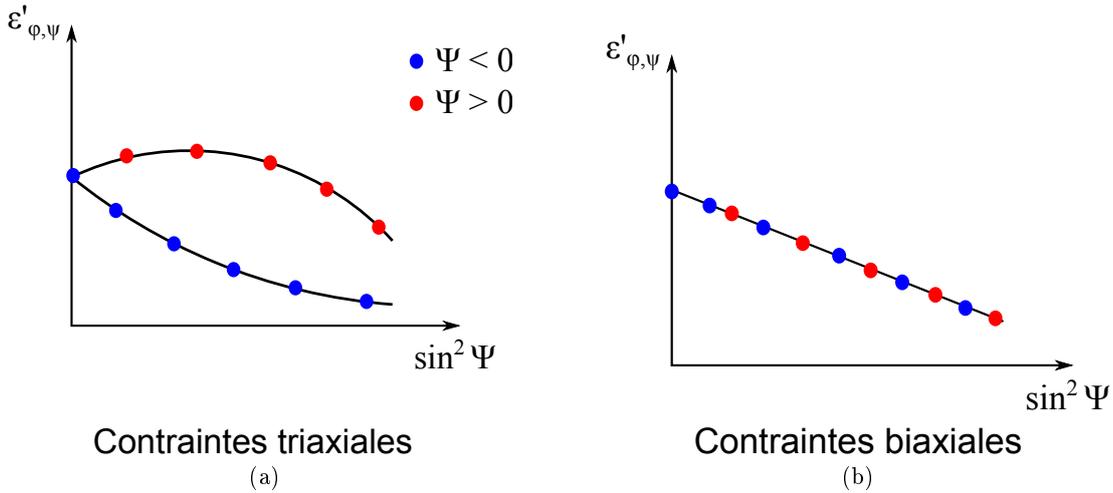


FIGURE 18: Représentation de la fonction $\varepsilon = \sin^2 \psi$ pour (a) des contraintes triaxiales et (b) des contraintes biaxiales. Dans le cas des contraintes biaxiales, la fonction ε est linéaire quelque soit le signe de ψ .

Paramètre de maille : Le paramètre de maille est caractéristique de la dimension de la maille élémentaire ainsi que de la symétrie. Il est déterminé par le biais de l'équation de Bragg dans laquelle la valeur de la position du pic de Bragg indexé (hkl) est insérée. Pour une structure cubique simple, le paramètre de maille s'écrit :

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (27)$$

Ce paramètre de maille qui est donc déduit directement du spectre de l'analyse DRX peut être affecté par l'état de contrainte du matériau dû au traitement thermique par exemple. Pour pouvoir réaliser une analyse comparative entre les propriétés structurales de différents matériaux, il faut donc pouvoir s'affranchir de ces contraintes extrinsèques. Pour cela, la mesure de l'état de contrainte par la méthode des $\sin^2 \psi$ permet d'obtenir la distance inter-réticulaire d_{hkl} libre de contraintes si les propriétés du matériau non contraint sont connues.

Pour chaque valeur de ψ , la déformation ε est donc mesurée grâce à la position du pic de Bragg indexé (hkl) à partir des équations (24) et (27). La régression linéaire de la courbe ε en fonction de $\sin^2 \psi$ permet de calculer le coefficient directeur ainsi que l'ordonnée à l'origine de l'équation (25) si les contraintes sont supposées biaxiales. L'équation (28) donne la valeur théorique de l'angle ψ pour un matériau non contraint :

$$\sin^2 \psi_0 = \frac{2\nu}{1 + \nu} \quad (28)$$

Annexes

En utilisant la valeur de l'équation (28) dans l'équation (25) et grâce aux valeurs du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine, la déformation libre de contraintes extrinsèques ε_0 peut être calculée. Grâce à l'équation (24), la distance inter-réticulaire libre de contraintes extrinsèques $d_{0,hkl}$ peut être obtenue. Il faut noter que pour utiliser cette méthode, la valeur du coefficient de Poisson ν doit être connue.

Annexe 3 : la réflexion des rayons X (XRR)

L'analyse par réflexion des rayons X (XRR, *X-Ray Reflectivity*) est une méthode non destructive permettant de déterminer principalement les densités et épaisseurs des matériaux.

