

TABLES DES MATIERES

Introduction	17
Chapitre 1 PCRAM : Vers une mémoire universelle ?	21
1 Etat de l'art des mémoires	22
1.1 Mémoires actuelles	22
1.1.1 Mémoires volatiles : Mémoires RAM	22
1.1.2 Mémoires non volatiles	24
1.2 Mémoires RAM innovantes (FeRAM, MRAM, ReRAM)	29
1.2.1 FeRAM	29
1.2.2 MRAM	31
1.2.3 ReRAM	33
1.3 Mémoires Flash vs. Mémoires émergentes	40
2 Applications des PCRAM aux mémoires embarquées	41
2.1 Cahier des charges du matériau à changement de phase idéal	41
2.2 Les matériaux sélectionnés	42
a) Le $Ge_{53}Te_{47}$	42
b) Le $Ge_{53}Te_{47}$ dopé	43
c) Le $Ge_{18}Sb_{82}$	44
d) Le $Ge_{18}Sb_{82}$ dopé N	45
2.3 Les deux classes de matériaux à changement de phase	45
2.4 Problématique de la thèse	47
Chapitre 2 Procédures expérimentales	57
1 Méthode de dépôt des films présentés dans l'étude	58
1.1 Principe de la pulvérisation cathodique	58
1.2 L'effet magnétron	58
1.3 Le réacteur de dépôt Alliance Concept CT200	59
a) La préparation de surface (chambre « etching »)	60
b) La co-pulvérisation (chambre « co-pulvérisation »)	60
d) Conditions de dépôt sur le réacteur CT200	61
2 Caractérisations optiques	64
2.1 Réflectométrie	64
2.2 Testeur Statique	67
3 Caractérisations physico-chimiques	68
3.1 Diffraction par Rayons X	68
3.2 Microscope Electronique à Transmission	70
4 Caractérisations électriques	74
4.1 Mesures de résistivité quatre pointes	74
4.2 Tests paramétriques	75
4.2.1 Fabrication des cellules tests PCRAM type PME1	75
4.2.2 Dispositifs de tests électriques des cellules mémoire	78
Chapitre 3 Cristallisation $Ge_{53}Te_{47}$ vs. Cristallisation $Ge_{18}Sb_{82}$	83
1 Transition Amorphe « tel que déposé » → Cristal par Recuit Thermique	84
1.1 La cristallisation	84
1.1.1 La température de cristallisation	84
1.1.2 Influence de l'épaisseur	86
1.1.3 Influence du « capping » et du substrat	87
1.2 Mécanisme de cristallisation	88
1.2.1 Comportement de cristallisation	88
1.2.2 Phases cristallines en jeu - Ségrégation d'éléments	94
1.2.3 Morphologie des grains	97

1.3 Influence du type de recuit (isochrone et isotherme)	105
1.3.1. Recuit isochrone – Etude XRD labo	105
2 Etude de la cristallisation du ‘melt-quenched’ ou « fondu-trempé »	113
2.1 Etude de l’amorphe « fondu-trempé ».....	113
2.1.1 Température de fusion.....	113
2.1.2 Vitesse d’amorphisation.....	114
2.1.3 Etude en MET des points amorphes.....	116
2.2 Cristallisation de l’amorphe « fondu-trempé »	118
2.2.2 Etude par recuit thermique	119
2.2.3 Etude par recuit laser.....	123
3 Performances électriques.....	126
3.1. Caractéristiques de la cellule	126
3.1.1 I-V en états SET et RESET	127
3.1.2 Caractéristiques R-V – Etude dynamique de la cellule PCRAM.....	128
3.2 Fiabilité des mémoires à changement de phase	130
3.2.1 Rétention de données et durée de vie	130
3.2.2 Evaluation de la cyclabilité des cellules PCRAM.....	133
Conclusion du chapitre 3	141
Chapitre 4 Modification du comportement de cristallisation par l’ajout de dopant ou alliage	151
1 Alliage avec des éléments lourds	152
1.1 GeTe-GaSb	152
1.1.1 Cristallisation de l’amorphe « tel que déposé »	152
1.1.2 Cristallisation de l’amorphe « fondu trempé »	160
1.1.3 Performances électriques.....	162
1.2 GeTe-InSb	163
1.2.1 Cristallisation de l’amorphe « tel que déposé »	164
1.2.2 Cristallisation de l’amorphe « fondu trempé »	165
1.2.3 Performances électriques.....	167
2 Alliage avec des éléments légers (Dopage par abus de langage)	169
2.1 GeSb dopé N	169
2.1.1 Mesures de composition.....	169
2.1.2 Etude de la cristallisation de l’amorphe « tel que déposé » par recuit thermique	170
2.1.4 Etude de la cristallisation de l’amorphe « fondu trempé » par recuit laser.....	180
2.1.5 Performances électriques.....	180
2.2 GeTe dopé N et dopé C	181
2.2.1 Mesures de composition.....	181
2.2.2 Etude de la cristallisation de l’amorphe « tel que déposé »	182
2.2.4 Etude de la cristallisation de l’amorphe « fondu trempé » par recuit laser	199
2.2.5 Performances électriques.....	205
2.3 GeTe dopé bore	211
2.3.1 Mesure de composition	211
2.3.2 Etude de la cristallisation de l’amorphe « tel que déposé » par recuit thermique	212
2.3.3 Etude de la cristallisation de l’amorphe « fondu trempé » par recuit laser	216
2.3.4 Performances électriques.....	219
Conclusion du chapitre 4	223
Conclusion.....	229
Annexe A : Théorie de cristallisation	235

Introduction

Le marché de la microélectronique, et notamment celui des mémoires, a connu un essor important depuis la découverte du transistor en 1947. Les applications mémoires sont ainsi devenues, de nos jours, omniprésentes dans notre vie quotidienne. Dans ce contexte, la miniaturisation des composants ainsi que l'amélioration des performances sont des enjeux considérables.

Les mémoires non volatiles ont connu un développement exponentiel. Les ordinateurs, téléphones, appareils photos, voitures... nécessitent aujourd'hui tous de la mémoire. Aujourd'hui, la technologie 'Flash' domine le marché des mémoires non volatiles. Son marché devrait encore augmenter dans les années à venir et être l'un des secteurs les plus porteurs du domaine de la microélectronique.

Cependant, la technologie va atteindre ses limites en termes de miniaturisation à l'horizon 2020. Les grands industriels du semi-conducteur tel Intel, Samsung ou STMicroelectronics se concentrent ainsi sur l'étude d'une nouvelle mémoire, une mémoire dite 'universelle' permettant la non-volatilité de l'information, une faible consommation en énergie, des temps d'accès très courts pour de nombreux cycles, une densité d'intégration importante et un faible coût de production. Le développement d'une telle mémoire est un défi technologique et de nombreuses voies prometteuses sont envisagées.

Les mémoires PCRAM (Phase Change Random Access Memory) s'imposent comme un candidat prometteur pour les nouvelles générations de mémoires. C'est une technologie mature industriellement étant donné qu'elle bénéficie du savoir-faire de l'industrie du disque optique développé dans les années 90. Une transition de phase réversible permet par un effet joule le passage d'une phase amorphe hautement résistive à une phase cristalline conductrice. Cette mémoire possède de nombreux atouts, notamment des vitesses de fonctionnement rapides (de l'ordre de la centaine de nanosecondes), un contraste électrique important (supérieur à un facteur 10^2) et une capacité de miniaturisation au-delà du nœud technologique 22 nm.

Dans ce contexte, le projet ePCRAM du CEA²-LETI (Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information) se concentre sur l'étude de cette mémoire innovante en collaboration avec STMicroelectronics. L'objectif principal est d'évaluer les performances de différents matériaux à changement de phase et leur intégration pour des applications mémoires non volatiles embarquées tout en satisfaisant des spécifications contraignantes. Notre travail de thèse a été mené dans ce cadre avec une attention toute particulière sur les mécanismes de cristallisation de certains matériaux sélectionnés

afin de tenter de définir notamment quelle classe de matériau à changement de phase serait la plus appropriée pour une application en tant que mémoire embarquée. Ces travaux s'appuient sur des caractérisations menées au CEA²-LETI, à STMicroelectronics Crolles et au CEMES de Toulouse.

Ce manuscrit est présenté en quatre chapitres. Le premier décrit l'état de l'art des mémoires : des mémoires actuelles aux mémoires émergentes majeures. La mémoire PCRAM est ensuite détaillée : son historique, son principe de fonctionnement mais aussi ses limitations. Enfin, différentes voies d'étude sont envisagées pour répondre aux problèmes technologiques rencontrés.

Le second chapitre décrit les procédés de fabrication et de caractérisation des matériaux à changement de phase. La méthode de dépôt par pulvérisation cathodique et sa réalisation sont présentées. Les études optiques, physico-chimiques et électriques réalisées pour l'évaluation des matériaux sont également décrites.

Le troisième chapitre détermine le comportement de cristallisation des matériaux GeTe et GeSb à partir de l'amorphe 'tel que déposé' et de l'amorphe 'fondu trempé'. Les performances matériaux et des dispositifs électriques sont évaluées pour ces matériaux binaires et comparés au matériau standard $Ge_2Sb_2Te_5$.

Le quatrième chapitre présente l'impact de différents dopages (par éléments lourds et légers) sur ces matériaux binaires au niveau du mécanisme de cristallisation, mais aussi des performances matériaux et dispositifs électriques.

Enfin nous conclurons sur les mécanismes de cristallisation des divers matériaux étudiés et quant à leur potentiel en tant que mémoire embarquée.

Rapport-Gratuit.com

Chapitre 1 PCRAM : Vers une mémoire universelle ?

Ce chapitre présente une introduction au domaine du stockage mémoire en évoquant les différents types de mémoires existants, avec leurs limitations et les solutions technologiques envisagées. La mémoire à changement de phase fait partie de ces solutions à l'étude et est probablement une des plus prometteuses. Son principe de fonctionnement sera détaillé dans ce chapitre ainsi que les différents verrous technologiques à lever. Finalement, les objectifs de cette thèse seront introduits.

1 Etat de l'art des mémoires

1.1 Mémoires actuelles

Les mémoires représentent une part importante du marché de la microélectronique. Celles-ci se divisent en deux groupes distincts : les mémoires volatiles et les mémoires non volatiles. Les mémoires volatiles dites capacitives ont pour spécificité de ne pas retenir l'information lorsqu'elles sont déconnectées du réseau d'alimentation, mais leur caractéristique propre résulte dans le fait qu'elles ont des vitesses d'accès très rapides en lecture et en temps de programmation, de 1 à 10 ns. A l'inverse les mémoires non volatiles conservent l'information, indépendamment de l'alimentation électrique, cependant elles ont des temps d'accès beaucoup plus longs, de μ s à ms.

Sur la figure 1.1 sont répertoriés les différents types de mémoires actuelles à semi-conducteurs :

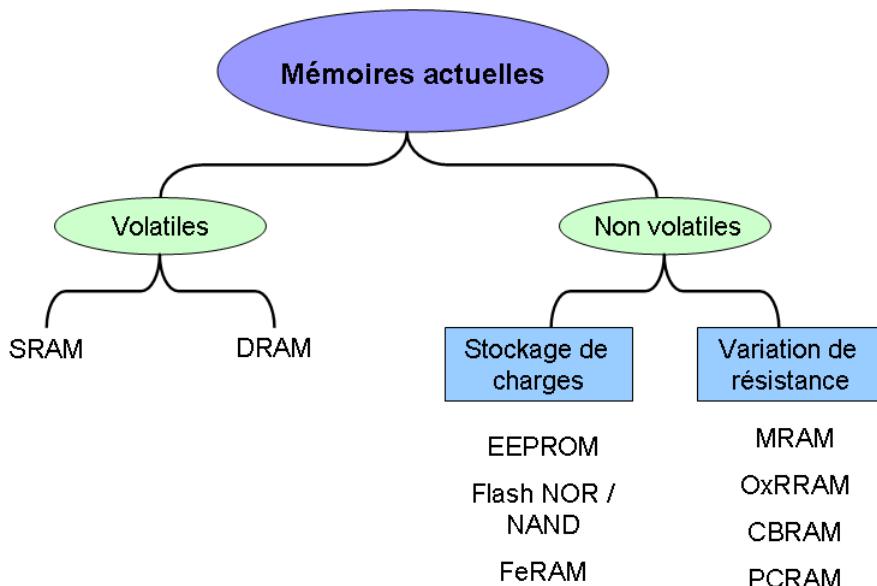


Figure 1.1 : Différents types de mémoires à semi-conducteur [Bez03]

1.1.1 Mémoires volatiles : Mémoires RAM

La majorité des mémoires volatiles sont des mémoires à accès aléatoire RAM (Random Access Memory). Elles permettent un accès rapide aux informations stockées. Les deux principaux types sont les SRAM (Static RAM) et les DRAM (Dynamic RAM).

a) SRAM

La mémoire SRAM stocke les informations par un système de ‘bascule’. Six transistors composent la mémoire représentée sur la figure 1.2. Les deux transistors M5 et M6 servent d’interrupteur. Ils sont dits passant lorsque ce point mémoire est sélectionné : la tension de grille appliquée doit être supérieure à la tension de seuil sur la ‘word line’. L’information codée par les états 0 ou 1 dépend des tensions appliquées sur les ‘bit line’ 1 et 2. La mesure de la polarité entre les ‘bit line’ permet la lecture.

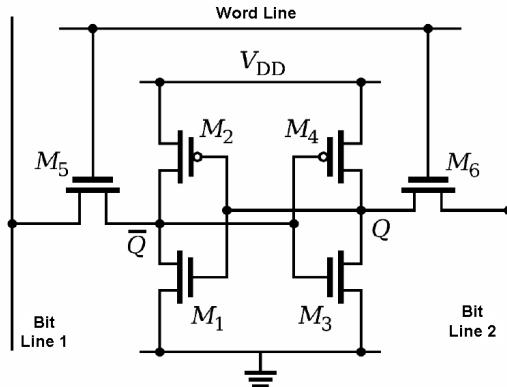


Figure 1.2 : Schéma électronique d'une cellule mémoire SRAM.

Cette mémoire volatile présente certains avantages. En effet, elle ne nécessite pas de rafraîchissement périodique : l'information stockée est retenue dans une mémoire SRAM tant que l'alimentation est maintenue, contrairement à la mémoire DRAM. De plus, elle est très rapide permettant des temps d'accès inférieurs à la dizaine de ns, consomme peu d'énergie et permet 10^{18} cycles d'écriture [Burr10]. Cependant, elle est onéreuse à cause de sa faible densité d'intégration. Son application est ainsi limitée aux mémoires nécessitant des performances élevées pour une faible densité d'intégration. Elle est donc principalement utilisée dans la mémoire cache des processeurs.

b) DRAM

La mémoire DRAM est composée d'un transistor et d'une capacité connectés en série (cf. figure 1.3). Le stockage de l'information dépend de la charge du condensateur. Lorsque la charge est présente, l'état mémoire est 1 et sinon, l'état est 0. Le transistor T1 est activé en fonction de la 'wordline' et la tension appliquée sur la 'bitline' permet l'écriture. Cependant, un rafraîchissement permanent de la mémoire est nécessaire car les condensateurs conservent les charges durant quelques millisecondes, d'où son nom 'Dynamic RAM'. Le transistor T2 permet la lecture de la mémoire par une mesure de tension aux bornes du condensateur. L'information perdue lors de la décharge doit être recopiée au préalable dans un circuit annexe puis réécrite ensuite. La consommation en énergie de la DRAM est ainsi très élevée. Cependant, la mémoire DRAM est de nos jours très utilisée dans les

ordinateurs due à sa grande fiabilité, une densité d'information élevée et un temps d'accès de l'ordre de la dizaine de nanosecondes.

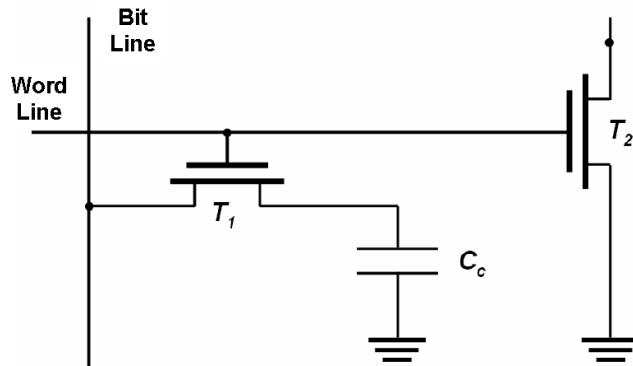


Figure 1.3 : Schéma électronique d'une cellule mémoire DRAM.

1.1.2 Mémoires non volatiles

Les mémoires non volatiles appelées aussi mémoires mortes ou ROM (Read Only Memories) permettent de stocker des données en l'absence de courant électrique contrairement aux mémoires volatiles (RAM). Le marché des mémoires non volatiles s'est développé depuis les années 60. La mémoire Flash constitue aujourd'hui l'essentiel du marché.

a) Les différentes mémoires ROM

La mémoire ROM a été la première développée, elle est uniquement destinée à être lue mais jamais reprogrammée : les informations sont stockées au cours de la fabrication. Sa principale application est la mémoire BIOS (données vitales au démarrage de l'ordinateur).

La mémoire PROM (Programmable ROM) est apparue ensuite dans les années 70. Elle repose sur un principe identique à la mémoire ROM excepté le fait que la programmation est réalisée par l'utilisateur à l'aide d'une structure à base de fusibles. Lorsque les fusibles sont détruits par claquage électrique, elle devient à nouveau de type ROM et aucun effacement ou programmation ne peuvent être réalisés.

La mémoire EPROM (Electrically Programmable ROM) représente une grande avancée des mémoires ROM car elle permet l'écriture et l'effacement. L'effacement est réalisé sous présence de rayons ultra-violets qui permettent la reconstitution des fusibles.

Enfin, la mémoire EEPROM (Electrically Erasable and Programmable ROM) représente la dernière évolution des mémoires ROM. L'écriture et l'effacement se produisent électriquement. Cette

mémoire a été développée par Intel dans les années 80. Elle est présente encore aujourd’hui dans de nombreux systèmes électroniques.

b) La mémoire Flash

La mémoire Flash a été développée à partir de l'EEPROM en améliorant la densité d'intégration. Elle utilise un transistor à grille flottante contrairement aux deux transistors des mémoires ROM précédentes. Le choix du terme 'Flash' fait référence à la rapidité d'effacement contrairement aux anciennes mémoires. Les mémoires Flash sont aujourd’hui partout autour de nous. Allant du lecteur MP3 pour obtenir de la musique à tout instant, à l'appareil photo numérique, aux textos et emails stockés dans notre smartphone ou encore aux documents que l'on transporte n'importe où à l'aide de la clé USB, ces gadgets technologiques ont changé notre vie de manière révolutionnaire. Petit clin d'œil aux mémoires Flash NOR et NAND inventées par un ingénieur de Toshiba qui déposa deux brevets au cours des années 1980. Son projet avait au départ été laissé de côté. Il fut ensuite révélé et devint en 3 décennies un incontournable de la microélectronique en rapportant 20 billions de dollars /an.

Le principe de la mémoire Flash repose sur un concept de grille flottante et de stockage de charge. Elle utilise comme base un transistor MOS (Metal Oxyde Semiconductor) possédant une grille flottante en silicium polycristallin. Cette grille stocke l'information grâce au piégeage d'électrons. Elle est isolée de la grille de contrôle et du substrat par deux diélectriques : l'oxyde de contrôle et l'oxyde tunnel. Deux mécanismes permettent le transfert des charges à travers l'oxyde tunnel vers la grille flottante, autrement dit l'écriture :

- L'injection d'électrons chauds :

L'application de tensions de 12V sur la grille de contrôle et 5V sur le drain permet le passage des électrons, qui acquièrent ainsi une énergie suffisante, vers la grille flottante.

- Le transport par effet tunnel Fowler-Nordheim :

Les électrons franchissent la barrière de potentiel lors de l'application d'une tension de 20V sur la grille de contrôle.

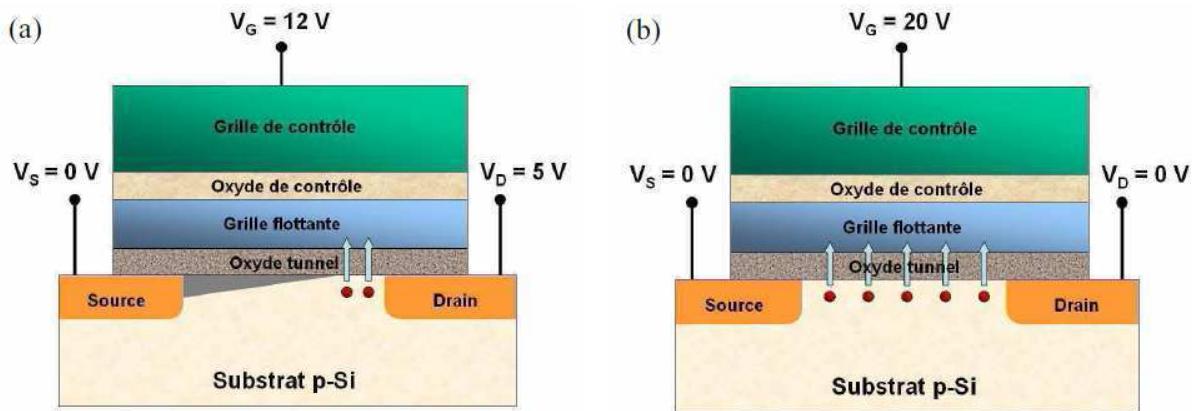


Figure 1.4 : Schéma d'un transistor à grille flottante, constituant principal d'une cellule mémoire Flash. (a) Mode d'écriture par injection d'électrons chauds. (b) Mode d'écriture par injection tunnel Fowler-Nordheim.

L'effacement est réalisé de la même manière, en polarisant la grille de contrôle négativement. A cause de la présence de charges dans la grille flottante, la valeur de la tension de seuil du transistor augmente. Cette tension de seuil est définie comme la tension minimale à appliquer sur la grille pour que le courant circule entre la source et le drain. Lors de la lecture de la cellule mémoire, une tension V_G est appliquée, la valeur de celle-ci est comprise entre la tension de seuil basse V_{th1} (absence de charges dans la grille flottante) et la tension de seuil haute V_{th2} (charges piégées dans la grille flottante). Le transistor est passant si un courant circule, ainsi $V_G > V_{th1}$, c'est l'état 1. Si aucun courant ne circule, le transistor est bloqué et $V_G < V_{th2}$, c'est l'état 0. Les étapes d'écriture et effacement sont des processus plus lents que la lecture car un transport de charges est nécessaire.

L'organisation des cellules d'une mémoire Flash se présente en matrice, elles se situent entre deux lignes, tel que montré sur les schémas précédents, la ‘wordline’ et la ‘bitline’. La grille de contrôle des transistors est connectée à la wordline et le drain à la ‘bitline’. Ces lignes et chaque point mémoire de ces lignes sont sélectionnés par un transistor d'accès.

Les deux principaux types de mémoires Flash sont les Flash NOR (Fonction NON-OU) et les Flash NAND (Fonction NON-ET) différenciées par le modèle de porte logique utilisée pour chaque cellule de stockage.

Dans la configuration NOR, les cellules mémoires sont connectées en parallèle. L'écriture se fait par injection de porteurs chauds et l'effacement par le processus de Fowler-Nordheim. L'écriture et l'effacement d'un bloc de cellules sont relativement longs (1μs et 10ms respectivement) mais la lecture est relativement rapide (10ns). Ses applications sont essentiellement du stockage de code d'instruction dans les téléphones portables ou encore les assistants personnels. Elle peut supporter jusqu'à 10^6 cycles d'effacement.

Dans la configuration NAND, la connexion des cellules est réalisée en série. Les cellules sont ainsi écrites et effacées par le processus de Fowler-Nordheim. Pour la lecture d'une cellule, les grilles de toutes les cellules d'une même ligne sont polarisées pour être passante. Le temps d'accès à l'information est ainsi plus long (50ns). Cependant, la programmation est plus rapide car elle permet un accès par blocs. De plus, la densité d'intégration des Flash NAND est plus élevée ce qui entraîne une réduction des coûts de production. Ainsi, elle est principalement utilisée pour le stockage de masse des données (clés USB, cartes mémoires...).

c) Difficultés technologiques de la Flash

L'évolution de la microélectronique est gouvernée par une miniaturisation des composants pour diminuer les coûts. Les mémoires ne sont pas exclues de ce schéma. Les limites des transistors CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor), fondés sur le même principe que les mémoires Flash, sont détaillées dans les rapports annuels de l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors [ITRS10]).

Aujourd'hui, la réduction en épaisseur des oxydes d'isolation de la grille flottante est la difficulté technologique majeure concernant la réduction des dimensions dans les mémoires Flash. En effet, un contrôle du canal ne peut être réalisé que si l'oxyde diminue en même temps que les dimensions de la cellule. Or, il existe une épaisseur seuil de l'oxyde tunnel en dessous de laquelle les électrons peuvent s'échapper spontanément par effet tunnel de la grille flottante. Ce phénomène peut entraîner une diminution du nombre de charges dans la grille flottante donc une détérioration de la rétention de données. Pour un critère de rétention fixé à 10 ans, l'épaisseur physique de l'oxyde tunnel doit rester supérieure à 6 nm [Lai98]. De plus, un couplage entre la grille de contrôle et la grille flottante est nécessaire pour conserver des tensions de programmations raisonnables. La diminution de l'épaisseur de l'oxyde de contrôle est ainsi nécessaire pour satisfaire cette contrainte, et cela engendre une augmentation des courants de fuite et par conséquent la perte des électrons stockés dans la grille flottante.

De plus, les cycles successifs d'écriture/effacement de la cellule mènent au vieillissement prématûr de la cellule mémoire. Celui-ci est causé par les champs électriques élevés (environ 10mV.cm^{-1}) auquel est soumis l'oxyde tunnel, qui créent des défauts et augmentent les courants de fuite. Cette dégradation appelée SILC (Stress Induced Leakage Current) est d'autant plus importante que l'épaisseur de l'oxyde tunnel est faible.

Un autre problème majeur de cette poursuite de la miniaturisation est l'augmentation des interférences entre les cellules mémoires. En effet, un effet de couplage capacitif peut apparaître, dû à la modification de la tension de seuil d'un transistor par la charge stockée dans une grille flottante voisine. Une certaine distance est donc nécessaire pour conserver l'intégrité de chaque cellule.

Enfin, la réduction des dimensions des dispositifs mémoires induit une limite physique intrinsèque : un nombre d'électrons plus faible pour coder un bit. Cette diminution peut aller jusqu'à une dizaine d'électrons pour les générations actuelles de quelques dizaines de nm, ce qui peut induire des problèmes de stabilité [Molas06]. Aux dimensions ultimes, les électrons suivent alors les lois de la mécanique quantique et des mouvements aléatoires d'électrons isolés. Les phénomènes de charge et décharge doivent ainsi être considérés au niveau d'un électron.

Afin de poursuivre la miniaturisation des dispositifs mémoires, deux voies sont envisagées [Kim07] : **le développement des technologies actuelles** grâce à de nouveaux matériaux et de nouvelles architectures, et **le développement de nouvelles technologies** alternatives.

L'optimisation des technologies actuelles repose essentiellement sur l'intégration de nouveaux matériaux plus performants :

- Le silicium polycristallin de la grille flottante peut être remplacé par un matériau offrant des **sites de stockages discrets**. Les pièges naturels d'un diélectrique comme le nitre de silicium (SiN) ou les nanocristaux (de silicium par exemple) permettent de limiter la fuite des électrons piégés au site le plus proche plutôt qu'à l'ensemble de la grille flottante. Ces sites de piégeage discrets permettent de diminuer les fuites de charges dans l'oxyde tunnel et permettent donc d'envisager une réduction de son épaisseur [Lee03].
- La couche d'oxyde de contrôle actuellement utilisée (empilement oxyde-nitre-oxyde) peut être remplacée par **des matériaux à fortes permittivité** appelés matériaux 'high- κ ' (HfO₂, ZrO₂, Al₂O₃, ...). Ainsi, un couplage élevé entre la grille de contrôle et la grille flottante peut être obtenu tout en conservant des courants de fuites faibles.
- L'utilisation de **matériaux de très faible permittivité** appelés 'low- κ ' (SiO₂, SiOCH, ...) est envisagée pour remplacer le nitre généralement utilisé au niveau des espaces entre les cellules mémoires.

Ces nouvelles solutions en termes de matériaux arrivent en complément du développement de nouvelles architectures : les dispositifs multi-grilles FinFlash [Hsu08] ou encore l'intégration 3D [Lai06], devraient permettre aux mémoires Flash d'atteindre le nœud technologique 32 nm, voire le nœud 22 nm (vers 2012) [ITRS10]. Ensuite, pour les nœuds technologiques suivants, le nombre d'électrons mis en jeu va devenir si petit que la limite physique de ce type de dispositif sera atteinte.

Par ailleurs, aux problèmes liés à la miniaturisation s'ajoutent une programmation relativement lente (de l'ordre de 1 µs à 1 ms) ainsi qu'une endurance autour de 10⁶ cycles [ITRS10].

Ainsi, dans ce contexte, de nouvelles mémoires innovantes sont développées afin de répondre aux attentes futures. Elles devront combiner les vitesses de fonctionnement des mémoires volatiles avec l'endurance et la densité d'intégration des mémoires non-volatiles. Certaines technologies prometteuses comme les FeRAM (Ferroelectric RAM), les MRAM (Magnetic RAM) ou encore les ReRAM (Resistive RAM) sont décrites dans la section suivante [Burr08].

1.2 Mémoires RAM innovantes (FeRAM, MRAM, ReRAM)

Les industriels s'orientent vers de nouvelles mémoires dites ‘émergentes’ pour s’affranchir des limitations des mémoires Flash. Ces nouvelles technologies utilisent les matériaux et leurs propriétés intrinsèques pour stocker l’information. Les FeRAM utilisent l’inversion de polarisation électrique rémanente des matériaux ferroélectriques. Les MRAM exploitent un changement de résistance de la couche tunnel insérée entre deux matériaux ferromagnétiques polarisés. Les ReRAM sont basées sur le principe de la transition résistive d’un matériau induite par une impulsion électrique. Cette dernière présente plusieurs sous-catégories qui exploitent chacune les propriétés résistives des matériaux d’une manière distincte.

1.2.1 FeRAM

La FeRAM est une mémoire non volatile assez proche du design « un transistor-un condensateur » de la DRAM. Dans ce cas, la sauvegarde des données est réalisée à l'aide d'un condensateur composé de matériaux ferroélectriques. Les matériaux pérovskites dans lesquels l'atome situé au centre de la maille possède deux positions thermodynamiquement stables, qui correspondent aux deux polarisations de signes opposées (PZT – Titano –Zirconiate de Plomb) sont généralement utilisés [Jaffe71] (figure 1.5). L'atome central se déplace ainsi d'une position à l'autre sous l'application d'un champ électrique et la stabilité énergétique équivalente de ces deux positions en dehors de l'application du champ électrique permet de créer un effet mémoire.