La loi de Descartes dit que l'angle de réfraction i_2 d'un faisceau lumineux franchissant une interface s'exprime suivant la relation (29) :

$$n_1 \cdot \sin i_1 = n_2 \cdot \sin i_2 \quad (29)$$

avec :

- n_1 et n_2 , les indices des deux différents milieux 1 et 2 séparés par l'interface.
- i_1 et i_2 , les angles du faisceau par rapport à la normale à l'interface.

La loi de Descartes est également valable dans le cas d'un faisceau atteignant une surface à angle rasant. Dans la gamme spectrale des rayons X, tous les matériaux possèdent un indice n légèrement inférieur à 1. Celui-ci peut donc être exprimé $n = 1 - \delta$, avec δ un nombre positif très faible de l'ordre de 10^{-6} . Ce terme correctif, qui est proportionnel à la densité électronique du matériau ainsi qu'au carré de la longueur d'onde s'exprime selon l'équation (30) :

$$\delta = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot \rho \cdot \lambda^2 \quad (30)$$

avec :

- λ , la longueur d'onde du faisceau incident.
- ρ , la masse volumique du matériau ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Si l'angle d'incidence θ mesuré par rapport à l'interface est égal à $90 - i_1$, alors :

$$\cos \theta = n \sin i_2 = (1 - \delta) \sin i_2$$

Un angle critique θ_c existe donc en dessous duquel la réflexion est totale. Cet angle critique est exprimé par la relation (31) :

$$\cos \theta_c = 1 - \delta = 1 - 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot \rho \cdot \lambda^2 \quad (31)$$

Annexes

Au travers de l'équation (31), il apparaît que l'angle critique θ_c est directement lié à la masse volumique ρ du matériau étudié. Pour des angles supérieurs à θ_c , une partie du faisceau incident peut être réfléchi et l'autre transmise dans le matériau. Lorsque la partie transmise du faisceau arrive à l'interface matériau / substrat, une partie va à nouveau se réfléchir, retourner vers la surface et s'ajouter avec le faisceau réfléchi par la surface, créant ainsi des interférences.

Les oscillations observées sur un spectre d'analyse par réflexion des rayons X, appelées franges de Kiessig, sont donc le résultat des interférences entre les rayons X réfléchis aux interfaces air / matériau et matériau / substrat. La période de ces oscillations, dépendante de la différence de chemin optique entre les deux ondes, permet de calculer l'épaisseur du matériau par la biais de l'équation (32) :

$$e = \frac{\lambda}{2 \cdot \Delta\theta} \quad (32)$$

avec :

- e , l'épaisseur du matériau étudié.
- λ , la longueur d'onde du faisceau X incident.
- $\Delta\theta$, la période des franges de Kiessig.

Pour un échantillon composé de différentes couches, plusieurs angles critiques seront déterminés si la densité du substrat est supérieure à celles des matériaux déposés. Les franges de Kiessig seront alors modulées par autant de fréquences et une modélisation informatique de l'échantillon sera nécessaire pour déterminer les différentes caractéristiques des matériaux. Le principe de la méthode d'analyse par réflexion des rayons X est décrit sur la figure 19.

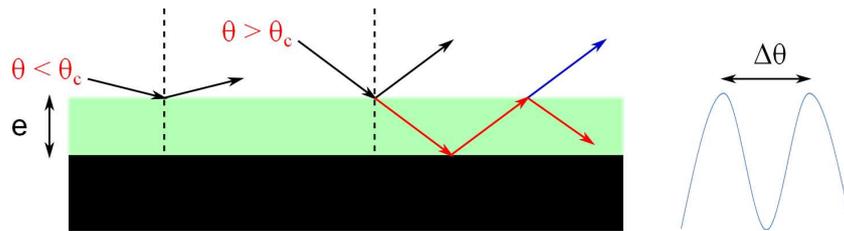


FIGURE 19: Schéma du principe de la mesure par réflexion des rayons X.

Annexe 4 : L'ellipsométrie spectroscopique

Le principe de l'ellipsométrie repose sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion sur la surface de l'échantillon [5, 6]. Un ellipsomètre ne mesure donc physiquement que deux paramètres, à savoir l'état de polarisation de la lumière et l'intensité du rayonnement réfléchi. Les paramètres physiques de l'échantillon analysé sont issus de modèles des interactions onde-matière.