Un cycle d'hystérésis $P = f(E)$ avec P la polarisation et E le champ électrique est généré lors de l'application d'un champ électrique sur le matériau ferroélectrique. Ce cycle est représenté en figure 1.5. Les points $+Pr$ et $-Pr$ correspondent aux deux états de polarisation ‘rémanentes’ du champ électrique nul qui confère le caractère non volatile à la mémoire. Ainsi, les états logiques 0 et 1 correspondent respectivement aux deux états de polarisation rémanente $+Pr$ et $-Pr$. Ainsi, le cycle d'hystérésis représente la réponse électrique du matériau à l'application d'un champ électrique externe. Le sens de parcours de ce dernier permet l'écriture et la lecture des données binaires “1” ou “0” sous la forme de deux états de polarisation rémanents.

Pour écrire l'état logique "0", quel que soit l'état initial du matériau ferroélectrique, il suffit d'appliquer un champ électrique positif supérieur au champ coercitif $+Ec$. Après annulation du champ électrique appliqué, le matériau retourne spontanément dans l'état de polarisation $+Pr$ correspondant au "0" binaire. Selon le même principe, l'application aux bornes du condensateur d'un champ électrique négatif inférieur au champ coercitif $-Ec$ permet de fixer la polarisation dans l'état rémanent négatif et ainsi d'inscrire un "1".

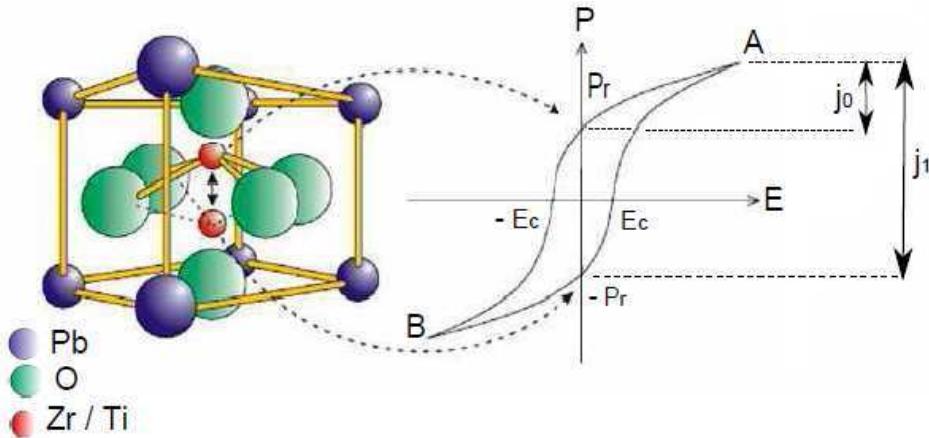


Figure 1.5 : Principe de fonctionnement d'une mémoire FeRAM par effet ferroélectrique. Le déplacement de l'atome central d'un matériau type périovskite (PZT) induit un cycle d'hystéresis qui correspond à la réponse électrique du matériau ferroélectrique lors de l'application d'un champ électrique externe.

Afin de lire les données, un champ électrique élevé est appliqué quelque soit l'état logique :

- L'application d'un champ positif permet de suivre la courbe de Pr à A si l'information stockée est 0. Le signe de la polarisation reste ici inchangé. Le faible courant électrique généré par le flux de charges associé est appelé j_0 .
- L'application d'un champ électrique supérieur au champ coercitif (correspondant au point Ec) renverse l'état de polarisation (de $-Pr$ à A sur la courbe) et indique que l'information stockée est un 1. Il y a ainsi apparition d'un courant j_1 ($j_1 > j_0$) généré par ce renversement de polarisation.

L'analyse effectuée par un comparateur des courants j_0 et j_1 permet ensuite de distinguer les deux états de polarisation et donc de lire l'information codée.

La mémoire FeRAM est la mémoire émergente la plus avancée technologiquement. Elle est en effet mature industriellement avec un prototype de 4Mb commercialisé depuis 2007 [Ramtron07] et un prototype 128Mb présenté par Toshiba [Shimojo09]. Elles présentent certains avantages par rapport aux mémoires Flash, notamment des temps de programmation 500 fois plus rapides, une consommation plus faible (jusqu'à 3000 fois) et une endurance qui va jusqu'à 10^{12} cycles. Des

recherches sont actuellement en cours sur de nouveaux matériaux afin d'augmenter les vitesses de transfert.

Cependant, certaines limitations sont à prendre en compte pour le futur : la lecture s'avère destructive, car le condensateur retourne spontanément vers un état de polarisation $+Pr$ qui détruit l'information stockée. De plus, des dimensions trop petites provoquent la perte des caractéristiques ferroélectriques du matériau [Chu04]. Ce qui induit une densité d'intégration plus faible par rapport aux mémoires Flash.

1.2.2 MRAM

La mémoire MRAM s'est développée dans les années 90. Son principe repose sur l'orientation du spin électronique dans un matériau ferromagnétique, la même technologie utilisée dans les têtes de lectures des disques optiques qui composent nos ordinateurs. Son principe de fonctionnement a été découvert en 1975 [Jullière75]. La cellule mémoire est constituée d'une jonction tunnel magnétique MJT (Magnetic Tunnel Junction) : deux éléments ferromagnétiques sont séparés par une couche isolante servant de barrière tunnel (figure 1.6). La couche ferromagnétique inférieure en contact avec la 'wordline' a une orientation magnétique fixe, tandis que la couche supérieure est connectée à la 'bitline' change en fonction du champ magnétique appliqué. La résistance de la couche barrière tunnel est fonction de l'orientation du champ magnétique entre les deux couches. On retrouve là le phénomène de magnétorésistance tunnel TMR (Tunnel Magneto Resistance) dans une jonction MJT.

La résistance de la couche barrière est faible et correspond à l'état logique 0, pour une configuration parallèle : les deux couches possèdent les mêmes orientations. Au contraire, la résistance est élevée pour des configurations inversées, correspondant à l'état logique 1.

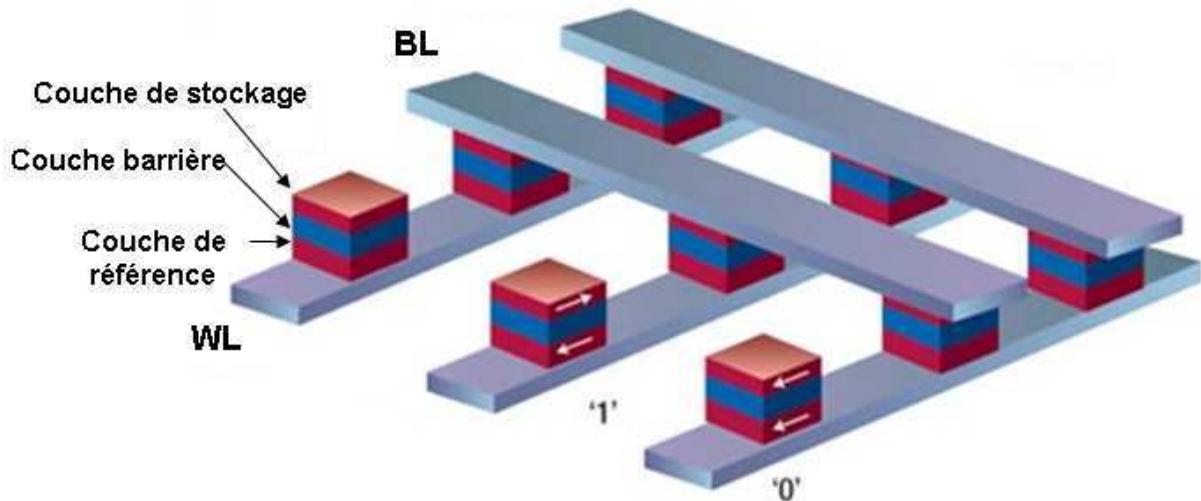


Figure 1.6 : Architecture type « crosspoint » utilisée dans les mémoires MRAM.

L'écriture de la mémoire s'effectue en générant un champ magnétique suffisamment élevé pour changer l'orientation de la cellule se trouvant au croisement des 'worline' et 'bitline' par la circulation d'un courant dans ces lignes (figure 1.7(a)). Le changement d'orientation magnétique est permanent jusqu'à une nouvelle circulation de courant. La lecture est réalisée en mesurant la résistance de la jonction tunnel correspondante (figure 1.7(b)).

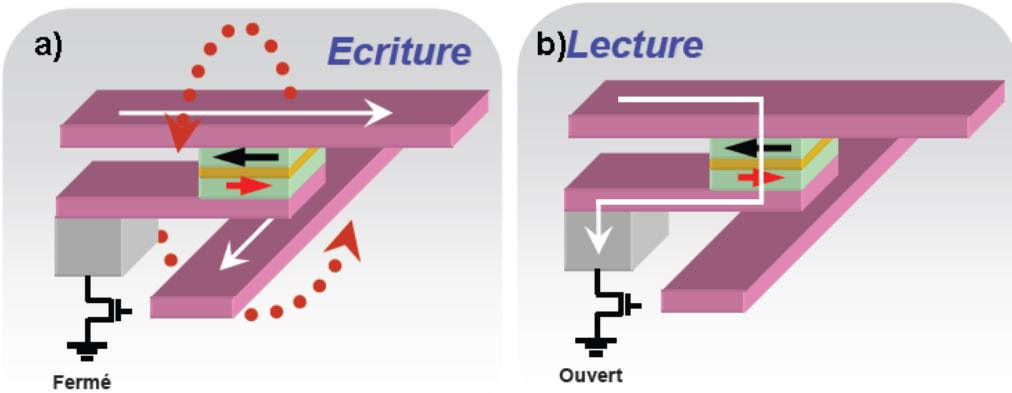


Figure 1.7 : Schéma représentant respectivement (a) l'écriture et (b) la lecture d'une cellule mémoire de MRAM.

Cette architecture en 'crosspoint' est assez simple mais des circuits parasites peuvent se créer entre les cellules adjacentes. Pour palier à ce problème, un transistor est nécessaire en série avec chaque jonction MJT. Ainsi, l'écriture des données peut se faire par différents types de procédés modifiant l'orientation magnétique [Chappert07] :

- **à l'aide d'un champ magnétique** (Field Writing MRAM ou FW RAM). C'est la méthode classique : des courants élevés sont nécessaires pour la génération de champs magnétiques élevés afin de modifier l'orientation magnétique.
- **par effet thermique** (Thermally Assisted MRAM ou TAS-MRAM). La température est augmentée localement par effet Joule avec la circulation d'un courant à travers la cellule. L'écriture des données est ensuite réalisée à l'aide d'un champ magnétique faible [Prejbeanu07].
- **par transfert de spin** (Spin Transfert Torque- MRAM ou STT-MRAM). Le transfert du moment angulaire de spin de celui-ci vers la couche libre est réalisé par l'utilisation d'un courant dont les spins sont polarisés globalement dans la même direction. La couche libre (de stockage) a de petites dimensions pour pouvoir transmettre le moment angulaire. La couche de référence est plus épaisse afin que la polarisation des électrons se produise. Cette technique est très prometteuse car elle nécessite moins de courant et donc une consommation moindre [Huai08] [Wang08].

En 2006, les premières mémoires MRAM ont été commercialisées par Freescale Semiconductors, elles avaient une capacité de 4Mb. Aujourd’hui, elles ont une capacité de stockage de 16Mb. Ces deux mémoires sont des FW-RAM. Depuis quelques temps, les industriels ne s’intéressent plus qu’aux STT-MRAM. Quant aux mémoires TAS-MRAM, elles sont principalement développées par la start-up CROCUS issue d’une collaboration entre Spintec, le CNRS et le CEA Grenoble.

Les MRAM présentent de nombreux avantages tels qu’un temps d’accès court, équivalent aux DRAM et une endurance infinie en théorie car il y a absence de mouvement électrique. Cependant, elles présentent certains inconvénients majeurs : leur fabrication est chère, il y a un transistor par mémoire donc la réduction des dimensions est difficile et leur consommation est élevée (de l’ordre de 10mA pour les courants d’écriture).

1.2.3 ReRAM

Le principe des mémoires résistives repose sur la transition résistive que présentent certains matériaux sous une impulsion électrique. Ces matériaux passent ainsi d’un état ‘isolant’ (résistance élevée) à un état ‘métallique’ (résistance faible). L’effet mémoire est exploité par cette variation de résistance. Le changement d’état se produit grâce à une architecture spécifique : une structure MIM (Metal/Isolant/Metal). Ainsi le matériau est intégré entre deux électrodes. Sa structure est ainsi plus simple que celle des Flash, des FeRAM ou des MRAM. Et cela représente un atout pour une éventuelle industrialisation. Cependant, contrairement à la mémoire Flash, cette mémoire requiert la présence d’un transistor par cellule (architecture 1T1R). Un autre avantage attribué à ces mémoires est la réduction des dimensions beaucoup moins contraignante que dans les mémoires Flash. Le défi technologique des Flash peut ainsi être surpassé avec ce type de mémoires.

Elles se déclinent en trois principes de fonctionnement différents suivant le mécanisme mis en jeu.

a) Les mémoires à oxyde résistif (OxRRAM)

Dans une mémoire OxRRAM, un oxyde est intégré entre deux électrodes. La transition est réalisée ensuite par effet électronique dans l’isolant. Deux principes peuvent expliquer son fonctionnement.

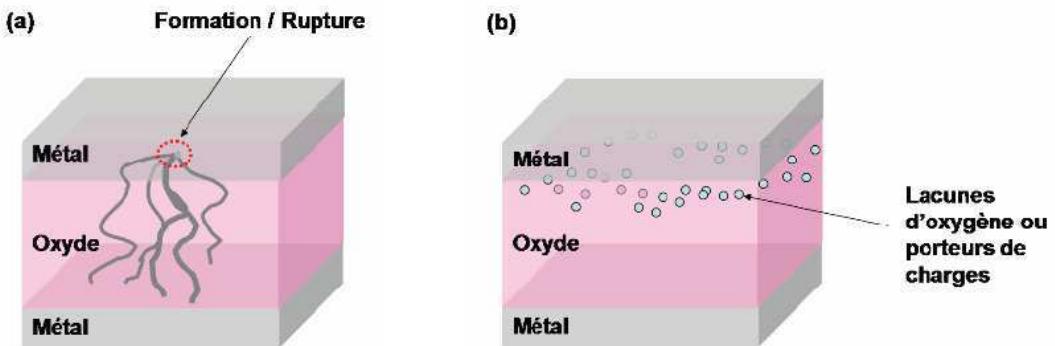


Figure 1.8 : Schéma d'une cellule mémoire OxRRAM constituée d'un matériau actif isolant ou semi-conducteur placé entre deux électrodes métalliques. (a) Représentation du mode de conduction filamentaire et (b) du mode de conduction par effet d'interface.

Le premier principe est un claquage diélectrique local. La formation de filaments conducteurs est formée sous claquage local du matériau durant l'étape d'écriture (figure 1.8a). A l'interface oxyde/métal, des réactions d'oxydoréduction thermiques et/ou d'anodisation peuvent être à l'origine de la formation ou la rupture de ces filaments [Kinoshita06] [Kim07]. Les oxydes de types Ta_2O_5 , Nb_2O_5 et TiO_2 permettent ce phénomène [Waser07]. Le matériau peut avoir des lacunes d'oxygène causées par les réactions d'oxydoréduction, qui libèrent ainsi des électrons. Ces électrons génèrent un état métallique volumique en se liant aux métaux de transition du matériau (Ti, Nb ou Na) [Frederikse64]. Pour effacer les données, une inversion de polarité est appliquée aux électrodes, ce qui implique que l'oxygène migre en sens inverse. Les filaments conducteurs sont ainsi rompus.

Le second principe repose sur des effets aux interfaces métal/oxyde (figure 1.8b). Une modification de la résistance de contact entre l'oxyde de type pérovskite et le métal se produit lors de l'application d'un champ électrique [Baikalov03]. Ce phénomène est expliqué par différentes théories : le piégeage de porteurs de charges [Fujii05] [Simmons67] ou la transition Mott créée par l'injection de porteurs au niveau de l'électrode [Rosenberg04] [Fors05]. La transition se produit suivant les effets aux interfaces métal/oxyde si le matériau actif est dépendant de la surface de contact de l'électrode et suivant le premier principe le cas échéant [Sim05].

Ces mémoires n'ont été étudiées que récemment. Samsung a été le premier industriel à intégrer ces cellules dans une technologie 180 nm [Baek04] [Kim06]. Depuis, plusieurs industriels commencent à montrer de l'intérêt pour ces mémoires : Sony, Fujitsu, Macronyx ou encore Sharp. Cette mémoire est la moins avancée technologiquement, les mécanismes mis en jeu nécessitant une meilleure compréhension.

b) Les mémoires à pont conducteur (CBRAM)

La mémoire CBRAM (Conductive Bridge RAM) appelée aussi PMC (Programmable Metallization Cell) fonctionne à l'aide d'une certaine quantité de métal présente à l'échelle nanométrique dans un électrolyte solide. Une fine couche d'électrolyte solide, de résistance élevée est intégrée entre deux électrodes métalliques. L'une est considérée comme inerte (en W ou Ni) et l'autre est électro-chimiquement active (en Cu ou Ag). L'électrolyte solide est généralement un verre de chalcogénures (GeSe, GeS, GeTe,...) ou un oxyde (SiO₂, WO₃,...) qui est dopé par un élément métallique de mobilité élevée (Ag dans les chalcogénures ou Cu dans les oxydes).

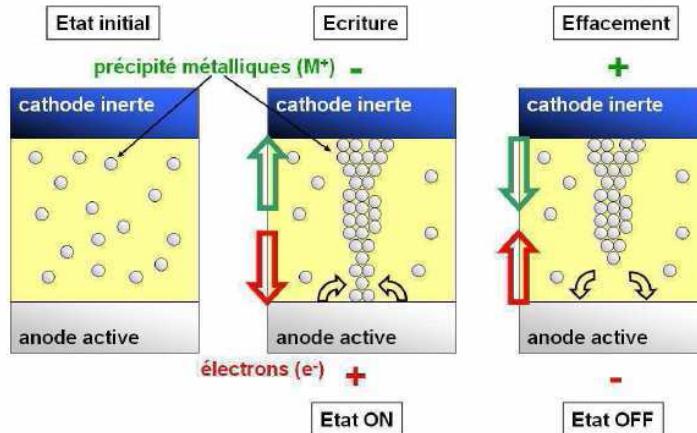


Figure 1.9 : Schéma d'une cellule CBRAM. Dans son état initial, les éléments métalliques sont placés au hasard dans l'électrolyte solide. Une impulsion électrique polarisée vers la cathode permet une agrégation des précipités métalliques jusqu'à la formation d'un pont conducteur. En inversant la polarisation, on coupe ce pont en réinjectant des éléments métalliques dans l'anode active par réaction redox.

Pour l'écriture des données, une polarisation positive est appliquée sur l'électrode active. Ainsi, les ions métalliques présents dans l'électrolyte et issus de la réaction redox sur l'anode oxydable se déplacent et forment des petits îlots métalliques sous l'effet du champ électrique. Un pont conducteur est donc formé entre les deux électrodes. Une polarisation de signe opposé permet de revenir à l'état initial en rompant le chemin de conduction entre les électrodes car les ions métalliques sont repoussés (Figure 1.9).

Au début de l'effacement, deux courants sont présents en même temps : le courant électronique à travers le pont métallique et le courant électrochimique dans l'électrolyte. Ce dernier mène à la dissolution des îlots métalliques.

La lecture est réalisée par une mesure de résistance en appliquant une tension faible. Une résistance faible, indique que le chemin de conduction est présent, donc la cellule est en état ON, soit 0. Et inversement, une résistance élevée, indique un état OFF, soit 1.

Le principe de formation électrochimique d'un filament conducteur a été découvert en 1976 à partir de l'électrolyte As₂S₃ dopée à l'argent [Hirose76]. Puis, Axon (maintenant Infineon) a breveté le

Chapitre 1 PCRAM : Vers une mémoire universelle ?

concept en 1996 [Kozicki96]. Au début des années 2000, il y a eu de nombreuses publications sur le sujet [Mitkova99] [Kozicki03].

Cette technologie possède de nombreux avantages tels qu'une technologie simple et compatible avec les procédés standards de la microélectronique [Bernard10]. De plus, elle n'est pas limitée par la miniaturisation, le fonctionnement d'une cellule de 20 nm a été démontré [Kund05]. Une endurance supérieure à 10^{10} cycles a été montrée pour cette technologie [Kozicki05]. Et un atout non négligeable, un courant de programmation de seulement 100 nA permet de conserver un contraste électrique de 5 décades entre les deux états [Kund05].

Cependant, peu d'industriels s'intéressent à cette technologie. Infineon a fabriqué en 2006 un prototype 2Mb en technologie 90 nm avec des temps de fonctionnement inférieur à 50 ns, une endurance supérieure à 10^6 cycles (avec un contraste de 10^5 entre les deux états) ainsi qu'une rétention de 10 ans extrapolée à 70°C [Honigschim06]. Mais ce fut le seul prototype et cet industriel vient de faire faillite. Cette technologie est donc peu mature.

c) Les mémoires à changement de phase (PCRAM)

c-1 Historique

Les matériaux à changement de phase ont été découverts en 1960 par Stanford R. Ovshinski qui fonda la société *Energy Conversion Devices*. De nombreux rapports rédigés notamment par Charles Sie [Sie69] [Sie70] et Gordon Moore ont ensuite montré la faisabilité d'une mémoire à changement de phase. Mais les mémoires Flash et DRAM ont été découvertes au détriment des recherches sur les PCRAM. L'application aux mémoires a alors été révélée au début de XXI^e siècle lors de la découverte par les chercheurs du domaine du stockage optique de matériaux cristallisant rapidement notamment le GeSbTe (GST) et l'AgInSbTe (AIST). En effet, les matériaux à changement de phase présentent une résistivité mais également une réflectivité différente entre les états amorphes et cristallins. Ainsi ces dernières années de nombreuses considérations ont été prises en compte afin de permettre l'intégration de ces matériaux en dispositifs mémoires et de démontrer une haute endurance [Lai03], une vitesse de fonctionnement rapide [Pirovano03], une intégration en dispositif en dessous du nœud de 90nm [Oh06] et une possibilité de diminuer les dimensions bien en-dessous du nœud technologique de 22nm [Chen06]. Les industriels tel que Micron, IBM, STMicroelectronics ou encore Samsung Electronics sont actuellement les acteurs majeurs en vu du développement et de la production des mémoires à changement de phase.

c-2 Principe de fonctionnement

La technologie PCRAM exploite un contraste en résistance entre la phase amorphe et la phase cristalline des matériaux à changement de phase.

Une mémoire à changement de phase se compose d'une architecture simple : le matériau à changement de phase intégré entre deux électrodes métalliques et un élément chauffant appelé « heater » comme l'illustre la figure 1.10(a). Le passage d'un courant entre ces deux électrodes induit un échauffement par effet Joule entre l'élément chauffant et le matériau, le matériau change ainsi de phase. L'élément chauffant est intégré dans un matériau diélectrique (généralement SiO_2) de haute résistance thermique afin d'éviter toute dissipation thermique. Pour limiter la densité de courant nécessaire à l'impulsion, seul un petit volume localisé à l'interface avec l'élément chauffant change de phase.

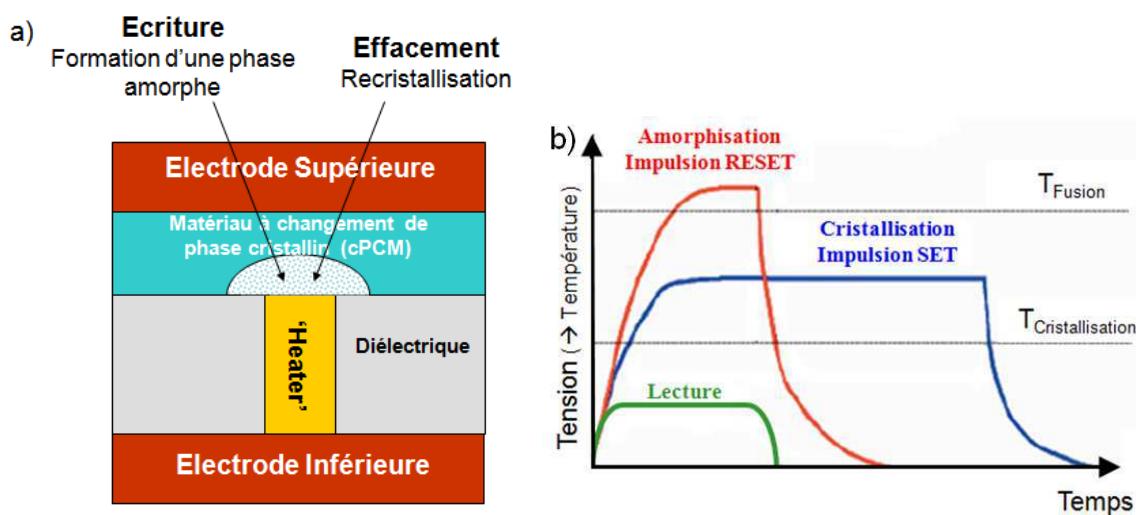


Figure 1.10 : a. Schéma représentant l'architecture d'une cellule PCRAM. b. Principe de fonctionnement d'une cellule PCRAM : étapes d'écriture, effacement et lecture.

L'état RESET du matériau est réalisé en appliquant une tension élevée aux bornes des électrodes du dispositif pendant un temps très court de l'ordre de la dizaine de nanosecondes (cf. figure 1.10b). Cette tension permet d'atteindre une température supérieure à la température de fusion au sein du matériau. La trempe qui suit l'échauffement, de l'ordre de 10 K/s permet la transition d'un état cristal vers un état amorphe désordonné. L'impulsion appliquée doit être dimensionnée correctement afin d'éviter une modification de l'environnement voisin.

L'état SET s'effectue en appliquant une tension plus faible pendant un temps plus long, de l'ordre de la centaine de nanosecondes (cf. figure 1.10b). La température atteinte dans la zone active du matériau est supérieure à la température de cristallisation du matériau. Le matériau peut ainsi atteindre un état cristallin ordonné. La lecture de la résistance du dispositif réalisée en appliquant une tension faible pendant un temps très court permet d'accéder à l'information stockée.

c-3 Le matériau de référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Le matériau à changement de phase le plus couramment rencontré dans la littérature est le composé ternaire $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Il a été développé dans les années 90 pour les applications optiques de type CD-RW, DVD-RW et Blu-ray.

Il est issu du diagramme de phase ternaire du Ge:Sb:Te (cf. figure 1.11). Il appartient à la ligne pseudo-binaire $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$. Les composés $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ et $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ ont largement été étudiés [Yamada91] [Morales05]. Ils cristallisent tous suivant une structure cubique métastable, puis à plus haute température en une structure hexagonale stable.

Le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ présente la température de cristallisation la plus élevée [Abrikosov05]. Il permet ainsi d'obtenir une meilleure stabilité de la phase amorphe et donc une rétention de données plus importante.

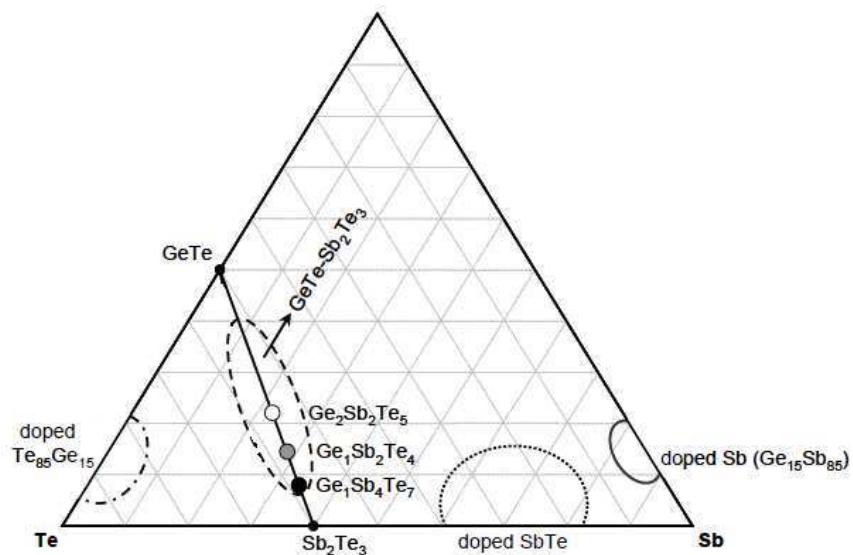


Figure 1.11 : Diagramme de phase ternaire de Ge:Sb:Te.

Il présente de nombreux avantages pour les applications mémoires :

- une phase amorphe stable d'une durée de vie d'environ 200 ans,
- une cristallisation rapide (environ 50 ns),
- un contraste électrique amorphe/cristal d'environ deux décades et,
- une endurance atteignant 10^6 cycles.

La température de cristallisation de ce matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ se situe autour de 140°C-150°C mais peut être augmentée jusqu'à 175°C pour des films fins de 40 nm d'épaisseur [Ting04]. Ce pendant, la cristallisation des films fins est 4 à 8 fois plus lente que la programmation (ou cristallisation) des films plus épais [Chen03].

Les différents matériaux à changement de phase étudiés dans la littérature sont des matériaux à base de Ge, Sb ou Te : GeTeAsSi [Bunton73], GeTe [Gosain89] [Welnic09], GeSbTe [Kang03], GeTeBi [Bhatia95] [Bhatia02], GeTeAs [Tsendin01], PbGeSb [Saheb03], GeSb (Cu, Ag)[Ramesh99], GeSbSe [Gu10], InTe [Rajesh03], AsSbTe [Nakayama03] [Nakayama00], SeSbTe [Nakayama03], SiSbTe [Rao11], GaSb [Nerbo08], InSbBi [Ou10_1], InSbZn [Ou10_2] and AgInSbTe [Zhai10].

c-4 Démonstrateurs PCRAM

Cette technologie a, ces dernières années, fait de réels progrès et surpassé les technologies FeRAM ou encore MRAM en termes de démonstrateurs. Les démonstrateurs réalisés jusqu'à présent utilisent le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et ont des caractéristiques en rétention (10 ans à $T > 80^\circ\text{C}$), endurance ($\sim 10^{12}$ cycles) et en vitesse de fonctionnement inférieure à la centaine de nanosecondes, très encourageantes [Lai03] [Pirovano03] [Rajendran10]. Les cellules PCRAM ont, de plus, fait leurs preuves pour des dimensions inférieures au nœud 22 nm [Chen06] [Im08] [Raoux08] [Kim10]. De nombreuses publications (200 publications en 2008 contre seulement une quarantaine en 2001) mais aussi de nombreux brevets déposés montrent une étroite collaboration entre les laboratoires de recherche et les industriels. De nombreux prototypes ont ainsi été réalisés par les industriels et sont présentés dans le tableau 1.1.

Année	Industriel	Capacité	Nœud technologique	Taille de la cellule	Vitesse de fonctionnement	Endurance	Avantage	Publication
2001	Intel / Ovonyx	4 Mbits	180 nm	5-8 F ²	50 ns	$> 10^{12}$ cycles	Tension < 0,8V	[Lai01] [Gill02]
2005	STMicroelectronics	4 Mbits	180 nm	40 F ²	150 ns	$> 10^7$ cycles	$I_{RESET} = 600 \mu\text{A}$ - Sélecteur MOSFET	[Bedeshi05]
2007	Samsung Electronics	512 Mbits	90 nm	5,8 F ²	4,64 Mbits/s (écriture)	$> 10^8$ cycles	10 ans à 85°C - Sélecteur diode	[Lee08]
2008	STMicroelectronics	128 Mbits	90 nm	12 F ²	1 Mbits/s (écriture)	$> 10^8$ cycles	$I_{RESET} = 300 \mu\text{A}$ - 10 ans à 85°C - possibilité stockage en multi-niveaux	[Bedeshi08]
2009	Numonyx	1Gbits	45 nm	5,5 F ²	10 Mbits/s (écriture)	$> 10^8$ cycles	$I_{RESET} = 200 \mu\text{A}$ - 10 ans à 85°C	[Servalli09]
2011	Samsung Electronics	1Gbits	~ 58 nm		6,4 Mbits/s (écriture)			[Chung11]
2011	IBM		90 nm		10 μs (écriture)	$> 10^8$ cycles	Cellule à multi-niveaux	[Papandreu11]
2011	Samsung Electronics	8 Gbits	~ 20 nm		40 Mbits/s (écriture)		$I_{RESET} < 100 \mu\text{A}$	[Kang11]

Tableau 1.1 : Tableau décrivant les prototypes PCRAM réalisés par les industriels. Les cases grisées indiquent des informations non communiquées.

En avril 2010, Numonyx/Micron a commencé la production de la mémoire à changement de phase Omneo en technologie 90 nm. Cette technologie est intéressante étant donné qu'elle promet une

Chapitre 1 PCRAM : Vers une mémoire universelle ?

vitesse de programmation 300 fois plus rapide que les NAND Flash. Elle permet des applications diverses puisqu'on va les retrouver dans les PCs, dans les applications sans fil ou encore dans des systèmes embarqués [Micron10]. A la même date, Samsung Electronics a mis en production une puce 512 Mbits destinée, entre autres, au marché du téléphone portable [Samsung10].

La technologie PCRAM représente ainsi un candidat très prometteur afin de remplacer la technologie Flash. En effet, elle présente de nombreux avantages répondant à la mémoire du futur : endurance, programmation rapide, faible consommation électrique,... De plus, une capacité de miniaturisation de ces mémoires, qui est un atout non négligeable, a été démontrée.

1.3 Mémoires Flash vs. Mémoires émergentes

Les différentes caractéristiques des technologies mémoires actuelles et émergentes sont présentées dans le tableau 1.2. La plupart des informations que nous détaillerons sont issues du rapport 2010 de l'ITRS : Emerging Research Devices [ITRS10]. Les démonstrateurs évoqués précédemment permettent de compléter les données citées.

	Mémoires actuelles			Mémoires émergentes				
	DRAM	Flash NOR	Flash NAND	FeRAM	MRAM	OxRRAM	CBRAM	PCRAM
Mécanisme de stockage	Stockage de charges				Variation de résistance			
Elements de cellule	1T/1C ou 1T	1T	1T	1T/1C	1(2)T / 11MJT	1T/1R	1T/1R	1T/1R
Nœud Technologique	40nm	34nm	25nm	130nm	180nm	180nm	90nm	90nm
Taille de cellule (F2)	6F ²	10F ²	5F ²	15F ²	25F ²		8F ²	4F ² / 12F ²
Capacité de stockage	4Gb	32Gb	64Gb	128Mb	16Mb		2Mb	512Mb
Temps de lecture	< 10 ns	10 ns	50 ns	45 ns	20 ns		< 50 ns	60 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	< 3V
Temps d'écriture/effacement	< 10 ns	1 µs/ 10 ms	1 ms / 0,1 ms	< 90 ns	< 40 ns	10 ns / 5µs	< 50 ns	120 ns / 50ns
Tension d'écriture/effacement	2,5 V	12 V	15 V	0,9 V / 3,3 V	1,5 V	0,5V - 1V	0,6 V / -0,2 V	3 V
Courant d'écriture/effacement		< 1nA	< 1pA	3 µA	> 100 µA	0,2 mA	5 µA	> 300 µA
Nouveau matériau	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Non volatile	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Densité	Elevée	Faible	Elevée	Faible	Moyenne	Moyenne	Moyenne	Moyenne
Endurance	> 10 ¹⁶	~ 10 ⁵	~ 10 ⁵	~ 10 ¹³	~ 10 ⁷	> 10 ⁶	> 10 ⁶	> 10 ⁹
Rétention	64 ms à 125°C	10ans à 90°C	10 ans à 90°C	10 ans à 85°C	10 ans à 150°C	10 ans à 150°C	10 ans à 70°C	10 ans à 85°C
Capacité multi bits	Non	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Oui	Oui
Limite d'intégration	Capacité	Effet tunnel	Effet tunnel	Capacité	Densité de 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

Tableau 1.2 : Tableau récapitulatif des caractéristiques et performances des principales mémoires actuelles et émergentes [ITRS10].

Les mémoires actuelles présentées dans ce tableau ont de très bonnes performances. Les mémoires DRAM ont notamment des temps de fonctionnement rapide, une consommation électrique moyenne et une endurance très élevée. Cependant l'aspect volatile de cette mémoire la cantonne à des applications limitées. Les mémoires Flash, mémoires non volatiles, ont quant à elles des performances moins bonnes (temps de fonctionnement longs autour de la ms, tensions de programmation importantes 12-15 V et une endurance faible autour de 10^5 cycles).

Les mémoires émergentes, non volatiles, présentent toutes globalement des performances meilleures que les Flash, en temps et tensions de programmation mais aussi en endurance. Ces mémoires ont ainsi toutes un potentiel élevé pour remplacer les mémoires Flash. Cependant, elles ont encore toutes un point bloquant à leur développement futur. Les tailles des cellules FeRAM et MRAM sont encore aujourd’hui de l’ordre de 15 à 25F². Les technologies OxRRAM et CBRAM sont très peu développées et les phénomènes mis en jeu sont souvent encore mal compris. De plus, une consommation énergétique trop élevée est nécessaire au fonctionnement des MRAM et PCRAM avec des courants de programmation supérieurs à la centaine de microampères.

2 Applications des PCRAM aux mémoires embarquées

Le choix des matériaux répondant aux cahiers des charges des applications mémoires embarquées, ainsi que la problématique de la thèse sont décrits dans cette partie.

2.1 Cahier des charges du matériau à changement de phase idéal

Le matériau à changement de phase doit répondre au cahier des charges, c'est-à-dire répondre à une intégration en système embarqué pour l'application automobile. Cela signifie que le fonctionnement de la mémoire est réalisé à haute température. Ainsi, l'étude des matériaux à changement de phase de ce manuscrit porte sur des matériaux dont la transition a lieu à une température supérieure à 150°C tout en visant une rétention de données de 10 ans à 150°C. Le Ge₂Sb₂Te₅ n'est donc ici pas adapté car il a une température de cristallisation trop faible autour de 150°C.

Le matériau à changement de phase idéal doit répondre à plusieurs critères qui influent sur le dispositif final. Ceux-ci sont détaillés dans le tableau 1.3. Les objectifs matériaux sont une cristallisation rapide, avec une température de cristallisation élevée et une température de fusion faible tout en conservant un contraste élevé entre les deux phases. Ce qui induit sur les dispositifs, un temps

d'écriture faible, et un courant d'effacement pas trop élevé, tout en conservant un rapport élevé entre les deux résistances.

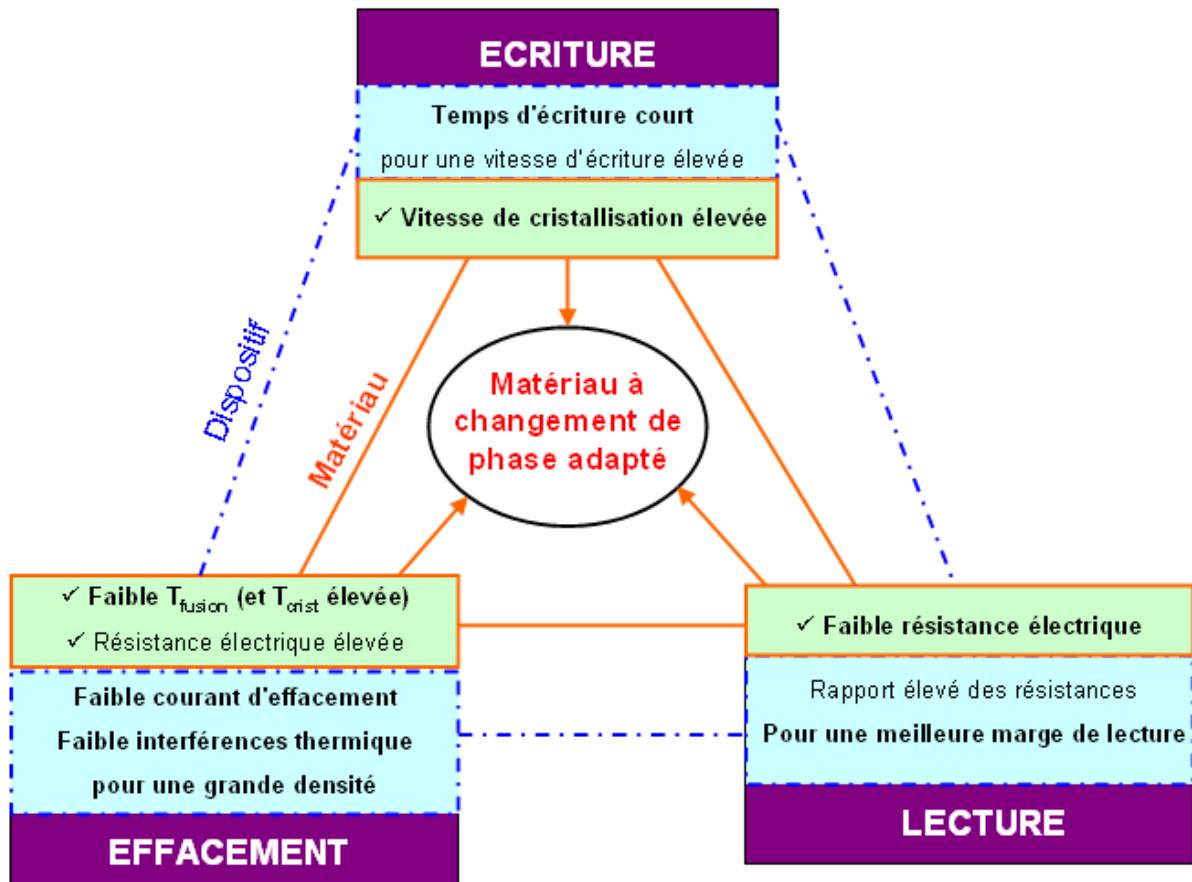


Tableau 1.3 : Paramètres du matériau idéal et leur influence sur les performances du dispositif.

De nouveaux matériaux comprenant l'un ou l'autre des éléments Ge, Sb ou Te sont potentiellement intéressants pour les applications embarquées. Ils sont détaillés dans le paragraphe suivant.

2.2 Les matériaux sélectionnés

Deux matériaux binaires issus du matériau standard GeSbTe, le GeTe et le GeSb, montrent des propriétés potentiellement intéressantes par rapport au GeSbTe pour nos applications : une température de cristallisation augmentée et une estimation de la rétention à une température supérieure. Dans ces systèmes le Ge, considéré comme élément stabilisateur, est étudié avec le Te, élément de la colonne 4 et le Sb, élément de la colonne 3. Ces deux matériaux sont les composés de base pour les matériaux étudiés.

a) Le $Ge_{53}Te_{47}$

Dans les années 70, il a été montré que les matériaux à base de tellures présentaient des propriétés de transitions de phase réversibles et des temps de cristallisation courts [Gutfeld73]. S.R. Ovshinsky a donc proposé en 1973, le système Ge:Te pour utilisation dans les applications mémoires pour l'optique et l'électronique [Ovshinsky73]. Ces résultats ont été confirmé ultérieurement lorsque Chen et col., ont mesuré une température de cristallisation de 170°C et une vitesse de cristallisation de 30 ns pour le matériau $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ [Chen86].

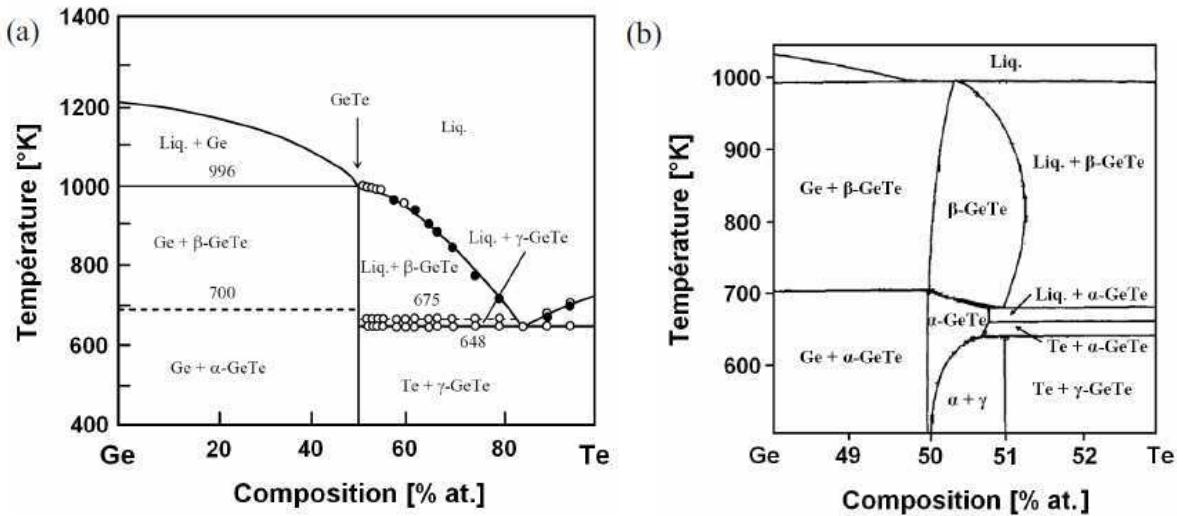


Figure 1.12 : (a) Diagramme de phase du système Ge:Te [Bletskan05]. (b) Agrandissement du domaine de composition 48-53at%. [Schlieper99].

Cependant, au regard du diagramme de phase du GeTe (cf. figure 1.12(a) et (b)), la zone du point congruent est très complexe. Pour une température inférieure à 650K, le composé est stable pour des compositions $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ ($50\% < x < 51\%$). Puis, pour un excès de l'un des deux éléments, une séparation de phase est constatée entre le composé stable et l'élément excédent. La migration du Te vers l'anode dans le dispositif électrique a été observée [Kang09] pour un matériau GeTe en excès de Te. De plus, E. Gourvest a noté une dégradation du matériau pour un composé GeTe avec un excès important en Ge [Gourvest10]. Ces compositions ne sont ainsi pas retenues pour les applications mémoires à changement de phase. On choisit ainsi d'étudier le matériau stœchiométrique $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ qui reste chimiquement stable après cristallisation. On dépose cela à partir d'une monocible. Après mesure, il s'avère que la composition du matériau déposé est légèrement excédentaire en germanium $\text{Ge}_{53\text{at}\%}\text{Te}_{47\text{at}\%}$, dû à un rendement de pulvérisation plus important pour le germanium que pour le tellure. Le matériau $\text{Ge}_{53\text{at}\%}\text{Te}_{47\text{at}\%}$, est ainsi étudié afin d'améliorer la compréhension de son mécanisme de cristallisation par rapport à la littérature. Il sera appelé $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ dans la suite du manuscrit.

b) Le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ dopé

Le dopage permet d'augmenter la température de cristallisation, ainsi la stabilité thermique de la phase amorphe est améliorée, ce qui induit une meilleure rétention des informations.

Ainsi, différents éléments légers de types N, C et B ont été incorporés en quantité non négligeable allant de 2 à 14%. L'intérêt de ces trois éléments réside dans le fait qu'ils n'ont pas le même nombre d'électrons dans leur bande de valence, ils peuvent donc avoir potentiellement un comportement différent avec les éléments Ge et Te. C'est ce que nous étudierons.

Nous nous sommes également intéressés à l'incorporation d'éléments lourds tels que le Ga:Sb et l'In:Sb. Le choix de ces éléments est d'un part car l'élément Ga permet d'augmenter la stabilité thermique et la vitesse de cristallisation du GeSbTe [Chang11]. Et d'autre part, le dopage In permet de former des énergies de liaisons réduites et donc de favoriser la nucléation [Lee08]. Nous nous attacherons à évaluer le potentiel de ce type de matériaux quaternaires.

c) Le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$

Le premier démonstrateur de GeSb en tant que matériau pour les mémoires à changement de phase a été reporté par IBM en 2006 dans un nouveau dispositif plan appelé « phase change memory bridge » [Chen06], dans lequel le GeSb dopé est utilisé avec un dopant non connu. Ce démonstrateur n'intégrait pas de transistor d'accès c'est pourquoi des améliorations doivent être faites sur l'intégration en terme d'encapsulation du matériau, de géométrie du dispositif et des techniques de caractérisations électriques.

Raoux et col., [Raoux09] ont reporté que la température de cristallisation de GeSb augmentait avec la composition en Ge, de 120°C pour 7% at. Ge jusqu'à 425°C pour 81% at. Ge. La température de cristallisation du GeSb peut ainsi être modifiée suivant une gamme très large en fonction de la composition de la couche. Et on note que des températures de cristallisation plus élevées que celles du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (150°C) peuvent être obtenues.

Le $\text{Ge}_x\text{Sb}_{1-x}$ riche en Sb a aussi des propriétés optimales de cyclage et rétention de cellules PCRAM dans la fenêtre $15\% < x < 50\%$ de composition en Ge [Krusin-Elbaum10].

L'eutectique du GeSb se situe au ratio Ge:Sb (14,5:85,5) avec une T_F de 592°C (cf. figure 1.13) et possède une température de cristallisation élevée (250°C). Il montre aussi le meilleur contraste électrique amorphe/cristallin avec 4 décades de magnitude [Raoux09]. Ce matériau à forte teneur en Sb montre une cristallisation rapide et une haute stabilité thermique amorphe [VanPieterson03], [VanPieterson04]. En effet, Siegel et col. [Siegel99] ont reporté un processus de cristallisation suivi par une amorphisation en 400 ps. Le Ge, bien que présent en faibles proportions, permet de stabiliser la phase amorphe [Maeda88]. Cependant, la résistivité cristalline du GeSb à forte teneur en Sb est plus faible que celle du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, ce qui entraîne un courant de RESET élevé. Mais ce dernier peut être diminué par une réduction des dimensions [Chen08].

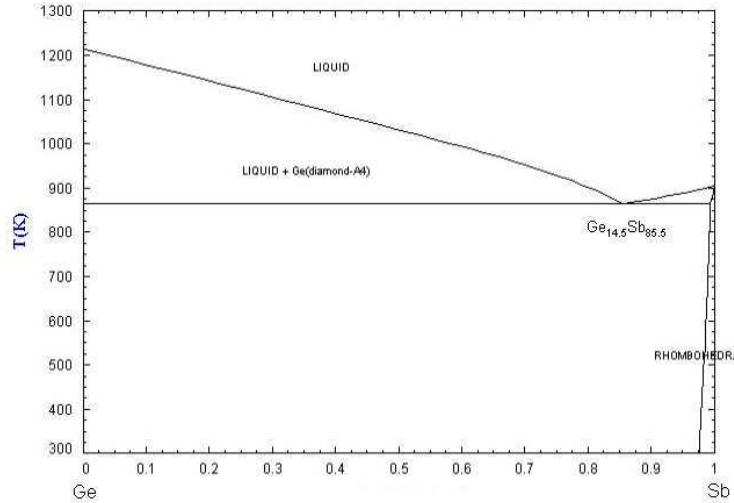


Figure 1.13 : Diagramme de phase du Ge:Sb [FactSage]

Notre choix de composition Ge_{18at%}Sb_{82at%} a ainsi été confirmé par plusieurs études. Ce matériau sera appelé dans la suite du manuscrit Ge₁₈Sb₈₂. Cette composition est proche de l'eutectique, ce qui nous permet d'avoir un bon compromis entre température de cristallisation élevée et contraste amorphe/cristallin important. De plus Krusin-Elbaum et col. [Krusin-Elbaum10] ont reporté qu'une teneur en Ge comprise entre 15 et 50% permet d'obtenir les propriétés de cyclage et archivage souhaitées pour les applications mémoire.

Nous avons étudié ce matériau Ge₁₈Sb₈₂ afin de comparer un matériau à croissance enrichi en Sb au matériau GeTe enrichi en Ge dont le mécanisme de cristallisation n'est pas clair dans la littérature (cf. chapitre 3).

d) Le Ge₁₈Sb₈₂ dopé N

Le GeSb dopé N a aussi été étudié afin d'améliorer la stabilité thermique de la phase amorphe. Ces dernières années plusieurs études ont analysé le GeSb dopé N dû à son contraste amorphe/cristallin important et à une transition de phase très rapide [Fu09], [Zhang10], [Lee09]. Nous nous attacherons à détailler les mécanismes de cristallisation et nous verrons que l'incorporation d'azote permet la formation d'agrégats GeN amorphes aux joints de grains, ce qui induit un retard à la cristallisation et une taille de grains plus petites.

2.3 Les deux classes de matériaux à changement de phase

Une grande partie de notre travail de thèse considère à définir les mécanismes de cristallisation des matériaux sélectionnés.

Notons ici que les matériaux à changement de phase sont divisés en deux classes différentes selon leurs compositions, basées sur leur mécanisme de cristallisation [Zhou00] : les matériaux dominés par la nucléation, et les matériaux dominés par la croissance (cf. figure 1.14).

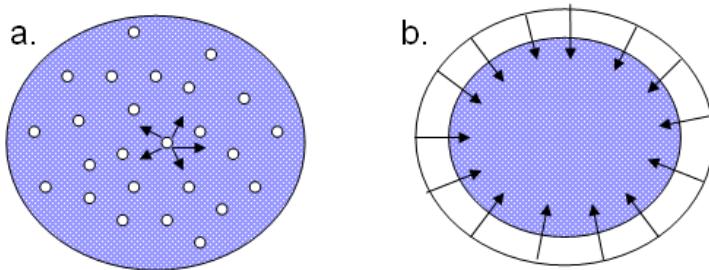


Figure 1.14 : Représentation schématique de la cristallisation d'un point amorphe dans un matériau à changement de phase cristallin. (a) Mécanisme de cristallisation dominé par la nucléation. (b) Mécanisme de cristallisation dominé par la croissance.

- Matériaux dominés par la nucléation :

Pour les matériaux dominés par la nucléation, de nombreux nucléis sont formés dans un certain volume et ces nucléis formés croient relativement doucement. Mais durant le processus de croissance, des nucléis critiques se forment continuellement, ainsi les cristaux formés ont différentes tailles.

- Matériaux dominés par la croissance :

Pour les matériaux dominés par la croissance, très peu de nucléis sont formés après souvent un temps d'incubation relativement long, mais ensuite la cristallisation se poursuit par une croissance rapide.

Il existe deux principales méthodes pour différencier ces deux classes de matériaux. La première consiste à observer par microscope à force atomique (AFM) une matrice de points amorphes recristallisés dans un matériau cristallin réalisé avec un laser, notamment au testeur statique. En effet, une impulsion laser de puissance et temps définis formera une matrice de points amorphes « fondu trempé ». Chaque point amorphe est ensuite recristallisé par une impulsion dont le temps et la puissance varient. En observant par AFM, les points amorphes, recristallisés partiellement et totalement, nous avons accès au mécanisme de cristallisation par croissance ou nucléation.

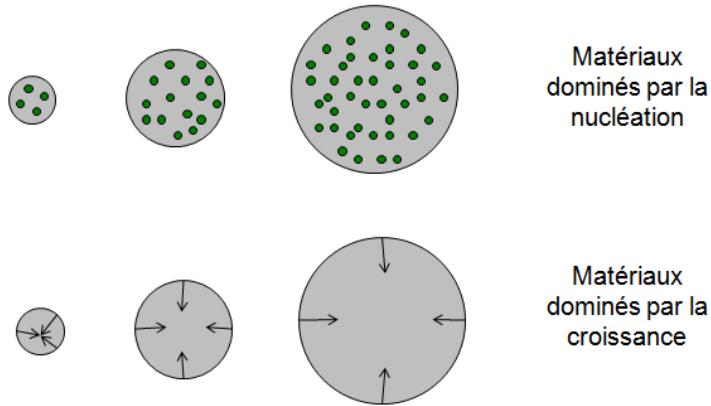


Figure 1.15 : Détermination du mécanismes de croissance et nucléation des matériaux à changement de phase au testeur statique (présenté dans le chapitre 2).

La deuxième méthode consiste à étudier le temps de recristallisation par laser d'un point amorphe « fondu trempé » dans une matrice cristalline en fonction de la taille du point. Si la vitesse de recristallisation ne dépend pas de la taille du point, la cristallisation se produit principalement par la formation de nucléis et le matériau est ainsi dominé par la nucléation. Au contraire, un matériau est dominé par la croissance si la vitesse de recristallisation dépend de la taille des points (cf. figure 1.15).

2.4 Problématique de la thèse

Ainsi, afin d'améliorer la rétention des dispositifs, faut-il préférentiellement s'orienter vers des matériaux dominés par la nucléation ou des matériaux dominés par la croissance ?

Les travaux de Shih et col.[Shih08] propose un modèle pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Ils observent une durée de vie dépendante du mode de cristallisation et de la température de fonctionnement du matériau (cf. figure 1.16). En effet, il existerait deux mécanismes responsables de la perte d'informations, la cristallisation **dominée par la croissance** et celle **dominé par la génération spontanée de grains et la croissance à partir de la zone active** dans les dispositifs. Ils ont ainsi montré que ces mécanismes ont une influence sur la rétention de donnée des cellules. Il est donc important de comprendre le mécanisme de cristallisation des matériaux.

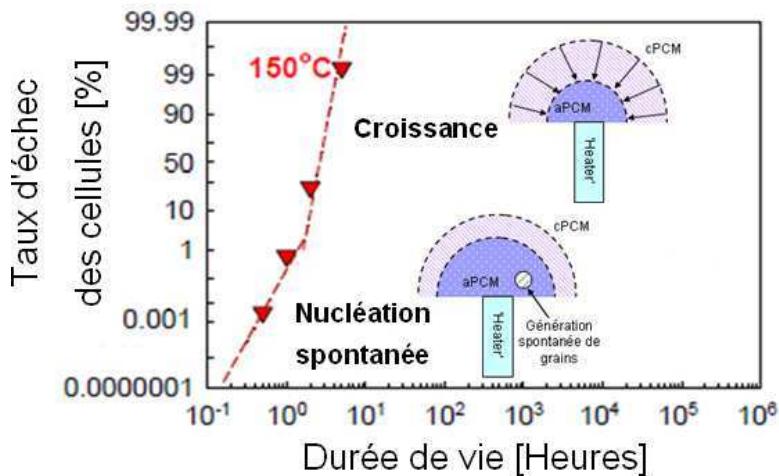


Figure 1.16 : Durée de vie des cellules en fonction de la température et du mécanisme de cristallisation pour les dispositifs $Ge_2Sb_2Te_5$. En insert, représentation schématique de la cristallisation dominée par la croissance et par la génération de grains et la croissance à partir de la zone active dans les dispositifs.

Pour cette raison, nous nous sommes attachés dans ce travail de thèse à nous focaliser sur la compréhension des mécanismes de cristallisation des matériaux à changement détaillés précédemment destinés aux applications mémoires embarquées. Cette étude permet d'identifier quelle classe de matériaux à changement de phase il est préférable de choisir pour des applications hautes températures.

Dans le chapitre suivant sont présentées les différentes techniques de dépôt et caractérisation optiques, physico chimiques et électriques utilisées afin d'analyser nos matériaux.

Références bibliographiques du chapitre

[Abrikosov65] N. K. Abrikosov et al, SSSR, Neorg. Mater. 1, 2, (1965) p. 204.

[Baek04] I. G. Baek et al, *Tech. Dig. IEDM 2004*, pp. 587-590 (2004).

[Baikalov03] A. Baikalov et al, *Appl. Phys. Lett.* 83, 957 (2003)

[Bernard11] Y. Bernard et al, *Microelectron. Eng.* 88, 814-816 (2011)

[Bez03] R. Bez, E. Camerlenghi, A. Modelli, and A. Visconti, *Proc. IEEE*, 91, 4 (2003)

[Bhatia95] K.L. Bhatia, M. Singh, T. Katagawa et col., *Semicond. Sci. Technol.* 10 65 (1995)

[Bhatia02] K.L. Bhatia, N. Kishore, J. Malik et col., *Semicond. Sci. Technol.* 17 189 (2002)

[Bletskan05] D. I. Bletskan, *J. Ovonic Res.* 1, 5, pp. 53-60 (2005)

[Bunton73] G.V. Bunton and R.M. Quilliam, *IEEE Trans. Electron. Devices* 20 140 (1973)

[Burr08] G. W. Burr et al, *IBM J. Res. Dev.* 52, 449 (2008)

[Burr10] G. W. Burr et al, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 28(2) (2010)

[Chang11] P.-C. Chang, S.-C. Chang, T.-S. Chin, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, 4 (2011)

[Chappert07] C. Chappert et al, *Nature Materials*, 6, 11, pp.813-823 (2007)

[Chen86] M. Chen et al, *Appl. Phys. Lett.* 49, pp. 502-504 (1986)

[Chen03] Y. C. Chen, C. T. Chen, J. Y. Yu, C. Y. Lee, C. F. Chen, S. L. Lung and R. Liu, *Proceedings of the IEEE. Custom Integrated Circuits Conference* 395 (2003)

[Chen06] Y.C. Chen, C.T. Rettner, S. Raoux, G.W. Burr, S.H. Chen, R.M. Shelby, M. Salinge, 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, *IEDM Tech. Dig.*, p346910.1-4, (2006)

[Chen08] Y.C. Chen, Y. Lin, S.-H. Chen, C. T. Rettner, S. Raoux, H.-Y. Cheng, G. W. Burr, D. Krebs, H.-L. Lung, and C. H. Lam, *Proceeding of ePCOS08* (2008).

[Chu04] D.P. Chu, *Integrated Ferroelectrics*, 61. pp. 71-76. ISSN 1058-4587 (2004)

[Chung11] H. Chung, B. Jeong, B. Min, Y. Choi, B-H. Cho, J. Shin, J. Kim, J. Sunwoo, J-M. Park, Q. Wang, Y-J. Lee, S. Cha, D. Kwon, S. Kim, S. Kim, Y. Rho, M-H. Park, J. Kim, I. Song, S. Jun, J. Lee, K. Kim, K-W. Lim, W-R. Chung, C. Choi and H. Cho, *ISSCC* (2011)

[FactSage] www.factsage.com

[Fors05] R. Fors et al, *Phys. Rev. B*, 71, 045305 (2005)

[Frederikse64] H. P. R. Frederikse et al, *Physical Review*, 134, 2A (1964)

[Fu09] J.H. Fu, K.Y. Wang, K.H. Lee and L.H. Chou, *Thin Solid Films* 517 2813-2819 (2009)

[Fujii05] T. Fujii et al, *Appl. Phys. Lett.* 86, 012107 (2005)

[Gosain89] D.P. Gosain, M. Nakamura, T. Shimizu et col., *Japan. J. Appl. Phys.* 28 1013 (1989)

[Gourvest10] 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, Université de Grenoble* (2010)

[Gu10] Y. Gu, Z. Song, T. Zhang, B. Liu, S. Feng, *Solid-State Electronics* 54, 443–446 (2010)

[Gutfeld73] R. J. von Gutfeld and P. Chaudhari, *J. Appl. Phys.* 43, 4688 (1973)

[Hirose76] Y. Hirose & H. Hirose, *J. Appl. Phys.* 47, 6 (1976)

[Honigschimd06] H. Honigschimd et al, *Tech. Dig. VLSI*, pp. 110-111 (2006)

Chapitre 1 PCRAM : Vers une mémoire universelle ?