La figure 20 représente une onde plane polarisée rencontrant une surface avec un angle d'incidence Φ_0 . Une partie de cette onde est transmise ou absorbée tandis qu'une autre partie est réfléchie par la surface. Dans les deux cas, l'état de polarisation de la lumière a changé et cette modification dépend de la surface étudiée. Les états de polarisation d'une onde en réflexion ou en transmission à l'interface de deux milieux isotropes sont les états linéaires, parallèles p et perpendiculaires s au plan d'incidence. Le champ électrique \vec{E}^i peut se décomposer suivant un axe \vec{E}_p^i parallèle au plan d'incidence et un axe \vec{E}_s^i perpendiculaire au plan d'incidence. Après réflexion, le champ électrique \vec{E}^r peut être représenté par les coefficients de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle r_p et une polarisation perpendiculaire r_s comme le montre les équations (33) et (34) :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = |r_p| \exp(i.\delta_p) \quad (33)$$

et

$$r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = |r_s| \exp(i.\delta_s) \quad (34)$$

Les coefficients de réflexion sont des grandeurs complexes, dont leur module $|r|$ représente la modification (l'atténuation) de l'amplitude de la composante du champ électrique, et leur phase δ le retard introduit par la réflexion. La quantité mesurée est le rapport entre ces deux coefficients. Il s'écrit en ellipsométrie suivant l'équation (35) :

$$p = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp(i(\delta_p - \delta_s)) = \tan \Psi \exp(i.\Delta) \quad (35)$$

avec :

- $\tan \Psi$, le rapport des modules.
- Δ , la différence de phase.

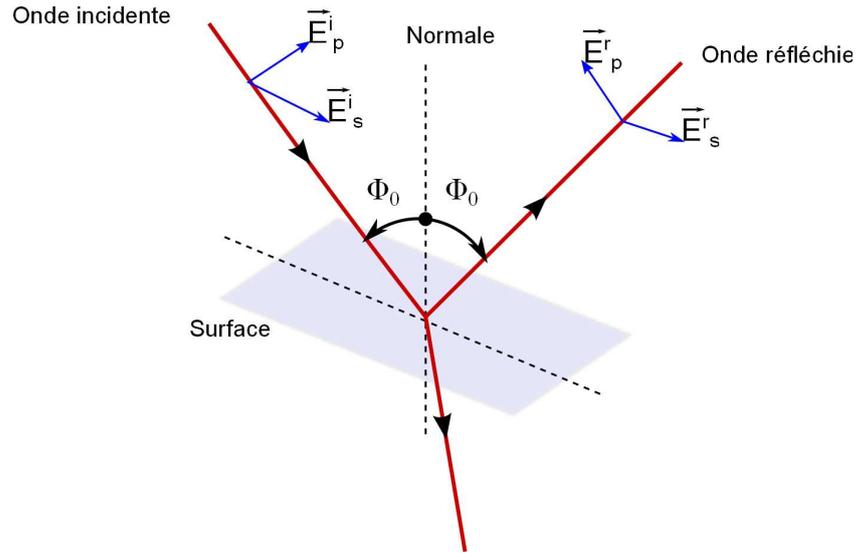


FIGURE 20: Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon.

Les paramètres Ψ et Δ , représentant respectivement l'amplitude réfléchie et la différence de phase après réflexion, sont caractéristiques de la surface étudiée et sont appelés angles ellipsométriques. Dans un milieu isotrope, ils ne dépendent que de la longueur d'onde λ et de l'angle d'incidence Φ_0 .

Après réflexion de l'onde sur la surface, l'extrémité du vecteur du champ électrique décrit généralement une ellipse dont l'ellipticité est décrite par Ψ et l'angle de rotation par Δ [7]. $|p|$ est généralement différent de 1, signifiant que les deux composantes optiques incidentes sont différemment atténuées et retardées par la réflexion. La connaissance des phases et amplitudes absolues n'est donc pas nécessaire rendant la mesure indépendante des fluctuations éventuelles de la source.

Il y a deux grandes catégories d'ellipsomètres qui comportent quatre éléments essentiels comme présenté sur la figure 2.8, à savoir une source lumineuse, un polariseur, un analyseur et un détecteur. L'ellipsomètre à extinction dispose d'un compensateur, placé entre le polariseur et l'échantillon, et orienté de façon à obtenir une polarisation rectiligne après réflexion. La position angulaire de la polarisation avec l'analyseur est déterminée par l'extinction du signal. Les paramètres sont donc donnés par les orientations du polariseur, de l'analyseur et du compensateur. L'ellipsométrie par extinction est une méthode lente présentant l'inconvénient de toujours travailler au minimum de signal.