[**Hsu08**] T.-H. Hsu et al, *Tech. Dig. IEDM*, 35.1 (2008)

[**Huai08**] Y. Huai, *AAPPS Bulletin*, 18, 6, pp. 33-40 (2008)

[**Im08**] D. H. Im et al, *Tech. Dig. IEDM*, pp. 1-4, (2008)

[**ITRS10**] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS): Emerging Research Devices – Ed. 2010.

http://www.itrs.net/Links/2010ITRS/2010Update/ToPost/ERD_ERM_2010FINALReportMemoryAssessment_ITRS.pdf

[**Jaffe71**] B. Jaffe et al, *Piezoelectric Ceramics*. Academic, New York (1971).

[**Julliere75**] M. Jullière, *Phys. Lett. A*, 54, 3, pp.225-226 (1975)

[**Kang03**] D.H. Kang, D.H. Ahn, K.B. Kim et col., *J. Appl. Phys.* 94 3536 (2003)

[**Kang09**] D. Kang et al, *Appl. Phys. Lett.* 95, 011904 (2009)

[**Kang11**] M.J. Kang, T.J. Park, Y.W. Kwon, D.H. Ahn, Y.S. Kang, H. Jeong, S.J. Ahn, Y.J. Song, B.C. Kim, S.W. Nam, G.T. Jeong, C.H. Chung, *IEDM* (2011)

[**Kim06**] D. C. Kim et al, *Appl. Phys. Lett.* 88, 23 (2006)

[**Kim07**] K. Kim & S. Y. Lee, *Microelectron. Eng.* 84, pp. 1976-1981 (2007)

[**Kim10**] I.-S. Kim et al, *Tech. Dig. VLSI Technol.*, pp.203-204 (2010)

[**Kinoshita06**] K. Kinoshita et al, *Appl. Phys. Lett.* 89, 103509 (2006)

[**Kozicki96**] M. N. Kozicki & W. C. West, *US Patent 5-761-115* (1996).

[**Kozicki03**] M. N. Kozicki et al, *Superlatt. Microstruct.* 34, pp. 459-465 (2003)

[**Kozicki05**] M. N. Kozicki et al, *IEEE Trans. Nanotechnol.* 4, 3, pp.331-338 (2005)

[Krusin-Elbaum10] L. Krusin-Elbaum, D. Shakhvorostov, C. Cabral, Jr., S. Raoux, and J. L. Jordan-Sweet, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 121906 (2010)

[Kund05] M. Kund et al, *Tech. Dig. IEDM*, pp. 754-757 (2005)

[Lai98] S. Lai, *IEEE Nonvol. Mem. Technol. Conf.*, pp.6-7 (1998)

[Lai03] S. Lai, *Tech. Dig. IEDM*, 10.1.1 (2003).

[Lai06] E.-K. Lai et al, *Tech. Dig. IEDM*, 2.4 (2006)

[Lee03] C. H. Lee et al, *Tech. Dig. IEDM*, 26.5.1, (2003)

[Lee08] M.L. Lee, X.S. Miao, L.H. Ting, L.P. Shi, *Appl. Phys. A* **90**, 629–632 (2008)

[Lee09] S. Y. Lee, H. K. Kim, J. H. Kim, J. S. Roh and D. J. Choi, *J Mater Sci* **44**:4354–4359 (2009)

[Maeda88] Y. Maeda, H. Andoh, I. Ikuta, and H. Minemura, *J. Appl. Phys.* **64**, 1715 (1988)

[Micron10] <http://www.micron.com/products/phase-change-memory>

[Mitkova99] M. N. Mitkova et al, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 19 (1999)

[Molas06] G. Molas et al, *IEEE Trans. Electron Dev.* **53**, 10 (2006)

[Morales05] E. Morales-Sanchez et al, *Thin Solid Films*, **471**, pp. 243–247 (2005)

[Nakayama93] K. Nakayama, T. Kitagawa, M. Ohmura et col., *Japan. J. Appl. Phys.* **32** 564 (1993)

[Nakayama00] K. Nakayama, K. Kojima, F. Hayakawa et col., *Japan. J. Appl. Phys.* **39** 6157 (2000)

[Nakayama03] K. Nakayama, K. Kojima, Y. Imai et col., *Japan. J. Appl. Phys.* **42** 404 (2003)

[Nerbo08] I. S. Nerbo, M. Kildemo, S. Le Roy, I. Simonsen, E. Sondergard, L. Holt, and J. C. Walmsley, *Applied Optics* 47, 28 (2008)

[Oh06] J.H. Oh, J.H. Park, Y.S. Lim, H.S Lim, Y.T Oh, J.S. Kim, J.M. Shin, Y.J. Song, K.C. Ryoo, D.W. Lim, S.S. Park, J.I. Kim, J.H. Kim, J. Yu, F. Yeung, C.W. Jeong, J.H. Kong, D.H. Kang, G.H. Koh, G.T. Jeong, H.S. Jeong, K. Kim, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* 2.6, (2006).

[Ovshinsky68] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* 21, pp. 1450-1453 (1968)

[Ovshinsky73] S. R. Ovshinsky and H. Fritzsche, *IEEE Trans. on Electron. Dev.* 20, 2 (1973)

[Ou10_1] S.L. Ou, P.C. Kuo, S.C. Sheu, G.P. Lin, T.L. Tsai, S.C. Chen, D.Y. Chiang, W.T. Tang, *Materials and Design* 31, 1688–1690 (2010)

[Ou10_2] S.L. Ou, P.C. Kuo, S.C. Sheu, G.P. Lin, T.L. Tsai, W.T. Tang, D.Y. Chiang, *Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International*, 694 – 695 (2010)

[Pirovano03] A. Pirovano, A.L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pelizzetti, S. Hudgens, and R. Bez, *Tech. Dig. – Int. Electron Devices Meet.*, 29.6.1 (2003)

[Prejbeanu07] I. L. Prejbeanu et al, *J. Phys : Cond. Matt.* 19, 16 (2007)

[Rajendran10] B. Rajendran, Phase Change Memory, *ERD/ERM Memory Assessment Workshop, white paper* (2010)

[Rajesh03] R. Rajesh and J. Philip, *Semicond. Sci. Technol.* 18 133 (2003)

[Ramesh99] K. Ramesh, S. Asokan, K.S. Sangunni et col., *Appl. Phys. A* 69 421 (1999)

[Ramtron07] Nonvolatile F-RAM Memory. Ramtron (2007)
<http://www.ramtron.com/products/nonvolatilememory/>

[Rao11] F. Rao, Z. Song, K. Ren, X. Zhou, Y. Cheng, L. Wu and B. Liu, *Nanotechnology - Bristol*, 22, 14, 145702 (2011)

Chapitre 1 PCRAM : Vers une mémoire universelle ?

[Raoux08] S. Raoux et al, *IBM J. Res. & Dev.* 52, 4/5 (2008)

[Raoux09] S. Raoux, H.-Y. Cheng, B. Muñoz and J. Jordan-Sweet, *Proceeding of EPCOS* (2009)

[Rosenberg04] M. J. Rosenberg et al, *Phys. Rev. Lett.* 92, 178302 (2004)

[Saheb03] P.Z. Saheb, S. Asokan, and K.A. Gowda, *Appl. Phys. A* 76 665 (2003)

[Samsung10]http://www.samsung.com/global/business/semiconductor/products/fusionmemory/Products_PRAM.html

[Schlieper99] A. Schlieper, Y. Feutelais, S. G. Fries, B. Legendre, R. Blachnik, *Calphad*, 23, 1, pp. 1-18 (1999)

[Shih08] Y.H. Shih, J.W. Wu, B. Rajendran, M.H. Lee, R. Cheek, M. Lamorey, M. Breitwisch, Y. Zhu, E.K. Lai, C.F. Chen, E. Stinzianni, A. Schrott, E. Joseph, R. Dasaka, S. Raoux, H.L. Lung and C. Lam, *Tech. Dig. Int. Elec. Devices Meet.*, 9.1 (2008)

[Shimojo09] Y. Shimojo et al, *Proc. ISSCC – SRAM and Emerging Memory*, 27, pp. 464-465 (2009)

[Sie69] C. H. Sie, PhD dissertation, Iowa State University, *Proquest/UMI publication #69-20670*, (1969)

[Sie70] C.H. Sie, A.V. Pohm, P. Uttecht, A. Kao and R. Agrawal, *IEEE, MAG-6*, 592, (1970)

[Siegel99] J. Siegel, C.N. Alonso, J. Solis, *Appl. Phys. Lett.* 75 3102 (1999)

[Sim05] H. Sim, H. Choi, D. Lee, M. Chang, D. Choi, Y. Son, E.-H. Lee, W. Kim, Y. Park, I.-K. Yoo and H. Hwang, *Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International*, pages 758-761, (2005).

[Simmons67] J. G. Simmons & R. R. Verderber, *Proc. Royal Soc. London A*, 301, pp.77-102 (1967)

[Ting04] Z. Ting et col., *Chinese Phys. Lett.* **21** 741 (2004)

[Tsendin01] K.D. Tsendin, E.A. Lebedev, Y.H. Kim et col., *Semicond.*

Sci. Technol. 16 394 (2001)

[VanPietersen03] L. Van Pietersen, M. Van Schijndel, J.C.N. Rijpers, M. Kaiser, *Appl. Phys. Lett.* 83, 1373-1375 (2003)

[VanPietersen04] L. Van Pietersen, C.N. Jan, J. Rijpers, Hellmig, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, 4974-4977 (2004)

[Wang08] X. B. Wang et al, *IEEE Trans. Magnetics*, 44, 11, pp. 2479-2482. (2008)

[Waser07] R. Waser & M. Aono, *Nat. Mater.* 6, 11 (2007)

[Wełnic09] W. Wełnic, M. Wuttig, S. Botti, L. Reining, *C. R. Physique* 10, 514–527 (2009)

[Yamada91] N. Yamada et al, *J. Appl. Phys.* 69, 5, pp. 2849-2856 (1991)

[Zhai10] F. Zhai, F. Zuo, H. Huang, Y. Wang, T. Lai, Y. Wu, F. Gan, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 889–892 (2010)

[Zhang10] Y. Zhang, J. Feng and B. Cai, *Applied Surface Science* 256 2223-2227 (2010)

[Zhou00] G.F. Zhou, H.J. Borg, J.C.N. Rijpers, M.H.R. Lankhorst and J.J.L. Hroikx, *Proc. Of SPIE* 4090, 108, (2000)

Chapitre 2 Procédures expérimentales

Chapitre 2 Procédures expérimentales

Dans ce chapitre sont détaillées les différentes techniques de dépôt et caractérisation réalisées durant la thèse :

- *Le dépôt par pulvérisation physique afin de réaliser la couche de matériau à changement de phase,*
- *Les caractérisations optiques des matériaux (réflectomètre, testeur statique),*
- *Les caractérisations physico-chimiques (XRD, MET),*
- *Les caractérisations électriques du matériau et du dispositif.*

Chapitre 2 Procédures expérimentales

1 Méthode de dépôt des films présentés dans l'étude

Les matériaux étudiés dans ce manuscrit sont déposés par la technique de dépôt de films minces par pulvérisation, plus particulièrement appelée PVD (pour Physical Vapor Deposition) qui est décrite ici.

Il existe deux types de dépôts par pulvérisation : la pulvérisation cathodique et la pulvérisation magnétron.

1.1 Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique consistant à recouvrir la surface d'un substrat grâce à un bombardement d'atomes provenant de la cible (à la cathode). Les atomes arrachés se déposent sur le substrat.

Un plasma est créé en appliquant une différence de potentiel entre la cathode et l'anode ce qui excite le gaz. Le plasma est souvent produit avec un gaz neutre (Ar) et un gaz réactif (azote, méthane, propène, etc). Le gaz est alors constitué des électrons, attirés par l'anode et d'ions positifs, attirés par la cible (cf. figure 2.1).

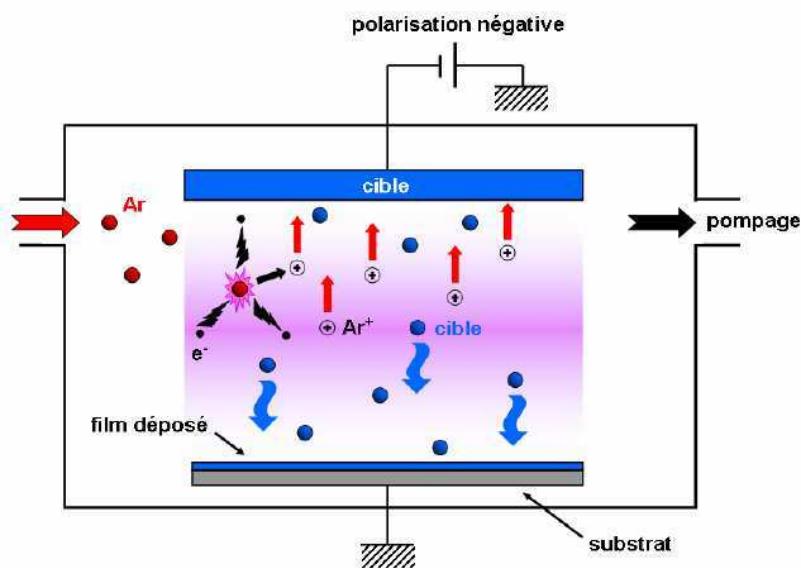


Figure 2.1 : Principe de la pulvérisation cathodique.

Cependant, le faible degré d'ionisation entraîne une vitesse de dépôt réduite. Les industriels utilisent donc une amélioration de la pulvérisation cathodique : l'effet magnétron qui permet grâce au champ magnétique appliqué d'améliorer le trajet des électrons au voisinage de la cathode.

1.2 L'effet magnétron

Chapitre 2 Procédures expérimentales

La cible peut également être équipée d'un dispositif magnétron [Penning39] ce qui est le cas pour le dépôt des couches étudiés dans ce manuscrit. Ce dispositif est constitué de deux aimants concentriques aux polarités inverses. Le circuit magnétique est fermé par une pièce polaire. La cible, amagnétique afin d'autoriser l'effet magnétron, laisse les lignes de champ se refermer au sein de la phase gazeuse. Ainsi, les électrons secondaires sont piégés et il leur est plus probable de rencontrer un atome d'argon dans le cadre de l'interaction ionisante. Au niveau de l'entrefer des aimants, un plasma dense est ainsi généré, ce qui conduit à augmenter le courant de décharge et puis la vitesse de dépôt.

La pression d'amorçage de la décharge est aussi sensiblement diminuée grâce à l'utilisation d'un magnétron. Le dépôt peut ainsi être réalisé à pression plus basse et permet la synthèse de films plus denses.

Le système magnétron peut être utilisé en pulvérisation simple aussi bien qu'en pulvérisation réactive. La pulvérisation réactive est utilisée dans cette thèse pour réaliser le dopage azote. Elle consiste à utiliser une cible donnée et un mélange gaz inerte / gaz réactif, ou uniquement un gaz réactif avec lequel on désire obtenir un film composé. Les gaz réactifs sont nombreux et dépendent du matériau que l'on souhaite obtenir, par exemple N_2 ou NH_3 pour les nitrides, O_2 ou H_2O pour les oxydes et CH_4 ou C_2H_2 pour les carbures. Les électrons du plasma jouent un rôle important dans la dissociation, l'excitation et l'ionisation du gaz réactif. Les espèces neutres créées par dissociation (tel que N pour N_2) réagissent avec les espèces pulvérisées de la cible et forment alors un film composé. Les espèces ioniques accélérées par les gaines électrostatiques se neutralisent à la surface de la cible aussi bien que du substrat mais peuvent aussi s'incorporer dans le film. La réaction à la surface de la cible entraîne la formation d'un composé accompagnée d'une baisse de la vitesse de dépôt d'autant plus importante que le pourcentage de gaz réactif augmente dans le mélange. Une autre cause de la diminution de la vitesse de dépôt provient de la diminution de l'efficacité de la pulvérisation de la cible par les ions du gaz réactif (N_2^+ , N^+) par rapport aux ions du gaz inerte (Ar^+).

1.3 Le réacteur de dépôt Alliance Concept CT200

L'équipement Alliance Concept Cluster Tool 200 mm (AC CT200) utilisé au cours de cette étude se compose de plusieurs modules représentés sur la figure 2.2. Un robot situé dans la chambre de transfert permet la distribution de plaques 200 mm dans les différents modules. Dans les sous-parties suivantes, les fonctions de ces différents modules sont détaillées.

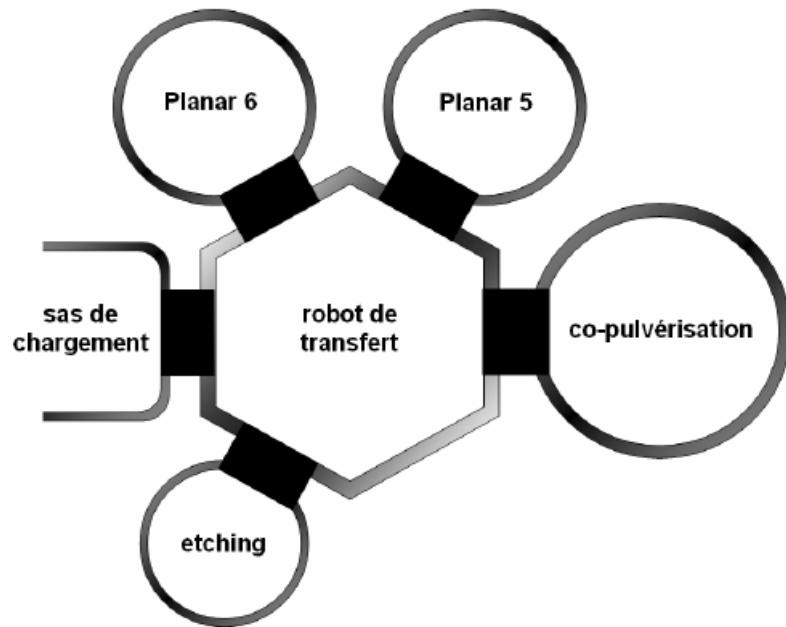


Figure 2.2 : Représentation schématique de l'équipement AC CT200.

a) La préparation de surface (chambre « etching »)

Cette chambre permet de préparer la surface des plaques avant dépôt. Le « pré-clean », légère gravure en surface des plaques (1 à 5mm), est effectué à l'aide d'un plasma d'argon. Les couches résiduelles d'oxyde et de contamination (hydrocarbures, vapeurs d'eau) nuisant à l'adhérence sont éliminées. Cette étape est réalisée systématiquement sur les plaques électriques avant dépôt du matériau à changement de phase.

b) La co-pulvérisation (chambre « co-pulvérisation »)

Cette chambre est équipée de trois cibles dont deux peuvent être alimentées en DC et RF alors que la dernière est alimentée uniquement en DC. Les puissances maximales appliquées par les générateurs RF sont de 1 kW contre 2 kW pour les générateurs DC. Les trois cibles sont équipées de magnétron fixes. Le porte-substrat peut être animé à la fois d'un mouvement de satellisation et d'un mouvement de rotation afin d'améliorer l'uniformité des couches.

Cette méthode consiste à pulvériser deux ou trois cibles différentes dans notre cas en les orientant de manière à ce que les plasmas créés se superposent au niveau du substrat. Les cibles sont séparées les unes des autres par des caches. De plus, la chambre de co-pulvérisation est équipée d'un porte-substrat animé d'une rotation lui permettant de se positionner verticalement sous le centre de chacune des cibles (figure 2.3). Ce procédé a ainsi permis d'effectuer les dépôts des couches minces : le matériau GeSb avec une cible de Ge et une cible de Sb ou encore le GeTe dopé avec une cible de GeTe et une cible d'un autre élément dopant.

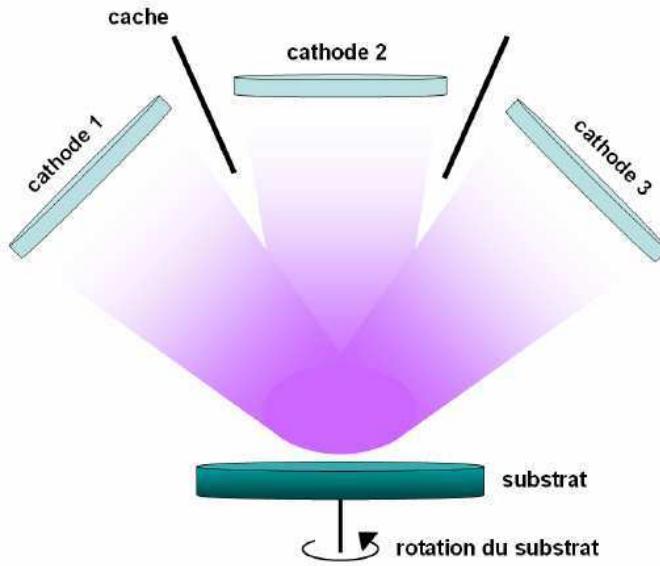


Figure 2.3 : Chambre de dépôt par co-pulvérisation du réacteur CT200.

d) Conditions de dépôt sur le réacteur CT200

Une épaisseur de 100 ± 10 nm de matériaux à changement de phase est déposée sous les conditions standards suivantes sur empilements Si, Si/SiO₂ ou « IPIM » (cf. figure 2.6) :

- Atmosphère d'Ar sous un débit de 50 sccm
- Pression de $5 \cdot 10^{-3}$ bar
- Porte-sous-sol sans régulation de température

Les conditions de dépôt des différents matériaux élaborés sont reportées dans le tableau 2.1. Ce tableau présente les différents matériaux élaborés, les puissances appliquées aux cibles correspondantes ainsi que les débits de gaz réactifs lors des pulvérisations réactives. Il définit également les résultats obtenus sur les vitesses de dépôt ainsi que les uniformités en épaisseur sur une plaque 200 mm. L'uniformité est calculée en effectuant des mesures d'épaisseur en 9 points le long du diamètre de la plaquette (de -80 mm à +80 mm). Elle est calculée à l'aide d'une formule écart type / moyenne (équation 2.1).

$$\frac{\sqrt{\frac{n\sum x^2 - [\sum x]^2}{n(n-1)}}}{\frac{\sum x}{n}} \quad (\text{eq. 2.1})$$

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

Toutes les couches de matériaux à changement de phase ont été contrôlées en épaisseur par ellipsométrie.

Matériaux déposés	Type de pulvérisation	Débit de gaz (sccm)	Puissance appliquée sur la cible (W)	Vitesse de dépôt (Å/s)	Uniformité (%)
Ge₂Sb₂Te₅	simple	Ar : 50	100	6,6	3,1
Ge₅₃Te₄₇	simple	Ar : 50	100	6,1	4,3
GeTe-N(2-8%)	réactive	Ar : 49 à 45 N : 1 à 5	100	5,8 - 6,2	9 - 12,9
GeTe-C(2-12%)	co-pulvérisation	Ar : 50	GeTe : 90 à 35 C : 75 à 150	3,2 - 5,6	10,8 - 18,2
GeTe-B(2-5%)	co-pulvérisation	Ar : 50	GeTe : 25 à 62 B : 150	1,9 - 4,1	6,6 - 10
Ge₁₈Sb₈₂	co-pulvérisation	Ar : 50	Ge : 40 Sb : 100	8,5	12,1
GeSb-N(5-17%)	co-pulvérisation	Ar : 47,5 à 40 N : 2,5 à 10	Ge : 40 Sb : 100	8,3 - 9,1	5,2 - 10,7
GeTe-GaSb(20-25%)	co-pulvérisation	Ar : 50	GeTe : 150 W GaSb : 63-84 W	11,38 - 11,88	5,6 - 8,2
GeTe-InSb(10-20%)	co-pulvérisation	Ar : 50	GeTe : N.C. InSb : N.C.	10,98 - 11,99	3,3 - 5,9

Tableau 2.1 : Paramètres d'élaboration pour le dépôt de différents matériaux à changement de phase par pulvérisation par voie physique (équipement AC CT200). Les pourcentages indiqués sont les pourcentages réels mesurés par RBS et NRA.

Ces écarts d'uniformité sur une même plaque sont dû à la différence d'épaisseur entre le centre et le bord. C'est pourquoi toutes les études et analyses sont effectuées en centre de plaque.

La méthode d'élaboration par pulvérisation cathodique est une technique relativement simple à mettre en œuvre. Elle permet de fabriquer de nombreux matériaux grâce au principe de la co-pulvérisation.

Les compositions des différents éléments lourds Ge, Sb et Te composant les matériaux déposés (cf. première colonne tableau 2.1) ont été mesurés par la technique de rétrodiffusion de Rutherford (RBS : Rutherford BackScattering). Les compositions en éléments légers comme l'azote, le carbone et le bore ont été étudiés par analyse par réaction nucléaire (NRA : Nuclear Reaction Analysis).

1.4 Structure thermique « IPIM »

Les caractérisations optiques, notamment au testeur statique, nécessitent l'intégration du matériau à changement de phase dans une structure « IPIM » (Isolant/ PCM/ Isolant/ Metal) présentée en figure 2.4 :

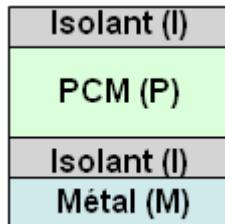


Figure 2.4 : Description de l'empilement «IPIM» utilisé au testeur statique afin de caractériser les matériaux avec un contraste optimal.

Le matériau diélectrique est dans notre cas, un alliage $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$. Le ZnS a un indice de réfraction de 2,4 ce qui permet d'avoir une meilleure résolution du spot laser que sans couche protectrice. De plus, sa haute température de fusion, 1700°C, lui permet de ne pas être fondu par l'impulsion laser à haute température. Le SiO_2 est incorporé au ZnS afin d'obtenir une structure de type amorphe avec de petits grains. Ces derniers permettent de diminuer le stress interne, et de réduire la dégradation lors des cycles répétés de chauffage durant l'effacement de la mémoire. Cet alliage est intéressant, étant donné que même après un recuit à 700°C on ne note pas de croissance de grains. Cette couche protectrice est donc stable thermiquement, ce qui permet des millions de cycles d'écriture/effacement. Elle possède aussi une très faible conductivité thermique et est optiquement transparente de 400 à 800 nm.

Les deux couches de diélectriques ZnS- SiO_2 au-dessus et SiO_2 en-dessous du matériau à changement de phase mesurent 20 nm. Elles contribuent à un empilement optimal pour les caractérisations optiques. Une fine couche supérieure améliore les caractéristiques d'écriture. En effet, l'écriture d'un point se fait par chauffage rapide puis trempe, cela permet au point écrit de s'amorphiser plus rapidement. Cette couche assure aussi le rôle de couche protectrice contre l'oxydation ou autres dégradations. La couche diélectrique inférieure est nécessaire pour le contrôle de la diffusion de chaleur à travers l'empilement durant l'écriture ou l'effacement. Elle agit comme une résistance thermique au flux de chaleur circulant dans la couche métallique. De plus, elle permet d'éviter la diffusion d'éléments chimiques à travers l'empilement en agissant comme une barrière chimique stable.

La couche métallique utilisée, ici du tungstène de 150 nm d'épaisseur, est présente pour améliorer la réponse thermique durant l'écriture/effacement des points. Les métaux ont une conductivité thermique élevée (celle du W est de $174 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), qui permet une dissipation de chaleur rapide après la fusion des points dans la couche à changement de phase.

Le couche supérieure ZnS-SiO₂ appelée également « capping » est réalisée sur l'équipement Alliance Concept DP2000 à partir d'une cible de (ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀, sous un débit d'argon de 50 sccm, et une vitesse de dépôt de 16 Å/s.

2 Caractérisations optiques

Les caractérisations optiques permettent de suivre la réflectivité de l'échantillon en température sous recuit thermique ou impulsion laser. Elles donnent accès à une étude amont du matériau avant intégration dans le dispositif PCRAM.

2.1 Réflectométrie

La réflectométrie d'un échantillon permet de connaître la réflectivité au cours du temps ou de la température et d'avoir accès ainsi à sa température de cristallisation.

La réflectivité d'un échantillon est suivie en temps réel à l'aide d'un laser sonde de longueur d'onde 680 nm. L'échantillon est placé sur une plaque chauffante. La température de recuit et la rampe de montée en température sont ajustables avec une rampe de température pouvant varier de 2 à 20°C/min. La mesure de réflectivité est réalisée sous un vide primaire, cela permet une augmentation de la température jusqu'à 400°C tout en limitant les effets de l'oxydation thermique de l'échantillon. Le dispositif expérimental est décrit en figure 2.5.

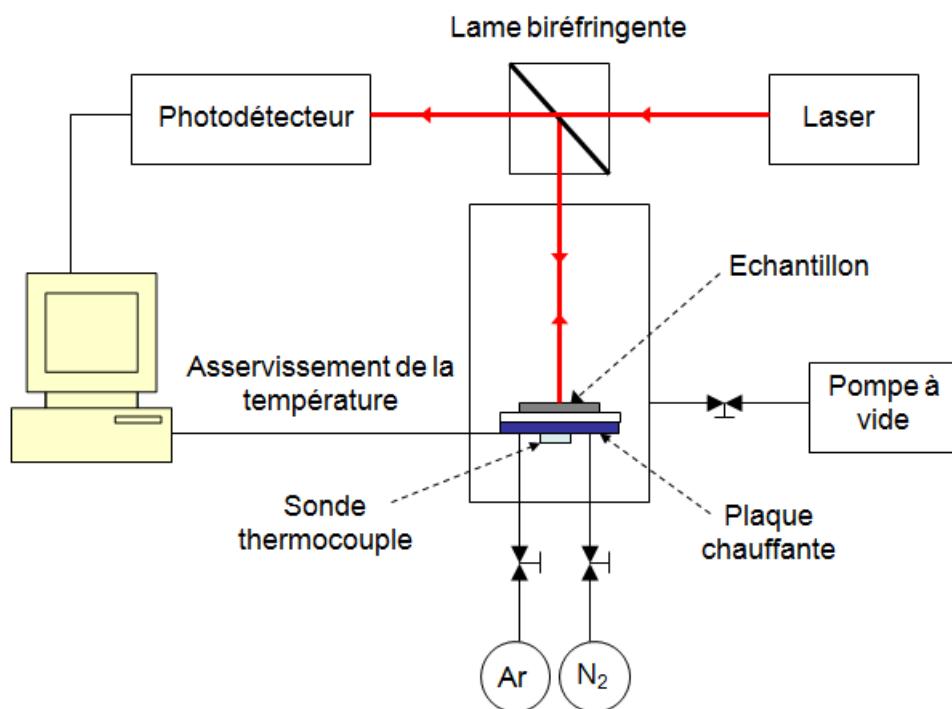


Figure 2.5 : Schéma du dispositif expérimental de mesure de la réflectivité. La mesure est réalisée sous atmosphère contrôlée.