L'autre grande catégorie d'ellipsométrie est celle à modulation permettant, au contraire de l'ellipsométrie à extinction, d'obtenir des mesures rapides sur un large domaine spectral. Cependant la présence d'éléments en rotation implique de prendre quelques précautions au niveau de l'alignement optique des composants. Un ellipsomètre à modulation par polarisateur tournant est présenté sur la figure 21.

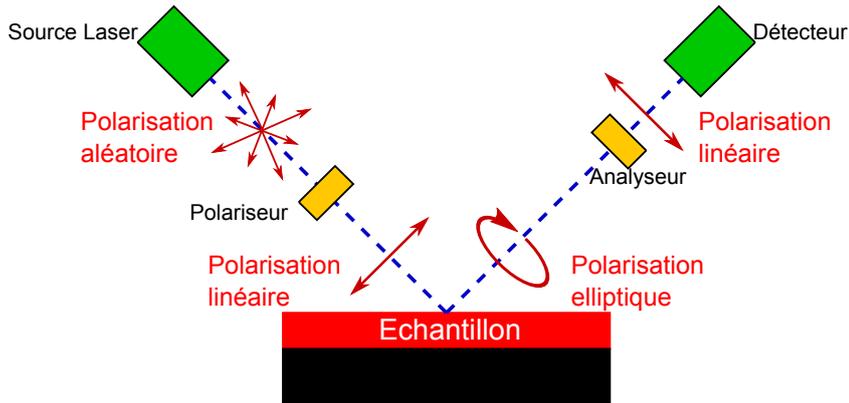


FIGURE 21: Etats de polarisation du faisceau lumineux après les différents éléments constituant l'ellipsomètre à modulation par polarisateur tournant.

La figure 21 schématise donc également les différents états de polarisation du faisceau dans un montage ellipsométrique à modulation par polarisateur tournant. En effet, la source fournit une lumière polarisée aléatoirement. Lorsque le faisceau a traversé le polariseur, la polarisation est rectiligne et celle-ci devient elliptique après réflexion sur la surface de l'échantillon. Enfin, lorsque le faisceau a traversé l'analyseur, la polarisation redevient linéaire. Comme la position angulaire de l'analyseur est fixe, il n'est pas nécessaire de disposer d'un détecteur insensible à la polarisation. Le spectromètre, qui modifie la polarisation du faisceau, peut donc être placé entre l'analyseur et le détecteur.

L'état de polarisation du faisceau peut être exprimé après chaque élément de l'ellipsomètre par le système matriciel de JONES grâce à l'équation (36) :

$$\begin{bmatrix} E_p \\ E_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos A & -\sin A \\ \sin A & \cos A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \omega t & \sin \omega t \\ -\sin \omega t & \cos \omega t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix} \quad (36)$$

Si cette équation est simplifiée à $E = D.C.B.A$, l'influence de chaque élément peut être perçue grâce à la figure 22 :

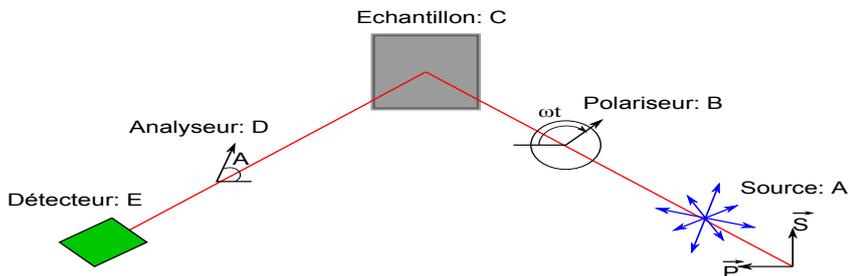


FIGURE 22: Influence des différents éléments constituant un ellipsomètre à modulation par polarisateur tournant sur la polarisation du faisceau.

Annexes

Après linéarisation du système matriciel de Jones, l'intensité détectée est décrite par l'équation (37) :

$$I = \left| \vec{E}_r \right|^2 = I_0 (1 + \alpha \cos 2\omega t + \beta \sin 2\omega t) \quad (37)$$

avec :

$$\alpha = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A}$$

$$\beta = 2 \cos \Delta \frac{\tan \Psi \cdot \tan A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A}$$

$$I_0 = \frac{|r_s|^2 |E_0|^2}{2} \cos^2 A (\tan^2 \Psi + \tan^2 A)$$

L'utilisation du système matriciel permet d'obtenir des coefficients ellipsométriques α et β indépendants de l'intensité de la lampe et donc de s'affranchir de toute mesure de référence. Les équations (38) et (39) permettent d'exprimer les paramètres ellipsométriques :

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} \tan A \quad (38)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \quad (39)$$

Le signal détecté est échantillonné et intégré. Ceci permet d'obtenir directement les coefficients α et β (ainsi que I_0). Les paramètres ellipsométriques $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ peuvent alors être calculés.