Chapitre 2 Procédures expérimentales

Au réflectomètre, l'empilement influe de $\pm 10^\circ\text{C}$ sur la température de cristallisation, ceci sera détaillé dans le chapitre 3.1. L'empilement généralement utilisé est le Si ou Si/SiO₂. La mesure absolue de la réflectivité de l'échantillon est rendue possible par un étalonnage préalable avec un absorbant et un échantillon d'aluminium. L'avantage de ce dispositif est qu'il permet d'accéder à des températures jusqu'à 400°C sous atmosphère contrôlée et de disposer d'un grand domaine de choix pour la vitesse de chauffage. L'inconvénient réside dans le fait que le laser pénètre seulement sur quelques dizaines de nanomètres en surface du matériau et que la plaque chauffante est en contact avec le substrat. Pour un échantillon épais ou un empilement « IPIM » par exemple, un retard sera noté entre le début de cristallisation réel et celle détectée par le laser.

On note que la température de cristallisation T_c du matériau est définie comme la température à 50% du changement de réflectivité amorphe/cristallin.

Deux théories décrivent le processus de cristallisation des échantillons. Nous allons les détailler ci-après.

a) Théorie de Kissinger

La relation entre la rampe en température et la température de cristallisation des recuits isochrones est décrite par la formule de Kissinger [Kissinger57] :

$$\ln\left(\frac{a}{T_c^2}\right) = C - \left(\frac{E_{\text{Kissinger}}}{RT_c}\right) \quad \text{eq. (2.1)}$$

avec a la rampe de température, T_c est la température de cristallisation, C une constante, E_{Kissinger} l'énergie d'activation du processus de cristallisation et R est la constante des gaz. En traçant $\ln\left(\frac{a}{T_c^2}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{T_c}\right)$, une relation linéaire est observée et E_{Kissinger} peut être déterminée.

b) Théorie de Johnson Mehl Avrami (JMA)

La cristallisation des matériaux à changement de phase se produit suivant un mécanisme de nucléation et croissance, ainsi les cinétiques des recuits isothermes peuvent être décrites par l'équation de Johnson-Mehl-Avrami [Christian75]. Cette équation a été largement utilisée pour étudier la cristallisation des matériaux à changement de phase. La méthode est basée sur des mesures isothermes pour lesquelles la réflectivité est suivie en fonction du temps. Ainsi, la fraction cristalline X en fonction du temps t est décrite par JMA comme suit :

Chapitre 2 Procédures expérimentales

$$X(t) = 1 - e^{-Kt^m} \quad (\text{eq. 2.2})$$

m est le nombre d'Avrami, une constante qui reflète le taux de nucléation et/ou la morphologie de croissance et est indépendante de la température s'il n'y a pas de modification dans le processus de nucléation.

La fraction cristalline est définie comme le rapport du changement de réflectivité sur le changement de réflectivité total durant la cristallisation :

$$X(t) = \frac{R(t) - R_{\text{initiale}}}{R_{\text{finale}} - R_{\text{initiale}}} \quad (\text{eq. 2.3})$$

K dépend du taux de nucléation et du taux de croissance.

Il montre de plus une dépendance en température suivant la loi d'Arrhénius :

$$K(T) = K_0 \cdot e^{-\frac{E_{\text{total}}}{k_B T}} \quad (\text{eq. 2.4})$$

où E_{total} est la barrière d'activation totale pour la cristallisation (somme du processus de nucléation et du processus de croissance), k_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue et K_0 est le terme pré-exponentiel approprié.

E_{total} peut s'écrire de la façon suivante :

$$E_{\text{total}} = aE_n + bE_g \quad (\text{eq. 2.5})$$

où E_n est l'énergie d'activation de la nucléation avec a un indice du taux de nucléation et E_g l'énergie d'activation de la croissance avec b l'indice de morphologie de croissance.

On a de plus, $m = a + bp$ avec p indice de contrôle du mécanisme de croissance. Lorsqu'on a une croissance parabolique cela signifie qu'on est en présence d'un processus de croissance contrôlée par la diffusion à longue distance, $p = 0,5$. Dans le cas des matériaux à changement de phase, nous pouvons penser de façon réaliste que l'on est en présence d'une croissance linéaire des grains, c'est-à-dire un processus à interfaces contrôlées (ou diffusion limitée).

Ainsi, dans notre cas, on obtient [Ranganathan81] :

$$m = a + b \quad (\text{eq. 2.6})$$

S'il n'y a pas de nucléation, cela correspond à $a = 0$, $a = 1$ pour un taux de nucléation constant, et enfin $a > 1$ un taux de nucléation croissant. Concernant la morphologie de croissance, $b = 1$ pour une croissance à une dimension, $b = 2$ pour une croissance en 2D et $b = 3$ pour une croissance 3D. Le fait est qu'il est très difficile d'obtenir séparément des informations sur la nucléation (paramètres a et E_n) et sur la croissance (paramètres b et E_g) autrement que par une étude MET approfondie [Kooi05].

2.2 Testeur Statique

Le testeur statique représenté en figure 2.6 permet de caractériser les matériaux à changement de phase optiquement en étudiant les cinétiques d'amorphisation et cristallisation des matériaux. Le faisceau d'une diode laser bleue de longueur d'onde 405 nm est focalisé à l'aide de divers lentilles et miroirs. Le faisceau réfléchi par le matériau intégré dans un empilement « IPIM » (détailé 1.4 de ce chapitre), cristallisé préalablement au réflectomètre, est dirigé vers une photodiode. Un programme commande la platine de mouvement, sur laquelle est placée l'échantillon, suivant les axes x et y. Les réflectivités avant et après l'impulsion laser sont analysées par l'ordinateur. Un oscilloscope permet de contrôler le signal reçu par la photodiode.

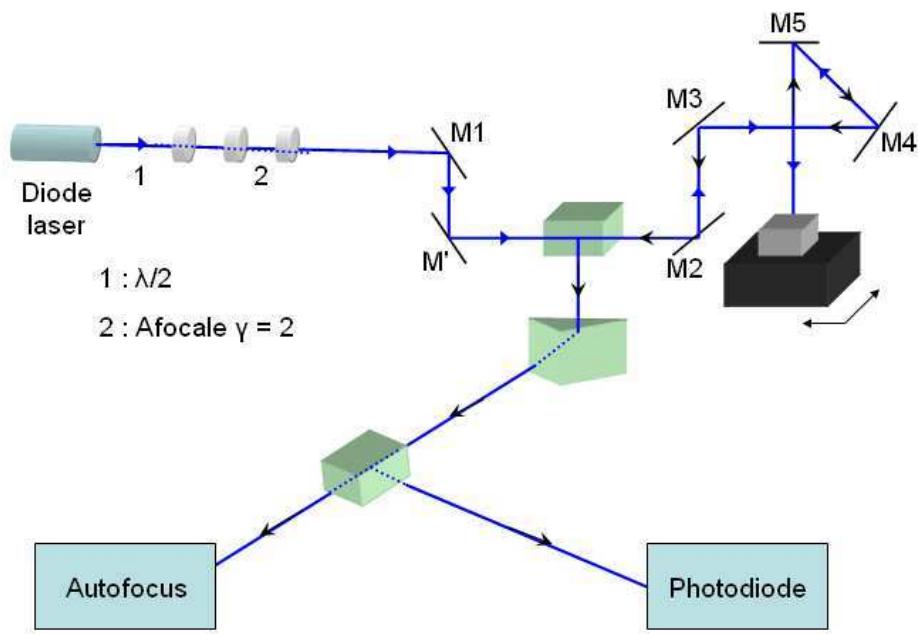


Figure 2.6 : Le testeur statique est un dispositif permettant de caractériser optiquement les échantillons.

Contrairement au réflectomètre, l'empilement des couches est très importante, car il permet d'obtenir un bon contraste entre l'amorphe et le cristallin. L'empilement de quatre couches « IPIM » présenté figure 2.4 a été communément utilisé pour la caractérisation des disques optiques. Ce choix est un bon compromis en terme optique, mécanique et thermique :

- optiquement, pour avoir une grande efficacité d'absorption à la longueur d'onde du laser, pour le testeur statique utilisé 405 nm, mais aussi une amplitude de signal importante, ce qui correspond à un bon contraste de réflectivité entre les états amorphes et cristallins.
- mécaniquement, l'empilement doit résister aux stress thermiques causés par les cycles de chauffage et amorphisation répétés localement.

Chapitre 2 Procédures expérimentales

- thermiquement, le design de la structure permet un compromis entre l'efficacité de chauffage et la rapidité de trempe.

Un premier programme permet de régler les puissances et durées des impulsions laser. L'amorphisation est ainsi étudiée en variant les puissances et durées d'impulsion. Le contraste d'amorphisation C_A , c'est-à-dire le rapport entre la réflectivité finale et la réflectivité initiale est représenté dans une cartographie d'amorphisation en fonction des puissances et durées de l'impulsion d'amorphisation. La recristallisation des points laser est quant à elle étudiée en appliquant deux impulsions successives, une impulsion d'amorphisation de puissance et durée fixes et une seconde de recristallisation, de puissance et durée variables. Le contraste de recristallisation C_R , décrit dans l'équation 2.7 est représenté dans une cartographie de recristallisation en fonction des puissances et durées de l'impulsion de recristallisation.

$$C_R = \frac{R_{\text{finale}} - R_{\text{intermédiaire}}}{R_{\text{initiale}} - R_{\text{intermédiaire}}} \quad (\text{eq. 2.7})$$

Un second programme mis en place pendant la thèse permet de réaliser des matrices de points amorphes « fondu trempé » visibles à l'œil nu. Seule une impulsion d'amorphisation de puissance et durée fixes est appliquée sur une zone définie en x et en y. La distance entre deux points et la vitesse en x et en y sont également définies. Il est également possible d'appliquer une seconde impulsion de puissance et durée fixes pour l'étude de la cristallisation sur ces points amorphes.

3 Caractérisations physico-chimiques

Différentes techniques de caractérisation physico-chimiques ont été utilisées :

La diffraction par rayons X afin d'identifier les différentes phases cristallines composant les matériaux. La microscopie électronique à transmission pour obtenir la structure morphologique du matériau : les différentes phases cristallines, les tailles de grains, les ségrégations de phases et la cristallinité du matériau.

3.1 Diffraction par Rayons X

L'analyse XRD (pour X-Ray Diffraction) est une technique d'analyse structurale de matériaux à l'état cristallin et permet d'accéder à un certains nombre d'information quant à la nature du cristal étudié. Une analyse XRD en configuration θ - 2θ est présentée en figure 2.7.

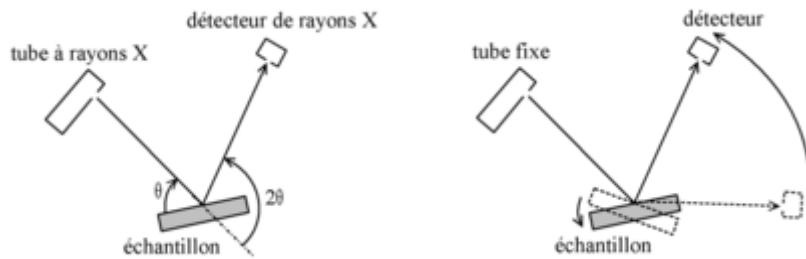


Figure 2.7 : Principe de la mesure XRD en configuration θ - 2θ .

En laboratoire, les études XRD ont été réalisées dans le plan perpendiculaire à l'échantillon, avec un diffractomètre XPERT PRO MRD équipé d'une anode en cuivre ($\lambda=1,5406\text{\AA}$). Les pics de diffraction sont fittés par une fonction pseudo-voigt afin de d'en extraire les positions de pics et la forme de leurs profils (largeur à mi-hauteur du pic). L'identification de phases a au préalable été conduite dans une configuration en incidence rasante. Un faisceau linéaire parallèle monochromatique $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ est obtenu dans ce cas à l'aide d'un miroir parabolique

L'étude du profil des raies a été menée en configuration Bragg Brentano pour 2θ compris entre 20° et 60° (figure 2.7) avec un détecteur linéaire ($2,5^\circ$ de variation angulaire) afin d'augmenter la résolution instrumentale. Les analyses ont été réalisées sur les réflexions aux intensités les plus élevées pour les différents matériaux étudiés. Les tailles des domaines cohérents diffractant (DCD) sont déduites par le modèle de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{\lambda \cdot K}{\beta \cdot \cos\left(\frac{2\vartheta}{2}\right)} \quad (\text{eq. 2.8})$$

avec D_{hkl} , la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) , β la largeur intégrale de la raie en radian (surface de la raie divisée par l'intensité de la raie au maximum), λ la longueur d'onde du faisceau source en \AA et θ_0 l'angle auquel le pic de diffraction considéré apparaît.

Au Synchrotron, les études XRD ont été réalisées dans le plan de l'échantillon avec le faisceau de l'ESRF de Grenoble. L'échantillon est placé sous vide, dans un four Anton Paar DHS900 afin de réaliser une étude de la cristallisation in situ. Le faisceau incident forme un angle de $1,4^\circ$ et le faisceau émergent est variable et dépend du pic observé. Il a une énergie de 18 keV (soit $\lambda = 0,68878\text{\AA}$) avec une intensité de 1.3×10^{11} coups/s à 200 mA. Un analyseur Ge(111) est utilisé afin de s'immuniser des aberrations liées aux positions des pics, tel que le désalignement de l'échantillon. Les tailles des domaines cohérents diffractant sont également déduites par le modèle de Scherrer (eq. 2.8). Les pics sont ajustés par une lorentzienne, en prenant $k = 1$. Ainsi, β est la largeur intégrale, c'est-à-dire le rapport de la surface sur l'intensité du pic

Entre le labo et le synchrotron, différents lambda sont utilisés, la conversion des angles est réalisée comme suit :

$$\sin(\vartheta_{\text{labo}}) = \frac{\lambda_{\text{labo}} \times \sin(\vartheta_{\text{synchrotron}})}{\lambda_{\text{synchrotron}}} \quad (\text{eq. 2.9})$$

3.2 Microscope Electronique à Transmission

Un microscope électronique en transmission (MET) permet d'imager, avec une résolution atomique, un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons. On accède à des informations sur la composition chimique et les propriétés physiques des matériaux étudiés par les interactions électron-matière. En théorie, la matière est sondée sous une résolution spatiale subatomique étant donné l'accélération des électrons, de faible longueur d'onde, à des énergies de plusieurs centaines de keV ($\lambda = 0,0251\text{\AA}$ à 200keV [Hirsch65]). Cependant, une résolution spatiale proche est bien moindre que celle théoriquement attendue, due aux aberrations des lentilles électromagnétiques. A l'heure actuelle, la résolution peut atteindre 0,5 \AA [Erni09], elle est obtenue, grâce à des correcteurs d'aberration [Haider98], introduits dans les nouveaux microscopes dans les années 2000.

3.2.1 Préparation des échantillons

Réaliser des images en microscopie électronique à transmission nécessite préalablement la réalisation d'un échantillon suffisamment mince pour être transparent aux électrons (épaisseur inférieure à 100 nm d'épaisseur). Il existe deux types de préparations suivant le type d'observations que l'on veut effectuer (vue plane ou "sur la tranche"). L'observation en vue "sur la tranche" permet de sonder l'échantillon dans sa profondeur et visualiser par exemple les différentes couches dont il est constitué. La vue plane consiste à observer l'échantillon dans le plan parallèle à sa surface. Durant toutes les étapes de la préparation, nous avons veillé à ce que l'échantillon soit chauffé au maximum à 130°C afin d'éviter toute modification du matériau à changement de phase.

Dans le cas d'une vue plane, un échantillon de 2 mm x 2 mm est poli en face arrière à l'aide de disque de carbure de silicium afin d'amincir l'échantillon jusqu'à la dizaine de μm . Cette étape est suivie par un amincissement mécanique à la meuleuse concave jusqu'à 4 μm environ. Finalement, l'échantillon est aminci par bombardement ionique au PIPS (pour Precision Ion Polishing System) en face arrière, pour ne pas attaquer la couche active, afin de percer l'échantillon et observer les zones de bords du trou (d'épaisseur 100 nm environ) transparentes aux électrons, au MET. Typiquement, l'échantillon est aminci à froid à 5 keV durant 30 min à une heure suivant l'épaisseur de départ.

Dans le cas d'une préparation en vue "sur la tranche", deux échantillons de 2 mm x 4 mm sont collés, à l'aide d'une colle époxy, en sandwich matériau actif contre matériau actif, puis placés deux

Chapitre 2 Procédures expérimentales

heures en étuve à 80°C. Les échantillons découpés en tranches de 500 µm sont ensuite amincis sur la tranche, par polissage manuel sur différents disques de carbure de silicium jusqu'à la dizaine de µm. Un polissage mécanique à la meuleuse concave permet ensuite d'amincir l'échantillon jusqu'à 4 µm environ. L'échantillon placé sur son support est finalement aminci ioniquement au PIPS, cette fois des 2 côtés, afin de percer l'échantillon et d'observer au MET les zones de bords de trous amincies (épaisseur de l'ordre de la centaine de nm). Typiquement, l'échantillon est aminci à froid à 5 keV durant 30 min à une heure suivant l'épaisseur de départ.

3.2.2 Observations en MET

Dans le cadre de cette thèse, le mécanisme de cristallisation est étudié par Microscope Electronique à Transmission (MET). Les observations ont été menées sur différents microscopes ce qui a permis d'utiliser au mieux les options de chacun (MET conventionnelle, Haute Résolution-MEHR-, in situ, EFTEM, STEM-EELS, STEM-EDX) pour obtenir les informations matériau recherchées (empilement, structure cristalline, distribution de taille des cristaux, forme, orientation et nature chimique des cristaux, défauts dans les cristaux...).

a) MET conventionnelle (champ clair/champ sombre)

Pour travailler en mode d'imagerie « champ clair », un diaphragme d'objectif est placé dans le plan focal où se trouve le diagramme de diffraction, de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis par l'échantillon. Ce sont donc uniquement les électrons qui n'ont pas été diffractés qui formeront l'image sur l'écran. Dans cette configuration, les zones de l'échantillon qui diffractent fortement le faisceau apparaissent donc les plus sombres. Par ailleurs le contraste obtenu dépend également de nombreux autres paramètres comme l'épaisseur de la région traversée, le numéro atomique et la densité atomique des matériaux. On parle alors de contraste d'amplitude. Un matériau plus lourd, et/ou plus dense et/ou plus épais apparaîtra plus sombre. Sur de telles images, à petit et moyen grossissement, nous avons pu visualiser, en vue "sur la tranche" l'empilement et mesurer l'épaisseur des différentes couches mais également réaliser par exemple la mesure des distributions de taille des grains cristallins en vue plane et en vue "sur la tranche". Inversement, en champ sombre, on sélectionne un faisceau diffracté pour faire l'image. Ainsi seules les zones cristallines orientées suivant cette direction apparaîtront en clair sur fond sombre. En passant ensuite en mode diffraction, nous avons pu obtenir les diagrammes de diffractions électroniques des zones observées, qui, une fois indexés, nous ont permis d'identifier les différentes phases cristallines en présence. Ces résultats ont été systématiquement comparés aux résultats de diffraction des RX (XRD).

b) MEHR

Chapitre 2 Procédures expérimentales

La Microscopie Electronique en Haute-Résolution (MEHR) est une technique permettant d'imager à une échelle atomique. Il s'agit d'une technique d'imagerie multifaisceaux basée sur un contraste de phase, contrairement au champ clair (utilisant un seul faisceau) qui permet d'obtenir uniquement un contraste d'amplitude. Le contraste d'une image haute-résolution résulte de la superposition cohérente des faisceaux transmis et diffractés (diffusés élastiquement). Pour une zone suffisamment fine, il est directement lié à la structure atomique des cristaux en orientation de Bragg par rapport au faisceau d'électrons incident. Le correcteur d'aberrations sphériques, installé sur le Tecnai FEI F20 que nous avons utilisé au CEMES, permet heureusement de diminuer le « bruit » associé aux zones amorphes et permet d'obtenir des images MEHR de grande qualité, sans effets de délocalisation [Houdelier06]. La MEHR nous a permis par exemple de vérifier la nature cristalline/amorphe des grains et même parfois d'identifier la phase cristalline du grain et son orientation.

c) MET in situ

L'avantage du MET in situ pour l'étude de nos matériaux est qu'elle fournit une information détaillée sur le mécanisme de cristallisation du matériau en temps réel. L'inconvénient cependant, peut-être l'effet du faisceau d'électron du TEM sur le mécanisme de cristallisation. L'étude sur GeSbTe de Kooi et col. [Kooi04] a permis de montrer que le faisceau d'électrons améliorait fortement le taux de nucléation empêchant une analyse 'normal' des cinétiques de transformation. Des études similaires ont été menées sur SbTe dopé Ge [Kooi04], et une fois les observations analysées, ils ont noté que le taux de croissance était lui toujours fiable sous faisceau d'électrons. Les observations MET in situ sont effectuées avec un JEOL 2010 fonctionnant à 200 kV équipé d'un porte-objet Gatan avec contrôle de température. Les séquences Video ont été enregistrées avec une caméra Megaview III camera à 25 images par seconde.

Par ailleurs, il est possible de réaliser dans un MET une analyse chimique à l'échelle en utilisant soit la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS), soit l'analyse dispersive en énergie (EDX) (figure 2.8) . Cette analyse peut être effectuée avec des sondes de tailles différentes, pouvant être nanométriques et en balayant ou non la sonde sur l'objet. La microscopie en sonde fine (STEM) offre en effet un très large spectre de méthodes complémentaires permettant de remonter à une information sur la nature chimique (EELS et EDX) de l'élément sondé. Le passage du mode TEM (faisceau parallèle d'électrons) au mode STEM consiste à focaliser le faisceau d'électrons en une sonde fine (~ 1 nm) qui la surface de l'échantillon mince à analyser. La détection des électrons diffusés élastiquement donne lieu à des contrastes qui dépendent des angles de collection (pour les faibles angles l'information sera un contraste en champ clair (Bright Field) et pour des angles élevés, le contraste sera en fond noir (Dark Field). Enfin, l'interaction inélastique des électrons du faisceau incident avec l'échantillon nous informe sur la nature chimique des éléments. Ceci grâce à la

spectroscopie dispersive des photons X (STEM EDX) et à la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (STEM-EELS).

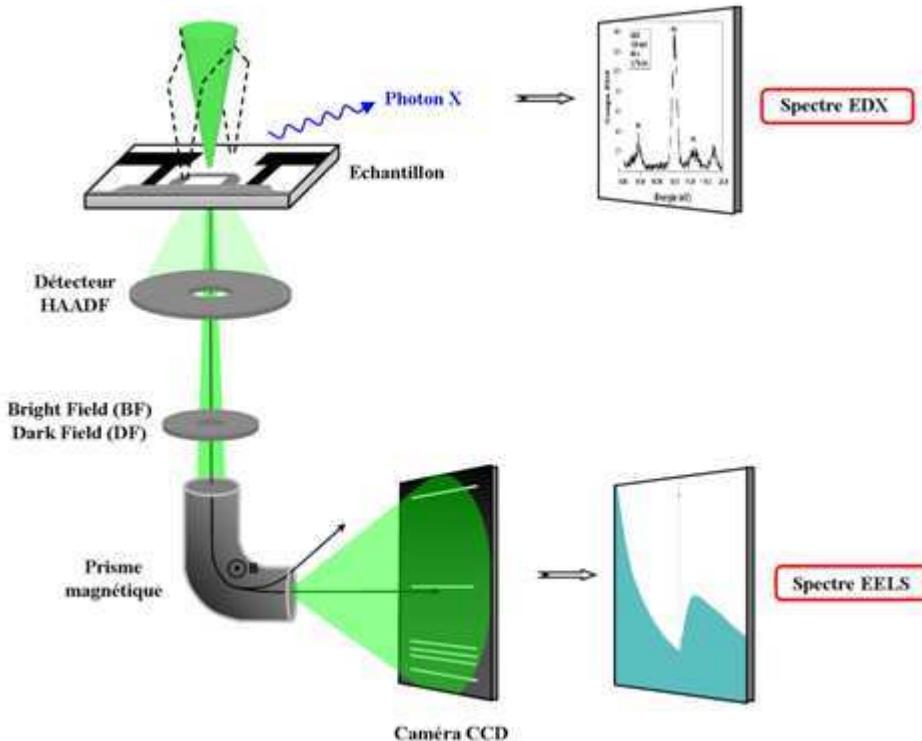


Figure 2.8 : Schéma du principe de fonctionnement du STEM analytique présentant les différentes techniques de caractérisation.

d) EELS, STEM-EELS et EFTEM

Lorsque les électrons du faisceau traversent le matériau, ils interagissent avec les électrons des atomes de la matière avec une modification de leur quantité de mouvement et/ou de leur énergie. À la sortie de l'objet, les électrons sont collectés à l'entrée du spectromètre et déviés dans le champ magnétique d'un prisme en fonction de leur énergie. Ils sont ensuite sélectionnés ou non par un filtre puis détectés par une caméra CCD (fig. 2.8). Selon le mode d'acquisition expérimental, on obtient grâce à un interfâge électronique adapté, soit le spectre EELS, soit une image filtrée en énergie (EFTEM). Le spectre EELS permet de rendre compte de la distribution de la perte d'énergie qu'ont subie les électrons à la traversée de la matière. Il est caractérisé par un pic intense centré autour de la perte d'énergie nulle appelé le pic sans pertes dont la largeur à mi hauteur permet de déterminer la résolution en énergie de l'expérience. Typiquement, elle est inférieure à 1 eV sur le dispositif expérimental utilisé au CEMES (Microscope FEI Tecnai G² F20 S-Twin). Toutes les excitations d'énergie inférieures à cette demi-largeur (par exemple les phonons) ne sont pas résolues dans ce type d'expérience. Avec une intensité moindre mais cependant encore très importante, le second pic intense dans le spectre correspond au plasmon, c'est-à-dire à l'excitation collective des électrons de valence du matériau. Enfin, dans le domaine des pertes d'énergie plus lointaines, au-delà de quelques dizaines

Chapitre 2 Procédures expérimentales

d'eV, apparaissent des sauts d'intensité superposés à un fond continu décroissant, qui correspondent aux excitations des électrons de cœur du matériau étudié. Les sauts d'intensité apparaissent à des énergies caractéristiques qui sont les énergies d'ionisation des électrons de cœur. Pour cette raison, les signatures correspondantes dans le spectre EELS sont appelées distributions caractéristiques. L'intensité de ces distributions caractéristiques est nettement inférieure à celle du plasmon et ce d'autant plus que la perte d'énergie qui leur est associée est importante (facteur 10 pour une perte d'énergie vers 100 eV et facteur 1000 pour une perte d'énergie vers 500 eV). Une image filtrée en énergie n'est plus une image de l'objet formée par tous les électrons transmis dans le faisceau direct comme pour une image en champ clair mais est une image formée avec seulement une partie de la population de ces électrons transmis qui a été sélectionnée en fonction de la perte d'énergie qu'ils ont subie. Techniquement, ceci peut-être réalisé soit en formant directement l'image associée à une famille d'électrons sélectionnés en fonction de leur énergie à la sortie du spectromètre EELS. Cette méthode est appelée EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) et peut être mise en œuvre avec une source cohérente d'électron (source à émission de champ), un spectromètre ayant une détection 2D et équipé à sa sortie dans le plan de dispersion spectrale d'une fente de sélection en énergie des électrons. C'est le système qui a été utilisé au CEMES avec le filtre en énergie de dernière génération GIF TRIDIEM (Gatan Imaging Filter) attaché en bas de la colonne du microscope FEI Tecnai G2 F20 S-Twin fonctionnant à 200 kV.

e) STEM-EDX

Les atomes ionisés par les électrons du faisceau incident se retrouvent dans un état excité après avoir perdu un électron du niveau de cœur. Afin de retrouver sa structure électronique fondamentale, l'atome ionisé se désexcite en émettant soit un électron Auger, soit un photon X dont l'énergie est égale à la différence d'énergie de liaison des deux niveaux de cœur impliqués dans la transition. Ces photons X possèdent l'énergie caractéristique de l'espèce chimique interceptée et donnent une information sur la nature chimique des éléments présents dans l'échantillon.

4 Caractérisations électriques

Nous avons caractérisé électriquement les matériaux analysés dans l'étude. Une mesure simple et rapide consiste à suivre la résistivité du matériau en fonction de la température. Pour ceci nous effectuons des mesures 4 pointes.

4.1 Mesures de résistivité quatre pointes

La résistivité électrique d'un matériau déposé peut être déterminée par la mesure de sa résistance carrée. Quatre pointes équidistantes, espacées d'une longueur l , sont appliquées à la surface de

Chapitre 2 Procédures expérimentales

l'échantillon. Les deux pointes extérieures imposent le courant et les deux pointes intérieures mesurent la tension correspondante. La figure 2.9 présente le principe de la technique.

L'échantillon est placé sur une platine chauffante. L'expérience s'effectue à l'air ambiant, ainsi la température maximale est fixée à 400°C afin d'éviter une augmentation de la résistivité due à la formation d'un oxyde thermique. La rampe de chauffage utilisée pour nos études est de 10°C/min pour corrélérer ces mesures de résistivité aux mesures de réflectivité.

Pour cette étude, le matériau à changement de phase est déposé sur 800 nm de SiO₂.

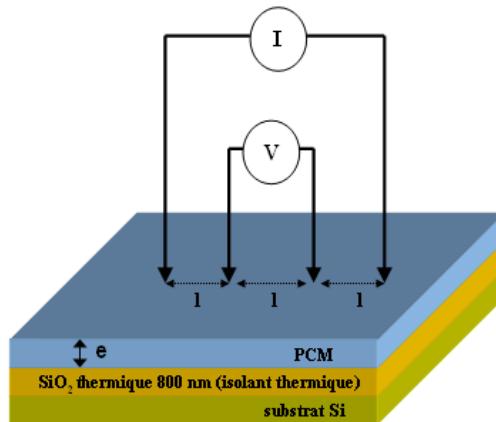


Figure 2.9 : Principe de la mesure de résistivité par la méthode 4 pointes.

La résistance carrée se calcule ainsi :

$$R_{carrée} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} \quad (\text{eq 2.10})$$

La résistivité se déduit alors de la résistance carrée en la multipliant par l'épaisseur du film considéré.

4.2 Tests paramétriques

Le test précédent est très basique, d'où la nécessité d'évaluer le comportement dans une cellule. Cette cellule est une cellule test dans la mesure où elle n'est connectée à aucun élément programmeur (classiquement un transistor CMOS).

Les dispositifs électriques réalisés au LETI utilisent un masque de référence PME1. Les différents matériaux ont été intégrés dans ces cellules. Les tests électriques réalisés dans le cadre de cette thèse, sont des analyses dynamiques R(V) et I(V). Ceci afin de caractériser l'effet mémoire dans des conditions représentatives de fonctionnement réel des cellules. Des impulsions électriques de tension et durée variables sont appliquées sur le point mémoire afin de faire passer le matériau de sa phase amorphe à sa phase cristalline et inversement.

4.2.1 Fabrication des cellules tests PCRAM type PME1

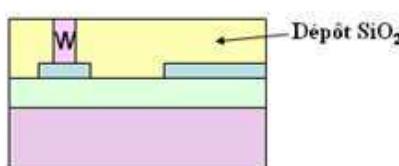
Chapitre 2 Procédures expérimentales

L'intégration des différents matériaux étudiés dans des dispositifs simples en utilisant le masque de lithographie PME1 développé au LETI inspiré des structures "champignons" [Pirovano03] permet de valider les performances mémoires des dispositifs. Le masque PME1 permet l'intégration de dispositif de 300 nm (diamètre du « heater »). Cette dimension, loin de l'état de l'art actuel, permet d'évaluer de nouveaux matériaux plus aisément. Le tableau 2.2 présente les différentes étapes de fabrication d'un lot électrique PME1 réalisé.



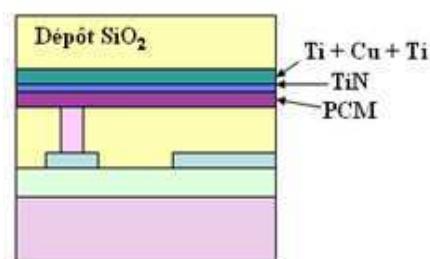
Fabrication des électrodes inférieures :

- oxydation thermique SiO_2 + planarisation
- dépôt AlCu par PVD
- lithographie AlCu
- gravure AlCu
- 'stripping' sur AlCu



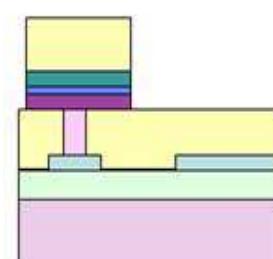
Fabrication des 'heaters' :

- dépôt SiO_2 + planarisation
- lithographie submicronique SiO_2 (via 300 nm)
- gravure SiO_2 avec arrêt sur électrode inférieure
- 'stripping' sur SiO_2
- dépôt W par CVD + planarisation avec arrêt sur SiO_2



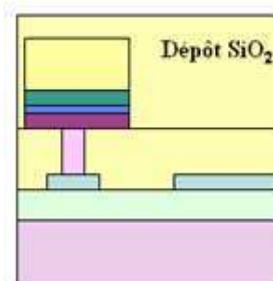
Dépôt du matériau actif et de l'électrode supérieure :

- dépôt matériau à changement de phase (PC) (100 nm)
- dépôt barrière de diffusion TiN (5 nm) par PVD
- dépôt électrode sup Ti-Cu-Ti par PVD
- encapsulation SiO_2



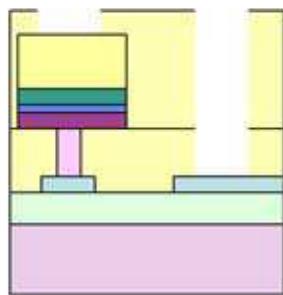
Gravure des plots mémoire :

- lithographie électrode supérieure
- gravure partielle SiO_2 (RIE)
- 'stripping' sur SiO_2
- gravure des points mémoire (IBE)



Enrobage :

- encapsulation SiO_2



Ouverture des contacts électriques :

- lithographie contacts électriques
- gravure SiO_2 avec arrêt sur métal
- 'stripping' sur SiO_2

Tableau 2.2 : « Process flow » pour la fabrication d'un lot électrique avec le masque PME1 développé au LETI.

Il est à noter en particulier qu'une couche barrière de nitre de titane est déposée sur le matériau à changement de phase (3^e étape) dans le même équipement afin d'encapsuler le matériau et d'éviter la diffusion du titane de l'électrode supérieure vers le matériau actif. Ce phénomène dû à la forte affinité chimique entre le tellure et le titane [Loubriat10].

Lors de l'étape de gravure des points mémoires, la surface de matériaux à changement est plus large que la dimension du « heater ». Ceci est dû au fait que les matériaux étudiés sont d'excellents isolants thermiques, le confinement de la chaleur produite sous impulsion électrique est ainsi amélioré. De plus, étant donné que ces matériaux réagissent facilement avec les espèces environnantes, le volume programmable situé au-dessus du « heater » n'a ainsi subi aucune modification.

A la fin du procédé de fabrication, les dispositifs sont recuits à 250°C sous atmosphère d'argon pendant 20 min afin de cristalliser le matériau à changement de phase qui est déposé à l'état amorphe. Cette étape est nécessaire étant donné que le volume actif cristallisé engendre une couche faiblement résistive alors qu'un volume actif amorphe induit une couche hautement résistive.

4.2.2 Dispositifs de tests électriques des cellules mémoire

Des tests électriques sont réalisés sur les cellules afin d'évaluer le courant de RESET, l'endurance et la rétention des dispositifs.

L'écriture (SET) est réalisée avec des tensions d'impulsion supérieures à la tension de seuil afin de passer dans l'état conducteur et des durées d'impulsion suffisantes permettant d'initier la cristallisation. L'effacement (RESET) se produit pour des tensions encore plus élevées afin de produire un échauffement par effet Joule nécessaire au dépassement de la température de fusion. La lecture, quant à elle, s'effectue à faibles tensions, inférieures à la tension de seuil V_{th} , afin de ne pas modifier l'information stockée. La figure 2.10 présente la caractéristique $I(V)$ d'une cellule.

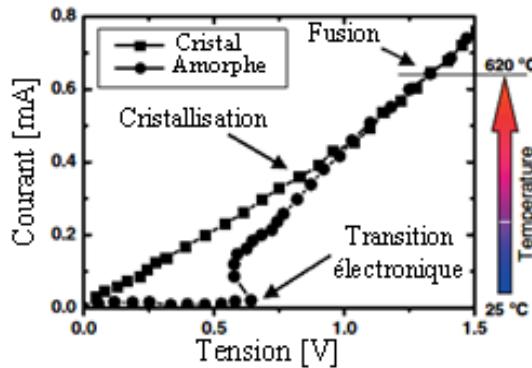


Figure 2.10 : Caractéristiques I-V des états cristallins et amorphes.

Le dispositif de tests électriques utilisé est présenté figure 2.11. Il permet la programmation et la lecture de la cellule PCRAM. Un générateur d'impulsions HP 8110 est connecté aux lignes inférieures et supérieures de la cellule afin de la programmer. Une résistance de charge R_L de $50\ \Omega$ est utilisée pour l'adaptation d'impédance des lignes électriques. Des impulsions de tensions (0-10V) et durées (25 ns – 1 μ s) variables sont générées. Le courant fourni est déduit à chaque impulsion à l'aide d'un oscilloscope Keithley 4200 connecté aux bornes de la résistance R_2 (100 Ω) (du même ordre de grandeur que la résistance cristalline de la cellule autour de 30-50 Ω). Les dynamiques des mesures $R(I)$ et $I(V)$ sont ainsi obtenues.

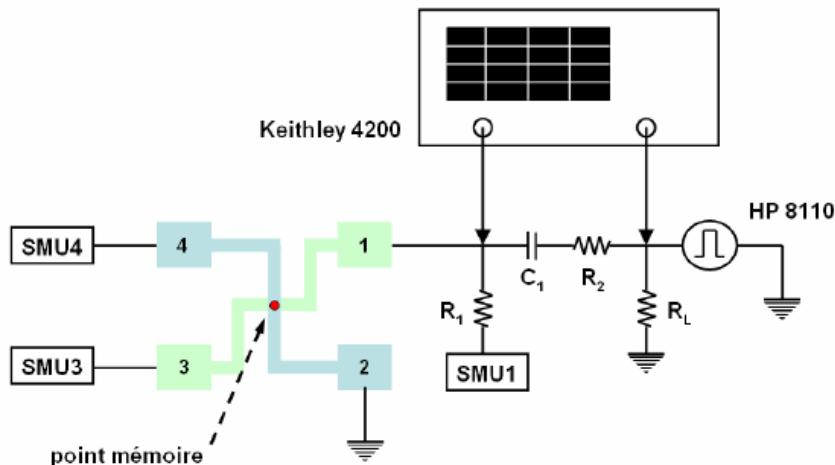


Figure 2.11 : Dispositif de test électrique dynamique des cellules PC-RAM type PME1.

La partie lecture se présente sous la forme d'un dispositif 4 pointes. Deux plots de connexion sont ainsi prévus pour chaque ligne inférieure et supérieure. La mesure s'effectue à champ faible en continu, à une tension inférieure à la tension de seuil pour ne pas perturber la mesure. Enfin, un filtre passe-haut (une capacité C_1 de 47 nF et une résistance R_1 de 100 k Ω) permet de séparer la partie mesure en continu de la partie programmation en fréquence.

Ces tests sont importants afin d'évaluer les performances électriques des dispositifs mémoires.

Références bibliographiques du chapitre

[Christian75] J.W. Christian, *Oxford UK: Pergamon Press* (1975)

[Eberhart97] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux, Ed. Dunod, Paris* (1997).

[Hirsch65] P.B. Hirsch et col., *Electron microscopy of thin crystals, Washington, Butterworth* (1965)

[Houdelier06] F. Houdelier, Contribution au développement du CBED et de l'holographie HREM pour l'analyse des déformations de couches épitaxiées, *Thèse INSA n° 841*, (2006)

[Kissinger57] H. E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Anal. Chem.* 29, 1702 (1957).

[Kooi04] B.J. Kooi, W.M.G. Groot, and J.Th.M. De Hosson, *J. Appl. Phys.* 95, 924 (2004)

[Kooi04] B.J. Kooi and J.Th.M. De Hosson, *J. Appl. Phys.* 95, 4714 (2004)

[Kooi05] B.J. Kooi, R. Pandian, J.Th.M. De Hosson and A. Pauza, *J. Mater. Res.*, Vol. 20, No. 7, (2005)

[Loubriat10] S. Loubriat, *Etude des interface des matériaux à changement de phase intégrés dans les cellules mémoires non-volatiles PC-RAM, Diplôme de Recherche Technologique, Université Joseph Fourier* (2010)

[Penning39] F.M. Penning, *US Patent 2-146-025* (1939).

[Ranganathan81] S. Ranganathan, M. Von Heimendahl, *J. Mater. Sci.* 16, 240 (1981).

Chapitre 3 Cristallisation $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ vs. $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$

Chapitre 3 Cristallisation $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ vs. Cristallisation $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$

Dans ce chapitre, nous allons discuter les mécanismes de cristallisation de deux matériaux à changement de phase, le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$, tout en les comparants au $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, matériau référence utilisé dans les mémoires à changement de phase et très largement étudié jusqu'à présent [Burr10]. Les deux matériaux binaires sont issus du diagramme de phase du GeSbTe . Le Ge se lie dans le premier cas à un élément de la colonne 3 (Ge-Sb) et dans le deuxième cas à un élément de la colonne 4 (Ge-Te). Ces matériaux sont étudiés dans la littérature tant au niveau fondamental [Fons06] [Shakhvorostov09] que sur le plan technologique en particulier pour ce qui concerne les applications aux mémoires non volatiles [Raoux09_2] [Gu10]. Dans notre étude, nous dressons un parallèle entre ces deux matériaux binaires dont l'un contient un élément chalcogène et l'autre pas.

La première cristallisation de ces matériaux amorphes « tel que déposé » est dans un premier temps étudiée. Dans cette partie, l'influence de l'empilement et de l'épaisseur du matériau à changement de phase sur la température de cristallisation du matériau est notamment étudiée. Les mécanismes de cristallisation pour chaque matériau sont analysés en détail.

*L'étude de la cristallisation du matériau « fondu trempé » est approfondie dans un deuxième temps. Les études proposées dans la littérature sur le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ divergent dans leur conclusion sur le processus de cristallisation. Certaines fois il est dominé par la nucléation [Coombs95][Raoux09_3] et d'autres fois par la croissance [Raoux09_1] [Libera93]. Notre étude et nos observations MET *in situ* révèlent sans ambiguïté que le matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ que nous étudions présente un mécanisme dominé par la croissance. Nous comparerons le comportement de notre matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ à celui du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ qui est défini dans la littérature comme un matériau dominé par la croissance [Raoux09_3].*

Et finalement, le matériau intégré en cellule sera étudié. Des études STEM-EDX nous ont permis de suivre la stabilité du matériau aux cours des cycles et de mettre en évidence des causes possibles du claquage des dispositifs.

1 Transition Amorphe « tel que déposé » → Cristal par Recuit Thermique

1.1 La cristallisation

La cristallisation de l'amorphe « après dépôt » est l'étude la plus souvent présentée dans les publications sur les matériaux chalcogénures [Her03_1] [Petford-Long95] [Her08]. Les caractérisations du matériau dans son état premier permettent en effet de procéder à une première sélection du matériau suivant les critères recherchés (cf chapitre 1). Ici, nous allons analyser les propriétés cinétiques de transformation cristalline ainsi que la structure cristallographique des matériaux $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$.

1.1.1 La température de cristallisation

Les températures de cristallisation T_c des matériaux $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ de 100 nm d'épaisseur ont été mesurées à l'aide du réflectomètre (méthode optique) et du testeur 4 pointes (méthode électrique) pour une rampe de 10°C/min (figure 3.1). Les empilements analysés sont PCM/SiO₂ natif/Si et PCM/SiO₂ (800 nm)/Si respectivement pour les caractérisations optiques et électriques (cf. chapitre 2). Les T_c sont de $181 \pm 3^\circ\text{C}$ et $254 \pm 3^\circ\text{C}$ respectivement pour $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ en optique. Et, en électrique, $190^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ et $257^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ sont obtenus respectivement pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et pour le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$.

Nous notons d'un part que la transition de phase du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ se forme à plus haute température, ce qui est une propriété intéressante pour les mémoires à changement de phase embarquées. D'autre part, ces températures de cristallisation sont du même ordre de grandeur entre les méthodes optique et électrique. Toutefois, une température de cristallisation plus élevée en électrique est constatée. Cela s'explique par les différences d'empilements utilisés. L'empilement comprenant 800 nm d'épaisseur de SiO₂ se thermalise moins rapidement étant donné que le SiO₂ est un mauvais conducteur thermique. La cristallisation par la méthode électrique est donc obtenue à plus haute température.

Un deuxième saut de cristallisation est observé vers $347 \pm 3^\circ\text{C}$ pour le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ présentant la cristallisation d'une deuxième phase qui sera étudiée plus tard par la technique de diffraction par rayons X.

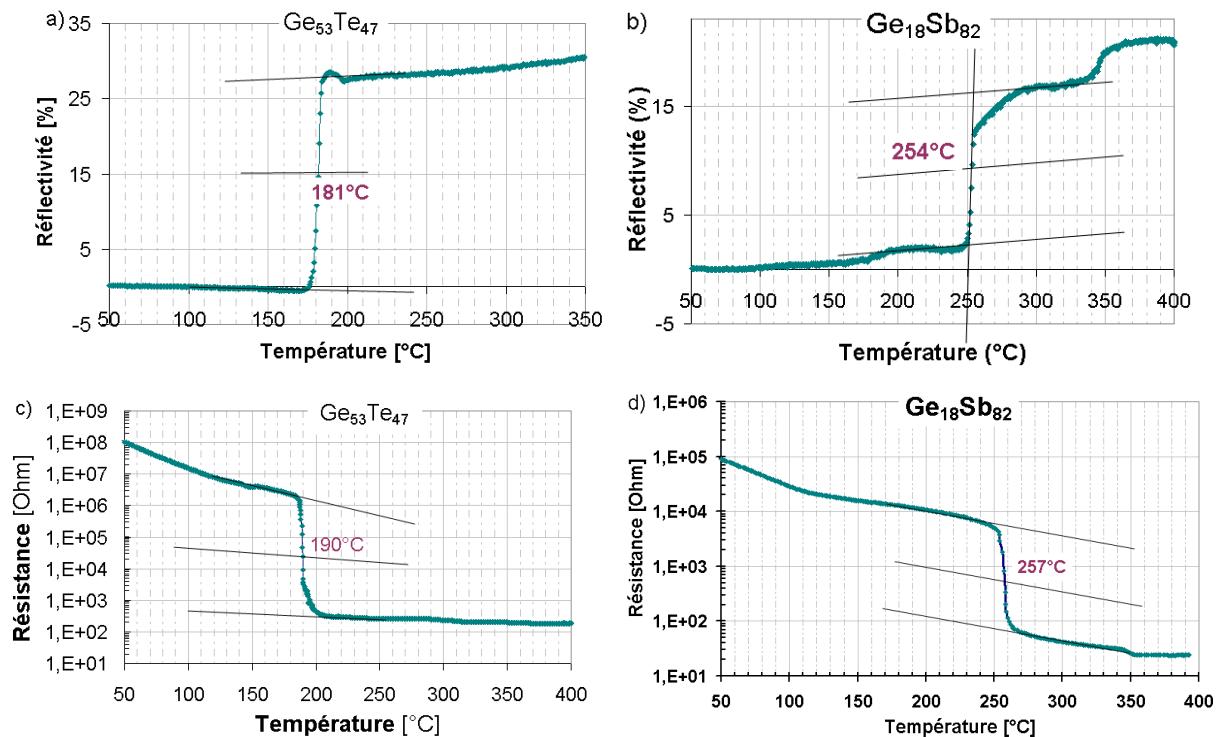


Figure 3.1 a et b : Représentation de la réflectivité (a et b) et de la résistivité (c et d) en fonction de la température pour $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ respectivement.

Cette première étude a été réalisée sur le matériau amorphe en couche mince « tel que déposé ». Afin d'être plus précis, une deuxième analyse indépendante du substrat a été mise en œuvre. Quelques milligrammes de matériau stockés dans une capsule en aluminium ont été analysés par DSC (Differential Scanning Calorimetry, en français Calorimétrie Différentielle à Balayage). Le flux de chaleur pour une rampe de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ est représenté en figure 3.2. Le pic de cristallisation apparaît à $187^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $273^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ pour le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$. Une deuxième transition est constatée pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ autour de 300°C alors qu'elle n'apparaît pas sur les courbes de réflectivité et résistivité (figure 3.1(b)). Pour le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$, une deuxième transition a également lieu à $347 \pm 1^{\circ}\text{C}$ qui a préalablement été observée au réflectomètre à la même température. Ces deuxièmes transitions seront analysées en détail dans la suite du chapitre par la technique de diffraction par rayons X.

Les pics exothermiques montrent des températures de cristallisation légèrement plus élevées que celles relevées au réflectomètre. Ceci est dû aux différences de mécanisme de cristallisation entre le matériau en couche mince et le matériau préparé sous forme de poudre (pas de mode de cristallisation par croissance des grains). Il est noté que la transition vitreuse T_g n'est pas mise en évidence, cette transition étant trop proche de la transition cristalline pour les matériaux à changement de phase [Salinga07] [Lencer09].

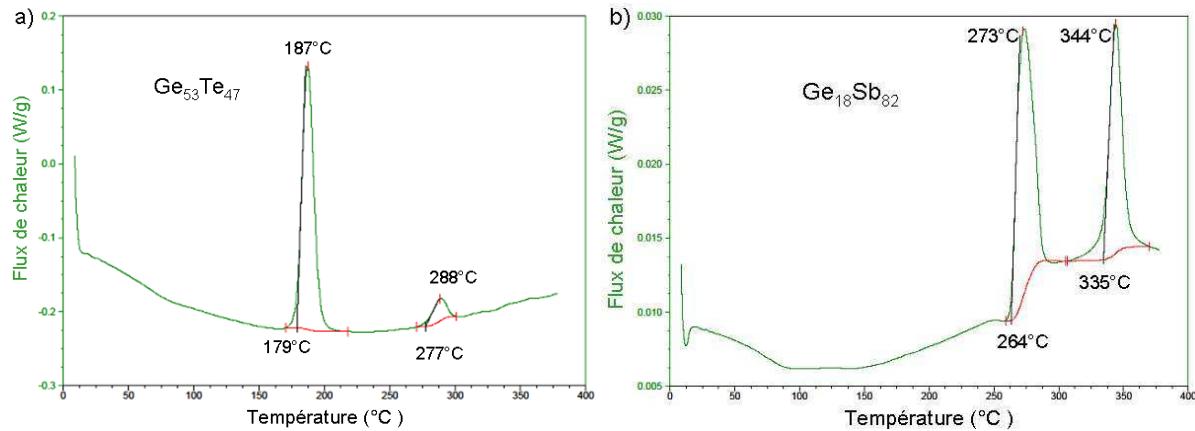


Figure 3.2 a et b : Représentation du flux de chaleur en fonction de la température pour (a) $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et (b) $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$.

Cette étude a concerné des films de 100 nm d'épaisseur. Or, il est important de comprendre l'influence de l'épaisseur en sachant que pour l'enjeu technologique de faibles épaisseurs sont visées.

1.1.2 Influence de l'épaisseur

La réflectivité des matériaux de différentes épaisseurs, soit 10, 30 et 150 nm déposés sur Si a été suivie au réflectomètre avec une rampe de température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ces matériaux sont protégés par 10 nm de ZnS-SiO₂ pour une meilleure stabilité du matériau dans le temps, notamment pour les fines épaisseurs. Concernant le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, la température de cristallisation T_c du matériau amorphe « tel que déposé » augmente de $186 \pm 3^{\circ}\text{C}$ à $204 \pm 3^{\circ}\text{C}$ lorsque l'épaisseur du film est réduite de 150 à 10 nm (figure 3.3a). Par contre, le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ a une température de cristallisation de $220 \pm 3^{\circ}\text{C}$ identique pour des épaisseurs de 10 et 150 nm.

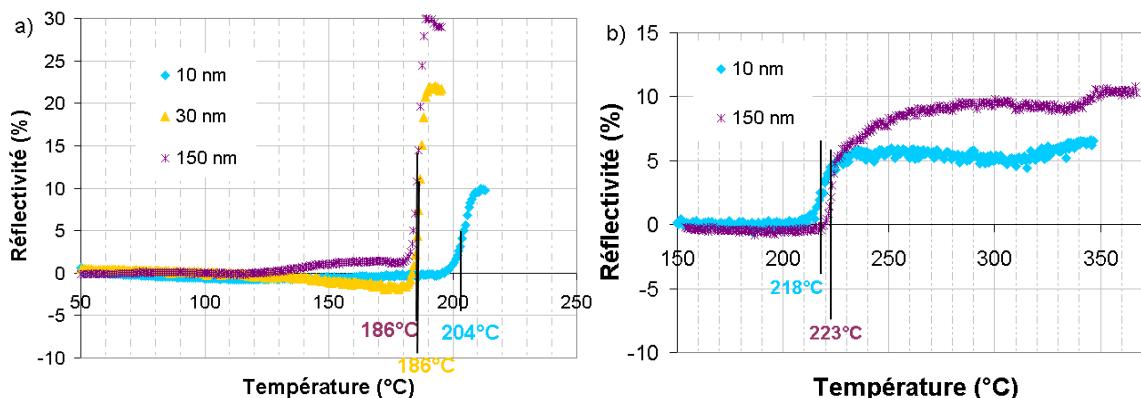


Figure 3.3 (a) et (b) : Réflectivité en fonction de la température pour différentes épaisseurs pour les matériaux (a) $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et (b) $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$

Chapitre 3 Cristallisation $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ vs. $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$

L'épaisseur de la couche mince déposée semble influencer notablement le comportement de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ alors que le comportement de cristallisation du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ semble quant à lui indépendant de l'épaisseur du film mince, tout au moins pour des épaisseurs comprises entre 10 et 150nm. La dépendance en épaisseur du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ peut s'expliquer par le fait que la contrainte en tension ou en compression à/ou proche de l'interface, induit un réarrangement au niveau atomique qui retarde ou modifie le processus de cristallisation [Raoux08_3]. Cette hypothèse est confirmée dans notre cas par le comportement non linéaire du GeTe : les films de 30 et 150 nm présentent la même température de cristallisation.

Nous n'avons pas étudié dans cette thèse de films très fins (inférieurs à 10nm). D'après les travaux de Raoux et col. [Raoux08_3], les films très fins (inférieurs à 5nm) ont une température de cristallisation qui peut-être très largement augmentée, jusqu'à plusieurs dizaines de degrés, notamment pour le GeSb. De tels changements de T_c en modulant l'épaisseur et les interfaces du matériau sont d'importance technologique pour le futur.

La température de cristallisation du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ est plus faible de 30°C par rapport à celle observée dans la partie précédente (figures 3.1 et 3.2), qui peut s'expliquer par le fait que l'échantillon a ici un « capping ».

Le comportement des matériaux est donc différent en fonction du confinement mais les résultats obtenus sur $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ montrent qu'il faut également étudier l'influence de l'empilement comprenant le matériau à changement de phase.

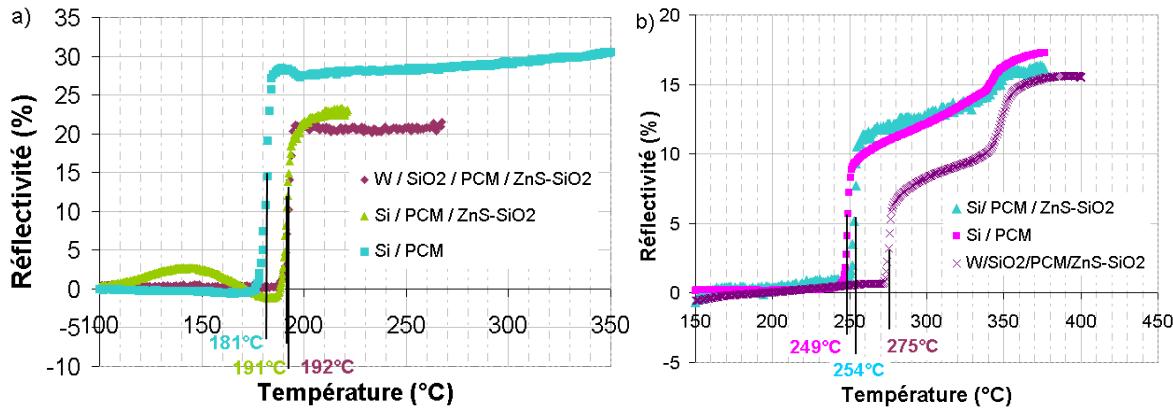
1.1.3 Influence du « capping » et du substrat

Lors des caractérisations optiques, un empilement « IPIM » (Isolant 1 / Changement de Phase / Isolant 2 / Métal) est utilisé, comme détaillé dans le chapitre 2. Dans le cas de cette étude, l'épaisseur du matériau à changement de phase est fixée à 100 nm. Il permet de se rapprocher de l'architecture d'un dispositif électrique et ainsi, d'analyser l'influence du « capping » et du substrat sur la transition amorphe-cristal. Les différents empilements utilisés lors des caractérisations optiques et physico-chimiques sont les suivants :

- substrat Si / SiO_2 (800 nm) / TiN (60 nm) / W (150 nm) / SiO_2 (20 nm) / PCM (100 nm) / ZnS-SiO_2 (20 nm) (aussi nommé empilement « IPIM »),
- substrat Si / PCM (100 nm) / ZnS-SiO_2 (20 nm),
- substrat Si / PCM (100 nm).

D'après les mesures au réflectomètre, la structure utilisée pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ influe peu sur la température de cristallisation mesurée, entre 181 et 192°C soit un ΔT de 11°C, de l'ordre de grandeur

de l'incertitude vu au début de ce chapitre (1.1.1). Pour le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$, la température évolue entre 249 et 275°C soit de 26°C. L'empilement « IPIM » a une température de cristallisation plus élevée que l'empilement matériau sur Si, cette structure avec une couche métallique de W très bonne conductrice thermique peut introduire un gradient de température dans la structure au cours du recuit et être ainsi à l'origine du décalage en T_c observé.



En conclusion, nous avons constaté un comportement différent pour les matériaux considérés, au niveau de la valeur de T_c , suivant l'épaisseur pour $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et suivant l'empilement pour $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$. Ohshima et col., [Ohshima96] ont remarqué que les matériaux diélectriques avaient une influence sur le mécanisme de cristallisation. Nous allons donc maintenant nous intéresser aux mécanismes de cristallisation de ces deux matériaux en nous posant notamment la question suivante. Sont-ils aussi différents au niveau des phases mises en jeu, de la taille des grains ou encore de la rétention de données à haute température ?

1.2 Mécanisme de cristallisation

Dans la section précédente, l'étude de la température de cristallisation dans différentes structures a été observée. Dans cette partie, le mécanisme de cristallisation mis en jeu lors de cette transition est analysé.

1.2.1 Comportement de cristallisation

Expérimentalement, il est difficile de mesurer séparément les paramètres de nucléation et de croissance qui sont établis dans la théorie de Johnson Mehl Avrami, sans suivre la cristallisation *in situ* des matériaux [Ruitenberg02] : le taux de nucléation a , l'indice de morphologie de croissance b ,

l'énergie d'activation de la nucléation E_n ou encore l'énergie d'activation de la croissance E_g . Ces paramètres sont issus de l'équation suivante, décrite dans le chapitre 2 : $E_{total} = aE_n + bE_g$ (eq. 2.5)

On détermine dans cette partie les paramètres globaux de la transition cristalline par une technique *ex situ* :

- l'énergie d'activation pour la cristallisation $E_{\text{Kissinger}}$ déterminée à l'aide du comportement non isotherme du matériau,
- le nombre d'Avrami m , une constante qui reflète le taux de nucléation et/ou la morphologie de croissance de la transformation. Il est déterminé à l'aide du comportement isotherme du matériau,
- l'évaluation de la température pour une rétention de données fixée à 10 ans du matériau à changement de phase et son énergie d'activation E_{act} déterminée par une loi d'Arrhénius.

a. Comportement de cristallisation isochrone

Une série de mesures a été effectuée au réflectomètre pour différentes rampes de température allant de 2 à 20°C/min (cf. figure 3.5) sur des échantillons de 100 nm déposés sur substrat Si/ SiO_2 (800 nm). Il est important de remarquer que les rampes de chauffage utilisées pour ces mesures de réflectivité sont relativement élevées en comparaison de l'extrêmement faible rampe de chauffage de la dérive de la phase amorphe à température ambiante (de l'ordre de 10⁻³°C/min) [Her03_2] et sont aussi très faibles par rapport aux rampes de chauffage ultra rapide lors de l'écriture/effacement de données (de l'ordre de la dizaine de ns).

Les températures de cristallisation correspondantes augmentent avec les rampes de température de 172 à 191°C et de 241 à 254°C pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ respectivement. Ces résultats s'expliquent par le fait que pour une rampe de température élevée, le temps imparti au système pour se réarranger est diminué. Ainsi, le système nécessite plus de temps pour briser ses liaisons atomiques et se réorganiser. Cela entraîne une augmentation de la température de cristallisation pour que le processus de cristallisation soit complet.

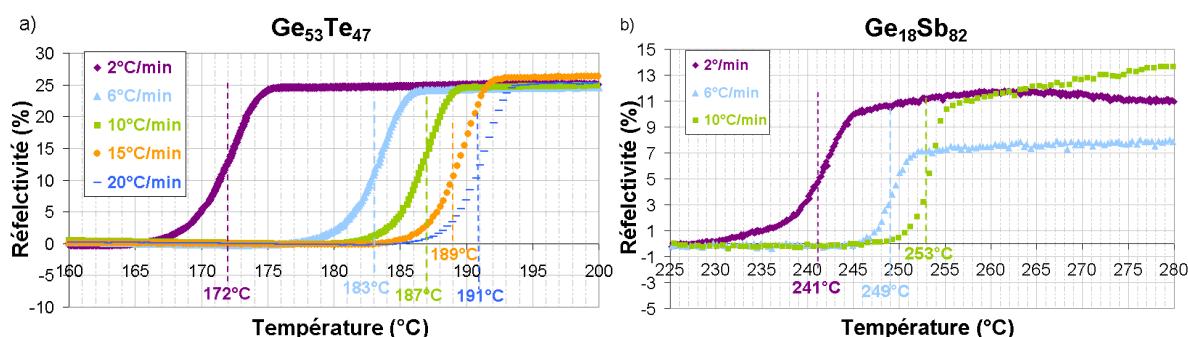


Figure 3.5 : Représentation de la réflectivité en fonction de la température pour différentes rampes de température (a) $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et (b) $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$.