Bibliographie

- [1] D.R. Uhlmann. A kinetic treatment of glass formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 7(4) :337–348, 1972.
- [2] Melvin Avrami. Kinetics of phase change. i general theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12) :1103, 1939.
- [3] W.A. Johnson and R.F. Mehl. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *AIME Transactions*, 135(416) :43, 1939.
- [4] J.A. Kalbs. *Crystallization kinetics in antimony and tellurium alloys used for phase-change recording*. PhD thesis, RWTH Aachen University, Germany, 2006.
- [5] W.A. Shurcliff. *Polarized light : production and use*. Harvard University Press, Cambridge, England, 1962.
- [6] R. M. A Azzam and N. M Bashara. *Ellipsometry and polarized light* / R. M. A. Azzam and N. M. Bashara. North-Holland Pub. Co. ; sole distributors for the U.S.A. and Canada, Elsevier North-Holland, Amsterdam ; New York : New York ;, 1977. Bibliographical references and indexes.
- [7] Rolf H. Muller. Definitions and conventions in ellipsometry. *Surface Science*, 16 :14–33, August 1969.

Résumé

Les mémoires électriques à changement de phase (PCRAM) sont reconnues comme étant très prometteuses pour s'imposer comme la prochaine génération de mémoires non-volatiles du fait de leurs excellentes vitesses de fonctionnement et endurance. Cependant, deux problèmes majeurs doivent être résolus pour permettre leur percée sur le marché des mémoires, à savoir une durée de rétention de l'information faible aux températures élevées et une consommation électrique encore trop importante. Au cours de ce travail de thèse, plusieurs nouveaux matériaux à changement de phase à base d'éléments chalcogènes ont été étudiés afin d'adresser le marché des mémoires embarquées fonctionnant à hautes températures. Les propriétés du matériau GeTe ont ainsi été comparées à celle du matériau référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et l'influence du dopage en azote, carbone ou bore dans le matériau GeTe a été estimée. Il a été constaté une large amélioration de la stabilité thermique de la phase amorphe GeTe comparée à celle de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, effet exacerbé par le dopage. Le processus de fabrication d'un empilement inédit est décrit et l'impact du confinement sur la consommation énergétique a été évalué sur le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ par le biais d'une analyse par microscopie à force atomique en mode électrique. Un élargissement du travail de thèse a été réalisé en s'intéressant aux verres de chalcogénures infrarouges pour l'optique spatiale. Il est constaté que l'addition d'iodure d'argent aux systèmes vitreux GeTe et GaGeTe permet d'améliorer leurs stabilités thermiques et d'accroître leurs fenêtres de transmission infrarouge.

mots clés changement de phase, alliages GeTe, analyse AFM, verres infrarouges.

Abstract

Phase Change Random Access Memories (PCRAM) are recognized as very promising candidate for the next-generation nonvolatile memory because of their excellent operating speeds and endurance. However, two major problems must be solved to allow their breakthrough in the memory market, namely a low period of data retention at high temperatures and too large power consumption. In this thesis, several new phase change materials based on chalcogen elements were studied in order to address the market for embedded memories operating at high temperatures. GeTe material properties have been compared to that of the reference material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and the influence of doping with nitrogen, carbon or boron in GeTe material was estimated. It has been observed a large improvement in thermal stability of the GeTe amorphous phase compared to that of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, even more exacerbated by the doping. The process flow of a new stack is described and the impact of confinement on energy consumption was assessed on the material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ through an analysis by atomic force microscopy. An extension of the thesis work was done by focusing on the infrared chalcogenide glasses for optical space. It was found that the addition of silver iodide in glassy systems GeTe and GaGeTe improves their thermal stability and increases their infrared transmission windows.

key words phase-change materials, GeTe alloys, AFM analysis, infrared glasses.

VU :

Le Directeur de Thèse
(Nom et Prénom)

VU :

Le Responsable de l'École Doctorale

VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le

Le Président de l'Université de Rennes 1

Guy CATHELINÉAU

VU après soutenance pour autorisation de publication :

Le Président de Jury,
(Nom et Prénom)