La relation entre la rampe en température et la température de cristallisation est décrite par la formule de Kissinger, présentée dans le chapitre 2, équation 2.1. Les énergies d'activation de la cristallisation $E_{\text{Kissinger}}$ du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ sont déterminées à partir de la pente de l'ajustement de

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_c^2}\right) \text{ en fonction de } \left(\frac{1}{T_c}\right) \text{ en figure 3.6 et sont de } 2,04 \pm 0,15 \text{ et } 4,43 \pm 0,15 \text{ eV/atomes}$$

respectivement. Dans la littérature, il n'est fait référence d'aucune étude cinétique sur le GeTe ou le GeSb afin de comparer nos résultats.

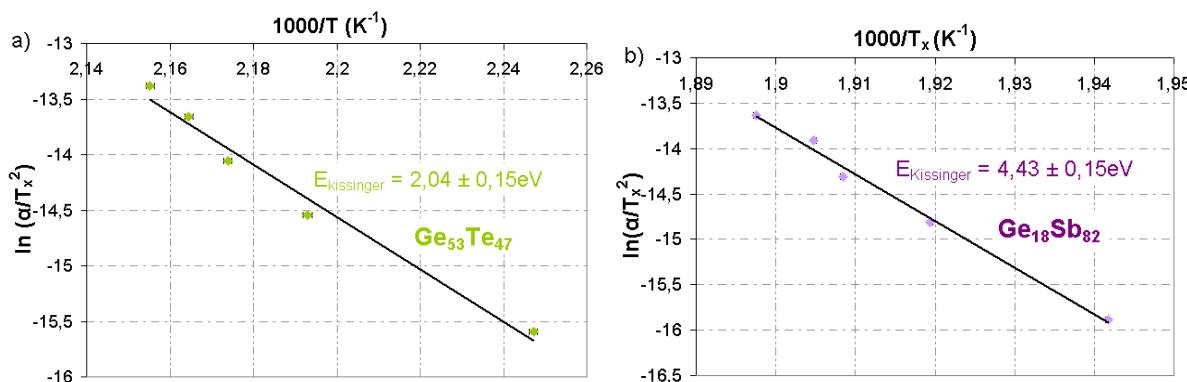


Figure 3.6 : Tracés Kissinger pour les matériaux à changement de phase a. $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et b. $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$.

L'énergie d'activation $E_{\text{Kissinger}}$ du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ est plus élevée que pour $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ ce qui implique une formation plus difficile de la phase cristalline. Il faut apporter plus d'énergie au matériau amorphe « tel que déposé » $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ qu'au $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ pour qu'il cristallise.

b. Comportement de cristallisation isotherme

Durant l'étude isotherme, la variation de réflectivité en fonction du temps est suivie en temps réel au réflectomètre. Les cinétiques de recuit isothermes sont décrites par l'équation de Johnson Mehl Avrami (cf. chapitre 2). La fraction de matériau cristallisée à un temps donné est définie par la différence de réflectivité entre le point mesuré et le début de la cristallisation, normalisée par la différence totale en réflectivité entre le début et la fin de la cristallisation (cf. équation 2.3).

La fraction cristalline du matériau en fonction du temps, pour des couches de 100 nm d'épaisseur de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ déposées sur silicium, est observée en figure 3.7. Le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est isothermiquement recuit à 31, 41 et 51°C en dessous de la T_c . De même, le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ est recuit à 14, 24 et 34°C en-dessous de la T_c . Dans le cas de cet empilement par caractérisation optique, les T_c mesurées

sont de 181°C pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et 254°C pour le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$. Les courbes de transformation montrent une forme typique en S :

- le premier stade est appelé temps d'incubation, il dépend de la sensibilité de la mesure et du matériau. Sa durée diminue généralement avec l'augmentation de température.
- le deuxième stade est un régime d'accélération caractéristique de la cinétique et des mécanismes contrôlant la transformation.
- le troisième stade est un régime de saturation.

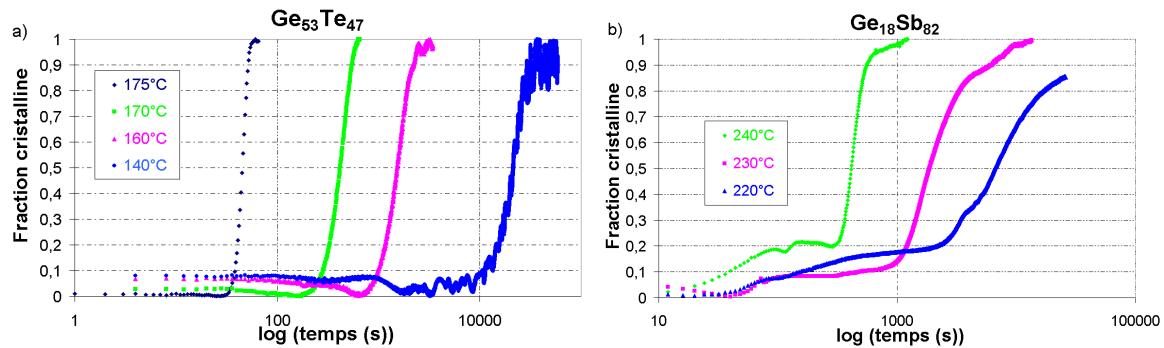


Figure 3.7 : Fraction cristalline en fonction du temps pour les matériaux à changement de phase (a) $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et (b) $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$.

Le temps d'incubation du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ permet la cristallisation de 20% du matériau. Durant le régime d'accélération, un changement de pente est observé vers 80-90% de la fraction cristalline dû à la deuxième cristallisation. Et au contraire, le régime d'accélération du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est plus rapide, quelle que soit la température, avec une transition franche. Deux matériaux aux mécanismes de cristallisation différents sont ainsi observés.

En ce sens, l'étude du nombre d'Avrami m permet d'étudier la nucléation et la croissance du matériau. Le graphe $\ln(-\ln(1-X))$ en fonction de $\ln(t)$ dans le régime d'accélération ($0,25 < X < 0,75$) est représenté sur la figure 3.8 pour chaque échantillon pour les 3 températures d'étude précédentes. Une relation linéaire est observée pour chaque température pour les deux types de films. Les pentes des graphes correspondent au nombre d'Avrami m . Le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ a un coefficient compris entre $3,39 + 0,02$ et $4,59 + 0,02$ entre $T_c - 41^\circ\text{C}$ et $T_c - 11^\circ\text{C}$. Le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ a un coefficient compris entre $1,07 + 0,02$ et $2,57 + 0,02$ pour une température comprise entre $T_c - 34^\circ\text{C}$ et $T_c - 24^\circ\text{C}$. On remarque une dépendance linéaire en température du nombre d'Avrami pour les deux matériaux, ce qui signifie qu'il y a une perturbation du processus de nucléation.

Pour le matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, il est fait l'hypothèse d'une croissance en 3D. Cette hypothèse sera confirmée par nos observations MET (Microscope Electronique à Transmission) présentées en section 1.2.3. Ceci entraîne un indice de morphologie $b = 3$ (cf. chapitre 2). Etant donné que $m = a + b$ pour les matériaux à changement de phase (cf. chapitre 2, eq. 2.6), la valeur du taux de nucléation a est donc discutée comme suit :

- Pour une température $T < 160^\circ\text{C}$ ($T_c - 21^\circ\text{C}$), on a $a < 1$, autrement dit le taux de nucléation a diminue avec le temps.
- Pour une température $T = 160^\circ\text{C}$, $a = 1$, donc le taux de nucléation a est constant.
- Pour une température $T > 160^\circ\text{C}$, $a > 1$, autrement dit le taux de nucléation a augmente avec le temps.

En conclusion, le taux de nucléation augmente avec la progression cristalline, lorsque l'on s'approche de la T_c .

Ces résultats peuvent être corrélés aux études XRD (X-Ray Diffraction) que nous détaillerons en section 1.3. L'étude XRD montre que lors de recuits isothermes à $160^\circ\text{C} < T < T_c$, la taille des cristallites est atteinte dès la première heure de mesure et le nombre de cristallites augmente encore. Cette conclusion semble en accord avec l'étude optique de la cristallisation isotherme du matériau.

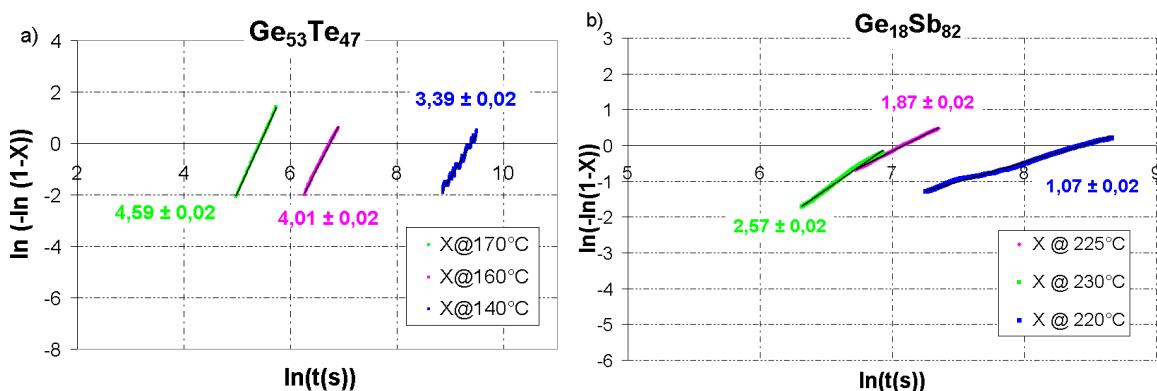


Figure 3.8 : Représentation de $\ln(-\ln(1-X))$ en fonction de $\ln(t)$ pour les matériaux à changement de phase (a) $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et (b) $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$, 100nm sur Si isothermiquement recuit aux températures 15, 25, 45°C et 30, 35, 40°C en dessous de la T_c respectivement.

Pour le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$, le mécanisme de croissance ne peut pas être considéré comme étant en 3D étant donné que m est mesuré inférieur à 3. Etant donné que $m = a + b$, on obtient :

- Pour une température $T = 220^\circ\text{C}$ ($T_c - 34^\circ\text{C}$), on a une croissance à une dimension ($b = 1$) et un taux de nucléation $a = 0$, autrement dit pas de nucléation ou quasi nulle.
- Pour une température $T = 225^\circ\text{C}$ ($T_c - 29^\circ\text{C}$), on a une croissance à une dimension ($b = 1$) et $a < 1$, autrement dit le taux de nucléation a diminue avec le temps.
- Pour une température $T = 230^\circ\text{C}$ ($T_c - 24^\circ\text{C}$), il y a deux possibilités :
 - o on a une croissance à une dimension ($b = 1$) et $a > 1$, autrement le taux de nucléation a augmente avec le temps.
 - o on a une croissance à deux dimensions ($b = 2$) et $a < 1$, autrement dit taux de nucléation a diminue avec le temps.

L'incertitude entre ces deux hypothèses peut être levée par les analyses XRD qui seront détaillés dans la section 1.2.3. En effet, les recuits isochrones réalisés jusqu'à T = 230°C montrent la présence de nombreux cristallites. Ces cristallites ont une taille qui augmente en fonction de la température. Ainsi, l'analyse XRD aurait tendance à dire qu'on est dans le cas de la seconde hypothèse : une croissance à deux dimensions avec un taux de nucléation qui diminue avec le temps.

En conclusion, lors de la cristallisation isotherme du matériau « tel que déposé », le Ge₅₃Te₄₇ présenterait à 160°C < T < T_c un taux de nucléation qui augmente avec le temps et une taille finale de cristallites déjà atteinte. Au contraire, le Ge₁₈Sb₈₂ aurait tendance à avoir une croissance à une dimension, vers 220°C, avec un taux de nucléation quasi-nul, puis une croissance à deux dimensions, vers 230°C, avec un taux de nucléation qui diminue avec le temps. Ces mécanismes de cristallisation sont corrélés aux analyses XRD qui seront détaillés dans les sections 1.2.3 et 1.3.

Les études optiques permettent également d'évaluer la stabilité thermique des matériaux ce qui signifie leur capacité à la rétention d'informations.

c. Evaluation de la stabilité du matériau

La rétention des informations au cours du temps est un critère très important. Elle revient à considérer la stabilité du matériau à changement de phase dans sa phase amorphe. Une bonne estimation de la stabilité d'archive du matériau peut être obtenue en déterminant l'énergie d'activation E_{act} de la cristallisation par la loi d'Arrhénius suivante :

$$t_{effacement} = A e^{E_{act} / k_B T} \quad (\text{eq. 3.1})$$

avec A une constante et k_B la constante de Boltzmann. Les valeurs que nous allons présenter sont obtenues à partir du comportement du matériau amorphe « tel que déposé ». Pour obtenir une estimation plus juste, il convient ensuite d'étudier la rétention des dispositifs dans leur état « fondu trempé » (cf. 3.Performances électriques), cet état est en effet plus proche du matériau intégré en cellule.

Grâce aux mesures isothermes, pour chaque température, est relevé le temps pour lequel la fraction cristalline a atteint 5%. Ainsi en traçant ln(t) en fonction de 1/k_BT, on obtient l'énergie d'activation de la cristallisation complète. En extrapolant l'échelle de temps, nous pouvons connaître la température de rétention de données pour 10 ans.

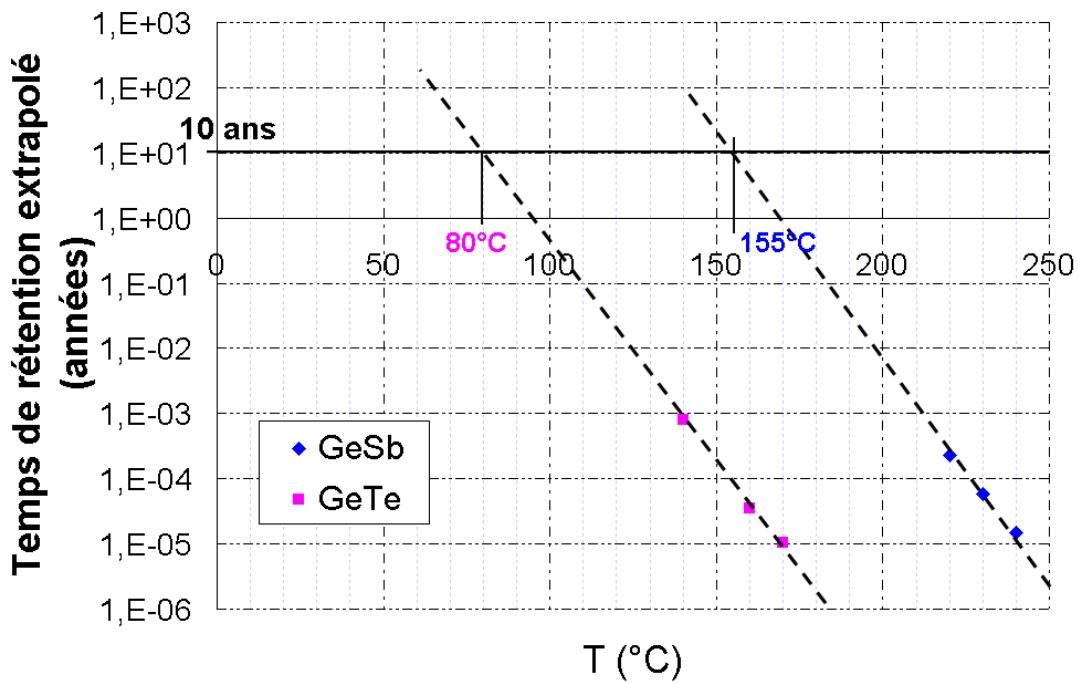


Figure 3.9 : Stabilité du temps de rétention des matériaux $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ (les marqueurs représentent les données expérimentales). Les lignes en pointillés montrent l'extrapolation à 10 ans.

Les énergies d'activation de la cristallisation sont de $2,06 \pm 0,15\text{eV}$ et $3,00 \pm 0,15\text{eV}$ respectivement pour $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$. Sur la figure 3.9, les températures de rétention extrapolées pour 10 ans diffèrent selon les matériaux. Pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, on obtient une rétention de 10 ans à 80°C et pour le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ une rétention de 10 ans extrapolée à 155°C . Pour les applications automobiles visées, une rétention de 10 ans est nécessaire à 150°C . Le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ entre donc dans les spécifications.

En conclusion, le mécanisme de cristallisation des matériaux amorphes « tel que déposé » a été évalué. L'étude des recuits isothermes présente des caractéristiques différentes suivant l'un ou l'autre des matériaux. En effet, le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ aurait tendance à avoir un taux de nucléation qui augmente avec le temps et une taille de cristallites déjà atteinte pour $160^\circ\text{C} < T < T_c$. Quant au $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$, il présenterait une croissance à une dimension, vers $T_c-34^\circ\text{C}$ (220°C), avec un taux de nucléation quasi-nul, puis une croissance à deux dimensions, vers $T_c-24^\circ\text{C}$ (230°C), avec un taux de nucléation qui diminue avec le temps. Enfin, le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ présente une rétention de 10 ans à une température supérieure à 150°C , ce matériau rentre donc dans les spécifications.

Nous allons voir par la suite si ces différents modes de nucléation et croissance peuvent provenir de différents types de cristallisation.

1.2.2 Phases cristallines en jeu - Ségrégation d'éléments

Dans cette partie, les échantillons ont été caractérisés ex situ, après recuit à une température au-dessus de la T_c pour observer les phases cristallines formées.

Les diagrammes de diffractions par rayons X (XRD) en incidence rasante de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ de 100 nm d'épaisseur, déposé sur Si et protégé par 10 nm de ZnS-SiO_2 sont présentés sur la figure 3.10. L'échantillon a été recuit à 250°C pendant 10 secondes. L'analyse XRD montre une phase GeTe rhomboédrique pour ce recuit à $T_c + 70^\circ\text{C}$.

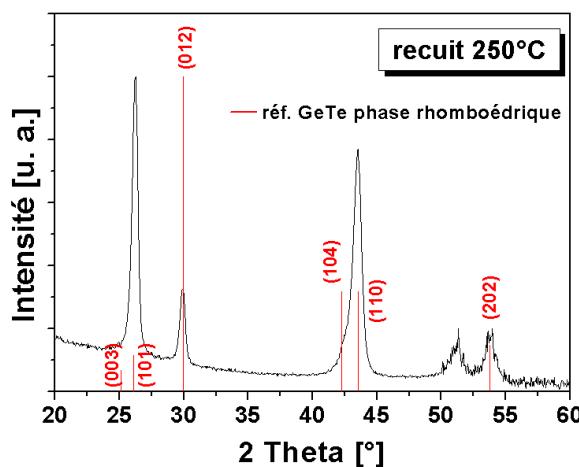


Figure 3.10 : Spectres de diffraction en incidence rasante du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ recuit à 250°C pendant 10 secondes.

La distance inter-réticulaire d_{hkl} libre de contraintes a été évaluée sur le pic à 30° , plan cristallin (012) du GeTe rhomboédrique, d'après la méthode décrite dans le chapitre 2. Le paramètre de maille du GeTe est de 2,9879 Å (erreur calculée à 0,0003 Å).

Dans la littérature, le paramètre libre de contrainte n'a pas été observé. Lee et col. [Lee08] ont observé sur des nanofils de GeTe, un paramètre de maille d'environ 2.98 Å dans le plan cristallin (202), ce qui correspond à l'ordre de grandeur obtenu.

La somme des spectres de diffraction pour tous les angles Ψ compris de 0 à 65° du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ recuit à 400°C durant 10 secondes est représentée sur la figure 3.11 pour 2 theta compris entre 20 et 60° . L'échantillon de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est texturé (cf. 3.11(a)) : les intensités des pics de diffraction sont significativement différentes suivant l'angle d'inclinaison ψ de l'échantillon. De plus, sur la figure 3.11(b), l'apparition à 400°C de la phase Ge cubique [Biquard11]. L'observation de cette phase vient du fait que le film étudié contient du Ge en excès. Elle correspond au deuxième saut de cristallisation observé au réflectomètre lors des mesures de T_c . En conclusion, ce film $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ cristallise en deux phases, d'abord GeTe rhomboédrique puis Ge cubique. Le pic à 51° n'a pas été identifié.

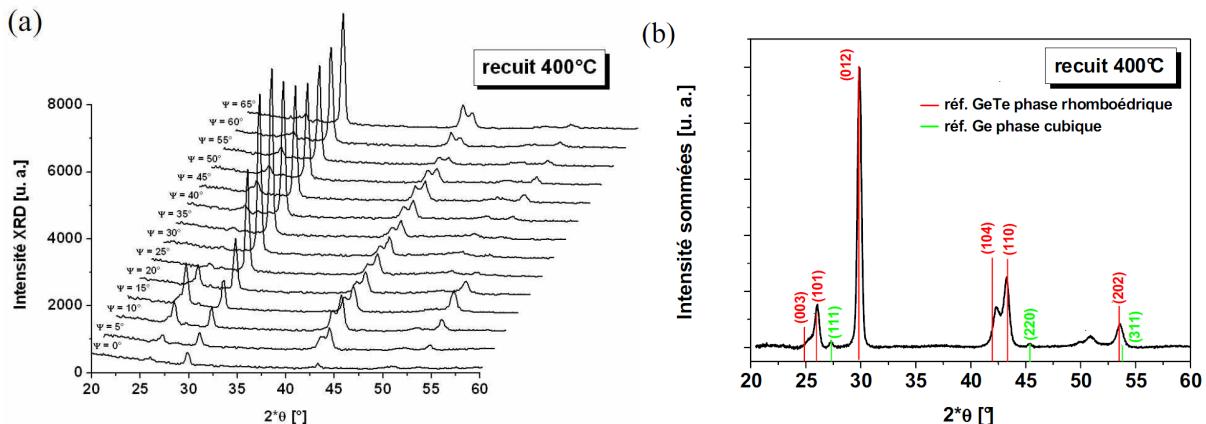


Figure 3.11 : (a) Spectres de diffraction X en fonction de l'inclinaison ψ de l'échantillon du recuit Ge₅₃Te₄₇ à 400°C (b) Somme des spectres de diffraction obtenus à partir d'un échantillon de Ge₅₃Te₄₇ recuit à 400°C [Gourvest10]. Les réflexions issues des diagrammes de poudre de GeTe en phase rhomboédrique [Goldack66] et de Ge en phase cubique [Quadri83] sont aussi montrées comme référence.

Les profils de Diffraction par Rayons X de 100 nm de couche Ge₁₈Sb₈₂ déposé sur Si et protégé par 10 nm de ZnS-SiO₂ sont représentés en figure 3.12. Deux températures de recuit ont été réalisées à 340°C (3.12(a)) et 400°C (3.12(b)) pour identifier clairement des deux phases observées par caractérisations optique et électrique.

Le spectre du film recuit à 340°C présente principalement les raies de diffraction de Sb rhomboédrique tandis que le film recuit à 400°C est cristallisé sous la forme Sb rhomboédrique et Ge cubique. Lors de nos mesures de T_c (réflectomètre et électrique), nous notions une cristallisation en deux phases. Nous pouvons maintenant affirmer que la première phase qui cristallise est Sb rhomboédrique et la deuxième est Ge cubique. Les travaux de Cabral et col. confirment ces résultats [Cabral08].

Les pics de certaines directions d_{hkl} de Sb sont décalés vers les angles 2θ élevés et ce décalage se réduit lorsque la température de recuit augmente. Nous l'interprétons comme une cristallisation incomplète de Sb à 340°C. Le paramètre de maille libre de contraintes du Sb est déterminé sur le pic à 28.7° qui correspond au plan (012) du Sb rhomboédrique. Il est de 3.0972 Å (erreur calculée à 0,0003 Å). A notre connaissance, aucune étude sur le paramètre libre de contraintes du Sb n'est reportée dans la littérature.

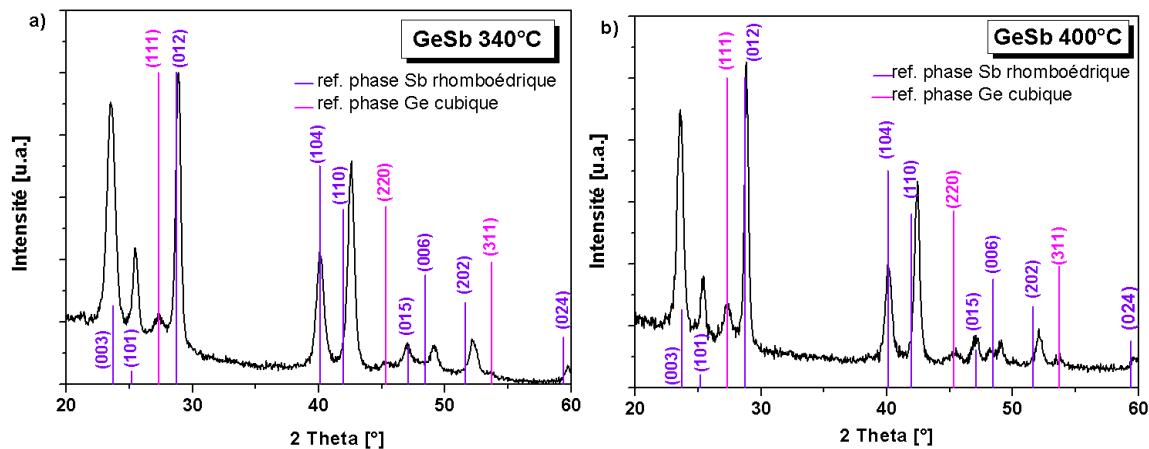


Figure 3.12 : Spectres de Diffraction par Rayons X en Incidence Rasante du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ recuit à différentes températures (a) 340°C et (b) 400°C . Les réflexions issues des diagrammes de poudre du Sb en phase rhomboédrique et du Ge en phase cubique sont en violet et rose respectivement.

En conclusion, le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ cristallise en une phase GeTe rhomboédrique à 180°C puis une phase Ge cubique apparaît vers 400°C . Cette phase est due à l'excès de Ge dans le matériau. Quant au $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$, une première cristallisation est observée à 250°C en une phase Sb rhomboédrique et une deuxième phase Ge cubique cristallise vers 340°C .

Les différentes phases cristallines mises en jeu à différentes étapes de la cristallisation de ces deux matériaux binaires peuvent favoriser la croissance ou non de grains, c'est ce que nous allons mettre en évidence dans la partie suivante.

1.2.3 Morphologie des grains

a- Etude XRD

La taille des cristallites du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ a été estimée à partir des spectres XRD des échantillons précédents de 100 nm d'épaisseur recuits ex situ. L'équation de Debye Scherrer (eq. 2.8) permet d'évaluer la taille des cristallites à partir des spectres de Diffraction par Rayons X (XRD) précédents.

Pour le calcul, la raie (012) du GeTe rhomboédrique à $2\theta = 30^{\circ}$ et la raie (012) du Sb rhomboédrique à $2\theta = 28,7^{\circ}$ sont respectivement prises en compte pour les films de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$. La taille moyenne des cristallites à 400°C est de l'ordre de 43,2 nm pour le $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ et de 38,8 nm pour le Sb avec une erreur de l'ordre du millième. La taille des cristallites représente environ 40% de la couche pour les deux matériaux de 100 nm d'épaisseur.

b- Couches Ge₁₈Sb₈₂ par MET

Une étude MET est réalisée sur le matériau Ge₁₈Sb₈₂ dans un premier temps afin de confirmer la taille des grains mesurée en labo par XRD avec celle observée par MET.

b-1 Ségrégation de phases

Le film de Ge₁₈Sb₈₂ d'épaisseur 100 nm non cappé au contraire de l'étude précédente, recuit à la température T_{cGe} +30°C, soit 370°C est observé en vue "sur la tranche" (cf. figure 3.13). Des grains de 40 nm de taille moyenne sont observés suivant l'épaisseur de l'échantillon, en accord avec l'étude XRD sur les échantillons de mêmes épaisseurs.

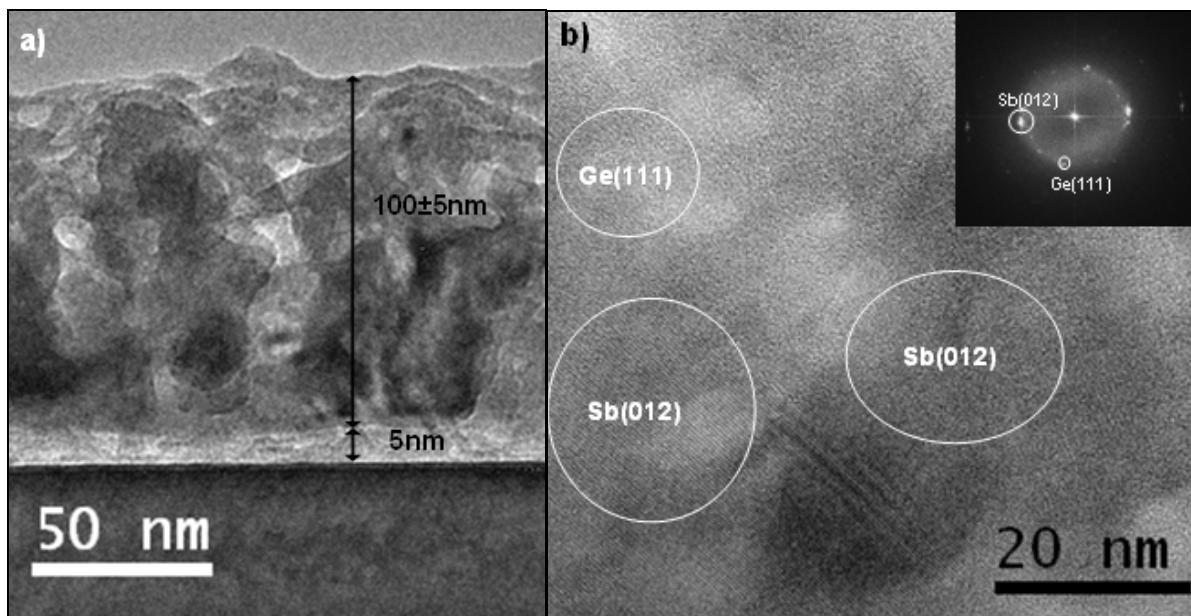


Figure 3.13 : Images MET en vue "sur la tranche" du Ge₁₈Sb₈₂ (100 nm) recuit à 370°C : (a) observations MET en champ clair et (b) observations MEHR du Ge₁₈Sb₈₂ (100 nm) recuit à 370°C. En insert, la transformée de Fourier associée.

L'image MEHR associée (fig. 3.13(b)) permet de visualiser les différents grains cristallins de Sb et Ge et d'identifier, en s'aidant des transformées de Fourier associées, leurs différentes orientations.

Une cartographie en spectroscopie de perte d'énergie en mode balayage (STEM-EELS) avec une sonde nanométrique a été réalisée sur une zone de la couche de Ge₁₈Sb₈₂ (100 nm) recuit à 370°C (figure 3.14). Elle permet de rendre compte de la répartition des différents éléments dans la couche. La couche de 105±5 nm d'épaisseur est séparée du substrat de silicium par une couche interfaciale SiO₂

de 5 nm. Les grains de Ge et Sb montrent une séparation de phases. La présence d'oxyde est détectée au niveau de la couche interfaciale SiO₂ et en surface, mais également dans la couche. L'échantillon s'est probablement oxydé en surface sur plusieurs nanomètres durant les 5 mois qui se sont écoulés entre le dépôt et la caractérisation MET.

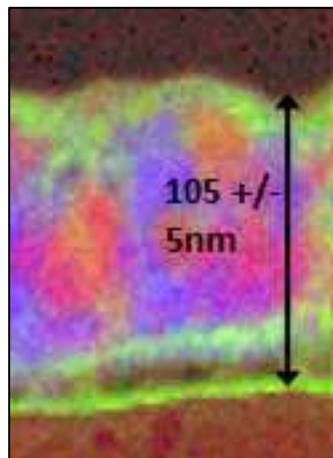


Figure 3.14 : Cartographie STEM-EELS représentant les différents éléments de la couche Ge₁₈Sb₈₂ (100 nm) recuit à 370°C (Ge en rose – Sb en bleu – O en vert).

Concernant les observations en vue plane du Ge₁₈Sb₈₂ (100 nm) recuit à 370°C (cf. figure 3.15), des grains plus gros sont observés dans la dimension du plan, par rapport à la taille des grains dans l'épaisseur de la couche. Ils mesurent une taille moyenne de 54 nm (cf. 3.15(b)), comme pour l'échantillon de 150 nm d'épaisseur. La présence de petites cavités de taille nanométrique est également observée. Etant donné que l'on ne les retrouve pas sur les images en vue "sur la tranche", il s'agit probablement de porosités générées par la préparation d'échantillons, dans les zones très minces.

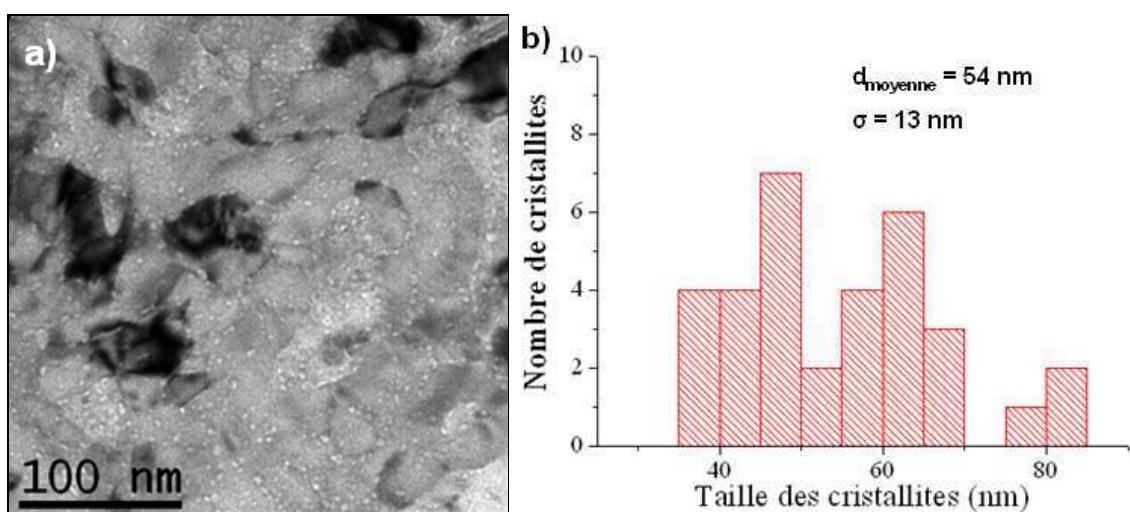


Figure 3.15 : Observations MET en vue plane du Ge₁₈Sb₈₂ (100 nm) recuit à 370°C (a) Image en champ clair. (b) Histogramme des tailles de cristallites dans le plan.

b-2 Influence de l'épaisseur

L'influence de l'épaisseur sur la taille des cristallites a été analysée par une étude XRD menée au Synchrotron sous une énergie de 11 keV et 5×10^{10} cps/s. Les échantillons $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ d'épaisseurs 10 et 150 nm sont déposés sur silicium et protégés par 10 nm de ZnS-SiO_2 . Ils ont ensuite été observés par MET et les résultats, et plus particulièrement la taille des grains, ont été comparés avec ceux de cette étude XRD [Bastard10]. Grâce au flux important du rayonnement Synchrotron et à la détection en 2D, les tailles des grains et les textures ont pu être mesurées pour des films aussi fins que 10 nm. En laboratoire, la diffraction par rayons X doit être réalisée sur des échantillons de 100 nm d'épaisseur au minimum. Les échantillons ont été recuits à différentes températures. Les températures de cristallisation des échantillons sont reportées en figure 3.3.

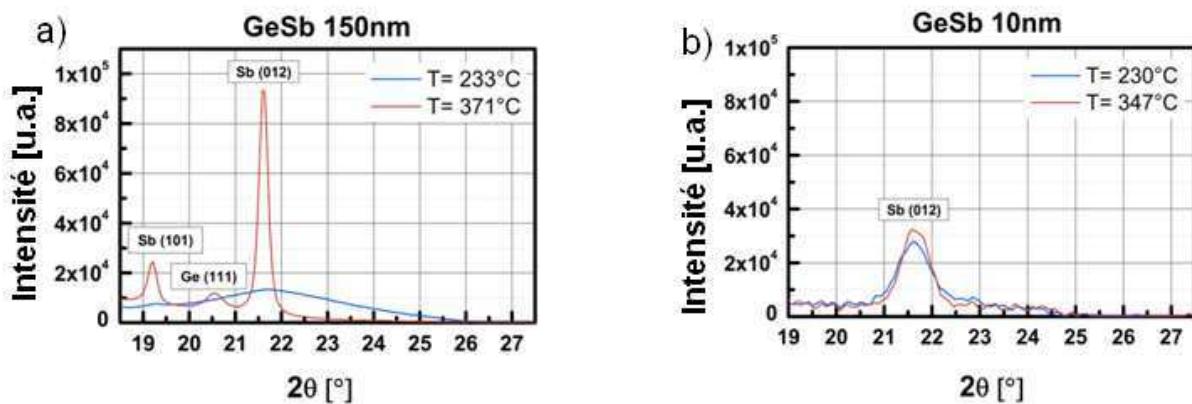


Figure 3.16 : Spectres de Diffraction par Rayons X réalisées au Synchrotron du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ (a) 150nm et (b) 10nm recuit à différentes températures $T_{cSb} + 10^\circ\text{C}$ et $T_{cGe} + 10^\circ\text{C}$. Les phases Sb rhomboédrique et Ge cubique sont référencées.

Les mesures XRD réalisées sur l'échantillon $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ de 150nm (cf. fig. 3.16(a)) recuit à 233°C ($T_c + 10^\circ\text{C}$) montrent un large pic de diffraction avec une faible intensité associée au pic (012) du Sb rhomboédrique, correspondant à une taille de grains de quelques nanomètres (cf. tableau 3.1). Lors du recuit à 371°C , des pics plus fins et plus intenses apparaissent, correspondant aux pics (101) et (012) du Sb rhomboédrique et au pic (111) du Ge cubique. Dans ce cas, la taille des grains calculée pour les cristallites de Sb est d'environ 30 nm. Ces résultats laissent penser que la phase Sb cristallise juste au-dessus de la température de cristallisation par un mécanisme de nucléation avec la présence d'une grande quantité de petits cristallites de Sb qui croissent par la suite. Après la précipitation du Ge, les grains de Sb sont 15 fois plus larges (cf. fig. 3.16 et tableau 3.1).

	Ge ₁₈ Sb ₈₂ 150 nm	Ge ₁₈ Sb ₈₂ 10 nm	
T _{recuit} (°C)	233	371	230
Diamètre dans la direction perpendiculaire au plan (nm)	~ 2	~ 30	~ 8
			~ 9

Tableau 3.1 : Taille des cristallites de Sb dans la direction perpendiculaire au plan des échantillons de Ge₁₈Sb₈₂ de 10 et 150 nm calculée d'après la loi de Scherrer sur le pic Sb(012).

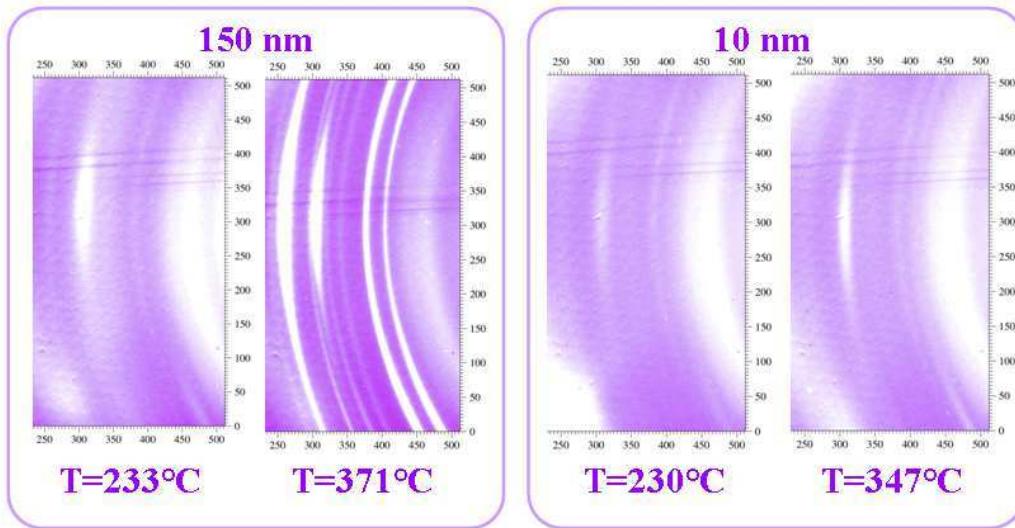


Figure 3.17 : Effet de la texture pour différentes épaisseurs (150 nm et 10 nm) et différents recuits du Ge₁₈Sb₈₂.

En observant les figures de diffraction pour les films de deux épaisseurs (cf. figure 3.17), il est constaté que l'épaisseur du film n'a pas d'effet sur la texture : les intensités des pics ne sont pas modifiées avec l'épaisseur.

Sur le même échantillon précédemment étudié d'épaisseur 150 nm, recuit à la température de cristallisation du Ge (350°C), les observations MET en vue "sur la tranche" (Fig. 3.18(a)) montrent une couche polycristalline de 155 nm d'épaisseur. Les images en Hautes Résolution (MEHR) montrent que la couche est composée de grains Sb et Ge (cf. figure 3.18(b)). La taille des grains observés en vue "sur la tranche" est dans la gamme 30-40 nm, ce qui est en bon accord avec les mesures XRD.

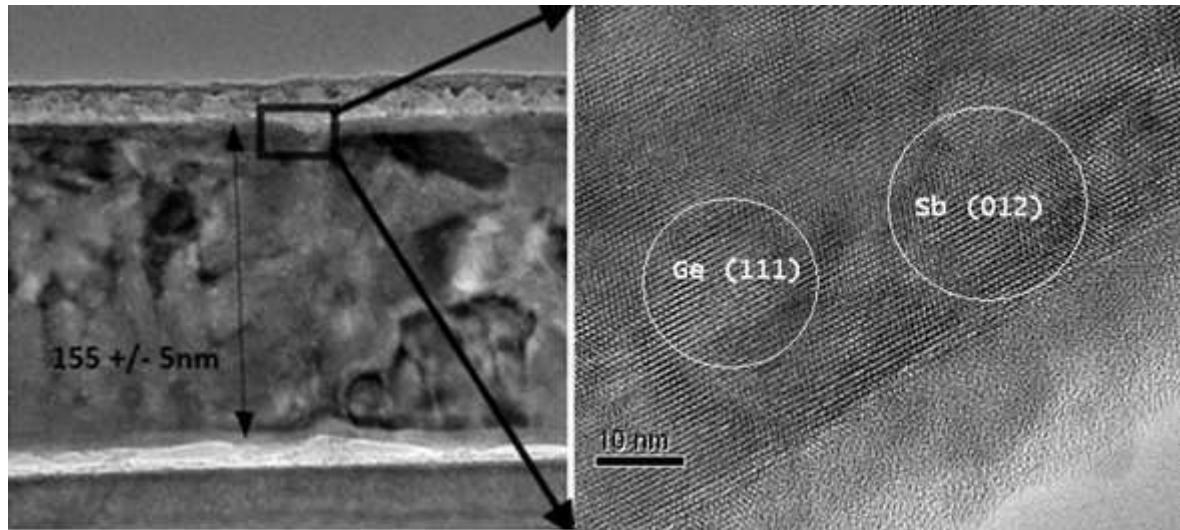


Figure 3.18 : Observations en vue "sur la tranche" (a) MET en champ clair et (b) MEHR du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ (150nm) recuit à 370°C .

Concernant les observations en vue plane, l'image en champ sombre (3.19(b)) montre que les grains visualisés sur l'image en champ clair (3.19(a)) diffractent et sont donc bien cristallins. La taille des grains en vue plane, est plus importante qu'en vue "sur la tranche", de taille moyenne 54 nm, comme reporté sur l'histogramme de la figure 3.19(c).

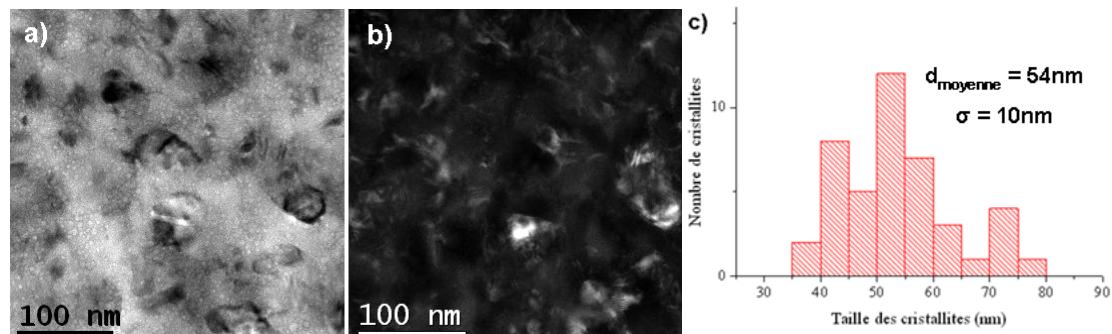


Figure 3.19 : Observations MET en vue plane du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ (150nm) recuit à 380°C (a) Image en champ clair. (b) Image en champ sombre associée. (c) Histogramme des tailles de cristallites observées en vue plane.

Intéressons-nous maintenant au cas d'une couche plus fine de 10 nm d'épaisseur. Le pic caractéristique (012) du Sb rhomboédrique après recuit à 230°C ($T_c \text{ Sb} + 10^{\circ}\text{C}$) reste inchangé en position et a une amplitude légèrement supérieure après un recuit à 347°C (cf. figure 3.13(b)). Pour des films très minces, les cristallites de Sb ont quasi déjà atteint leur taille finale à $T_c \text{ Sb} + 10^{\circ}\text{C}$ (Tableau 3.1).

L'étude XRD a également été réalisée ex situ au Synchrotron sur un échantillon de 150 nm d'épaisseur recuit isothermiquement. Le recuit a été effectué à $T_c - 25^{\circ}\text{C}$ et a été arrêté à la fin de la

cristallisation au réflectomètre. Le pic de diffraction (012) du Sb rhomboédrique était de même intensité et largeur que celui d'un recuit isochrone à une température de $T_c + 10^\circ\text{C}$. Ainsi, la taille des cristallites est donc semblable lors d'un recuit isochrone ou isotherme à basse température.

En conclusion, une ségrégation des phases Sb rhomboédrique et Ge cubique est observée dans la couche de $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ lors d'un recuit à 400°C . L'influence de l'épaisseur et de différents recuits sur la taille des cristallites a également été analysée. Pour l'instant, le seul paramètre identifié comme influant sur la taille des cristallites est la température de recuit. L'épaisseur ne semble pas avoir d'influence, les tailles de cristallites entre l'XRD et le MET peuvent ainsi être comparées entre les films de 100 et 150 nm recuits à $371^\circ\text{-}400^\circ\text{C}$. Une taille de cristallites Sb a été calculée à 38,8 nm pour un recuit à 400°C du film de 100 nm d'épaisseur. En MET, on observe une taille de cristallites de l'ordre de 30 nm qui comprend une moyenne entre les grains Sb et Ge pour un recuit à 371°C du film de 150 nm d'épaisseur. La comparaison est tout de même difficile étant donné que le recuit et les types de cristallites ne correspondent pas.

Une étude identique est réalisée sur $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$.

c - Couches $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ par MET

Les tailles de cristallites sont observées par MET afin de comparer avec les analyses XRD. Le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ recuit à 400°C sous vide a été étudié en MET conventionnelle et en MEHR. Sur les images en vue "sur la tranche" de la figure 3.20, la couche de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ a une épaisseur de 62 ± 3 nm. Une couche plus claire d'environ 20 nm d'épaisseur est présente sur la couche de matériau à changement de phase. D'après l'analyse STEM-EDS, cette "couche" est principalement composée de contamination carbone due à sa présence à l'air sans couche protectrice. Les grains observés occupent toute l'épaisseur de la couche. Ces derniers sont cristallins (fig. 3.20(b)) et la couche $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est séparée du substrat de Si par une couche interfaciale SiO_2 de 2 nm. Les grains GeTe observés en vue "sur la tranche" ont une taille moyenne de 246 nm (cf. fig. 3.20(c)).

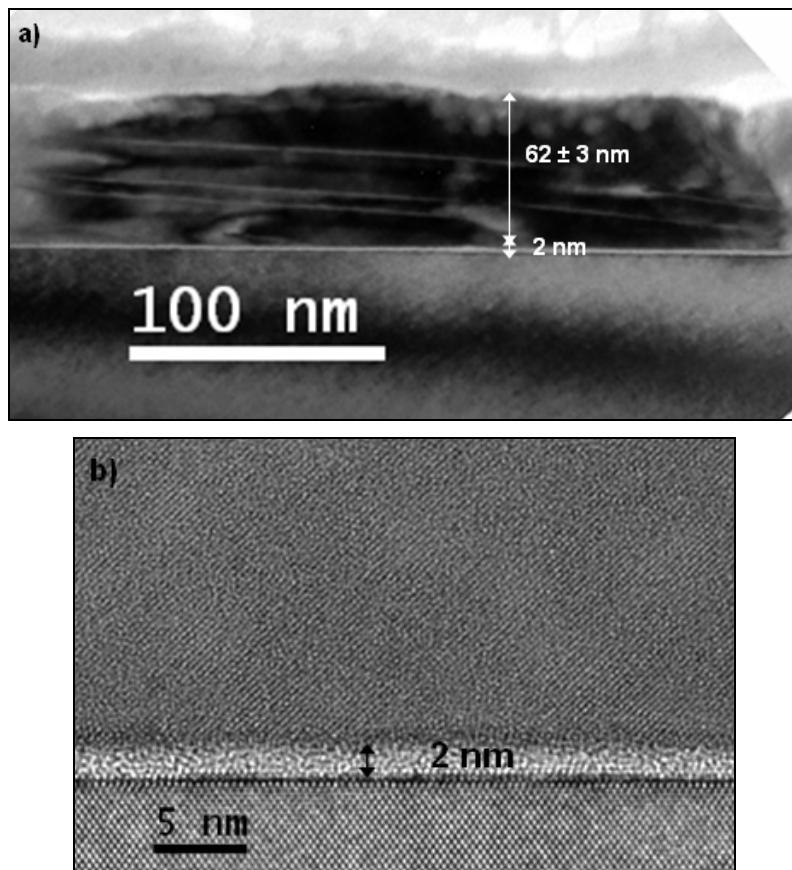


Figure 3.20 : Observations (a) MET en champ clair (b) et MEHR du Ge₅₃Te₄₇ observé "sur la tranche" recuit à 400°C sous vide.

Les tailles des grains GeTe calculées avec l'équation de Scherrer étaient de 43,2 dans le sens de l'épaisseur au début de cette partie 1.2.3. Sur la figure 3.20, les grains observés ont une taille de 62 ± 3 nm, dans le même sens. Un écart d'environ 20 nm est noté. Il peut s'expliquer par le fait que l'échantillon analysé en XRD était protégé par du ZnS-SiO₂.

En effet, le « capping » peut avoir une influence sur le mécanisme de cristallisation, la taille des grains notamment. C'est ce que nous allons voir ci après.

d – Influence du « capping »

Les différentes études sont réalisées sur des films protégés par une couche de ZnS-SiO₂. Afin d'évaluer l'influence du « capping » sur le mécanisme de cristallisation, une étude de recuit en température a été menée sur un échantillon de Ge₅₃Te₄₇ recouvert d'une couche protectrice de 3 nm de SiO₂. Lors de cette étude XRD réalisée au Synchrotron, des cristallites de tailles 36 nm pour la direction [012], 18,7 nm pour [104] et 22,2 nm pour [110] ont été observés en présence d'un « capping » SiO₂. Cependant, pour un « capping » ZnS-SiO₂, les tailles de cristallites sont de 28,9 nm pour la direction [012], 11 nm pour [104] et 17,4 nm pour [110]. Ces résultats sont en accord avec Ohshima et

Chapitre 3 Cristallisation $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ vs. $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$

col. [Ohshima96]. En effet, d'après leurs travaux, une couche diélectrique protectrice de Si_3N_4 ou Ta_2O_5 accélère la nucléation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, alors qu'une couche de SiO_2 empêche la nucléation. Il est également indiqué que le ZnS ou $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ utilisé dans nos travaux pour les mesures sur testeur statique promeut la nucléation même au cours d'un processus de croissance des grains.

Ainsi, la différence de tailles de grains entre le calcul par les analyses XRD et les observations MET pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ s'expliquerait par la différence de « capping ». Le ZnS-SiO_2 promeut la nucléation et inhibe ainsi le processus de croissance, la taille des grains est ainsi calculée à 43,3 nm. Alors que sans « capping », le mécanisme de cristallisation n'est pas contraint, les grains peuvent croître. Les grains observés mesurent ainsi 62 ± 3 nm.

e – Conclusion

Pour conclure, la taille des grains a été étudiée en XRD et en MET pour différentes épaisseurs et différents recuits de $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$. La séparation de phase entre le Ge et le Sb est observée. Pour des fines couches de 10 nm, les grains ont déjà atteint leur taille maximale à $T_{\text{cSb}} + 10^\circ\text{C}$ de 8-9 nm dans la dimension de la couche. Pour des couches plus épaisses de 100 et 150 nm, les tailles de grains dans la dimension de la couche mesurent environ 30-40 nm. De même en vue plane, les tailles des grains sont autour de 54 nm, et ce, pour les deux épaisseurs considérées, mais la couche de 100 nm d'épaisseur montre toutefois une distribution statistique plus étendue. Une forte anisotropie dans la forme des grains, qui sont plus grands dans le plan que dans l'épaisseur de la couche, est ainsi observée. Les tailles de grains du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ de 150 nm d'épaisseur sont étudiées pour deux températures de recuit différentes. Lors de la cristallisation du Sb de nombreux petits cristallites apparaissent et leur taille augmente ensuite à plus haute température. Au cours de la cristallisation du Ge, les grains sont ainsi 15 fois plus gros.

Pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ de 100 nm d'épaisseur recuit à 400°C durant 20 min, on observe des grains qui occupent toute l'épaisseur de la couche, et ont une taille moyenne de 246 nm dans le plan. L'étude XRD, montre quant à elle, une taille de grains mesurée de 43,3 nm. Cette différence s'expliquerait par le fait que l'échantillon observé en MET n'a pas de couche protectrice. En effet, l'influence de la couche protectrice n'est pas négligeable sur le mécanisme de cristallisation. La couche $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ promeut la nucléation même au cours d'un stade de croissance et donc le matériau cristallin est propice à la formation de petits cristallites. Lorsque cette couche protectrice est absente, les grains peuvent se développer et former des grains de taille plus importante.

1.3 Influence du type de recuit (isochrone et isotherme)

1.3.1. Recuit isochrone – Etude XRD labo

Dans cette partie sont présentées des analyses XRD réalisées in situ, sur le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ de 100 nm d'épaisseur sur Si et protégé par 10 nm de ZnS-SiO_2 , afin de suivre l'évolution des phases cristallines mais aussi de la taille des grains au cours de deux types de recuit isochrone et isotherme. Lors de l'étude de la température de cristallisation du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ par suivi au réflectomètre (cf. figure 3.1), il a été remarqué un changement de structure vers 300°C, que nous allons nous attacher à définir par une analyse in situ. Ainsi, un scan 2 theta-omega en λ_{Cu} réalisé sur les pics de diffraction à 42,3° et 43,5°, correspondant aux plans [104] et [110] du GeTe rhomboédrique, permet d'étudier l'évolution de la phase cristalline avec la température de recuit. L'échantillon est placé sous atmosphère N_2 avec une pression de 0,1 bar en-dessous de l'atmosphère. Etant donné que la T_c du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ se situe vers 180°C, il a été décidé de chauffer jusqu'à 150°C avec une rampe de 200°C/min puis de chauffer de 150°C à 400°C par palier de 10°C avec une rampe de 60°C/min. Pour le refroidissement jusqu'à la température ambiante, les paliers ont lieu tous les 40°C avec une rampe de 100°C/min. Lors de chaque palier, à la montée comme à la descente, 6 minutes de stabilisation et 6 minutes de scans sont nécessaires pour chaque angle Ψ . Celui-ci est mesuré de 0 à 80°. Sur les figures 3.21 (a) et (b) sont représentées les sommes des spectres comptés en coups sur tous les angles Ψ , ceci pour chaque température d'analyse au niveau des pics de diffraction du GeTe rhomboédrique (110) et (104).

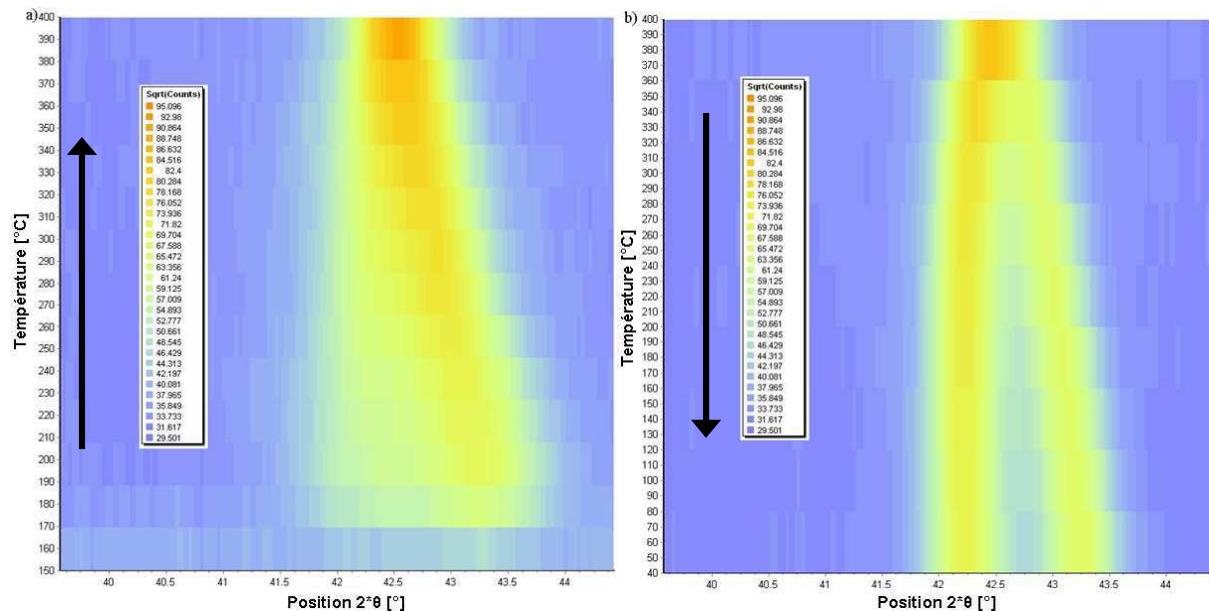


Figure 3.21 : Somme des spectres de diffraction obtenus à partir d'un échantillon de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ recuit à différentes températures. Montée en température (a) Descente en température (b).

Au début de la cristallisation, vers 180°C, l'apparition de la phase GeTe rhomboédrique est constatée par la présence de deux pics vers 42,3° et 43,3° avec un pic d'intensité plus importante à 43,3°. Pour un matériau de référence (fiche J.C.P.D.S.), le plan (110) du GeTe rhomboédrique apparaît à 43,5°, nous sommes donc à 180° déjà en présence d'un film avec un mélange des phases

rhomboédrique et cubique. A partir de 360°C, les deux pics de diffraction observés précédemment sont confondus, cela signifie que la phase rhomboédrique α s'est transformée en une phase GeTe cubique β [Kim08]. En se référant au diagramme de phase du GeTe (cf. figure 3.22), on remarque que le changement de phase se produit à 427°C en conditions d'équilibre thermodynamique.

Nous constatons que cette transition de phase GeTe cubique \rightarrow GeTe rhomboédrique se produit également lorsque l'échantillon est refroidi. Un autre fait intéressant à noter sur ces représentations, au refroidissement, le pic à 42,3° est le plus intense au contraire du matériau au début de la cristallisation et les pics sont à température ambiante bien séparés et ce à partir de 300°C environ. Ces deux pics de diffraction sont d'intensité équivalente pour GeTe rhomboédrique de référence. On est ainsi en présence d'une orientation préférentielle du GeTe rhomboédrique dans le plan (104) lors du refroidissement.

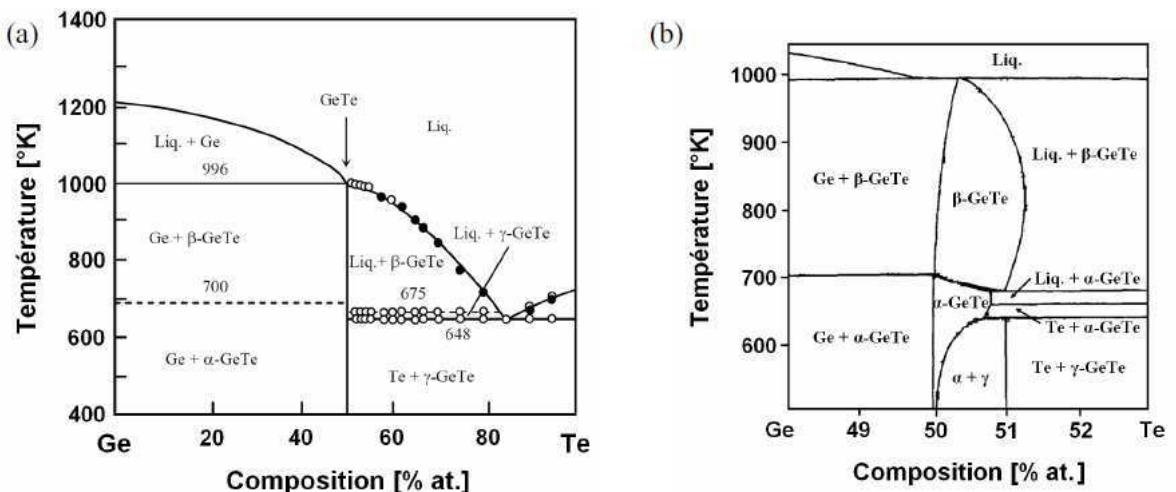


Figure 3.22 : (a) Diagramme de phase du système Ge:Te [Bletskan05]. (b) agrandissement autour du composé stœchiométrique [Schlieper99].

Différentes études ont été menées au Synchrotron afin d'approfondir l'évolution de la phase cristalline du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ au cours de recuits isothermes et isochrones. L'évolution des pics à 30°, 42,3° et 43,5°, correspondant aux plans (012), (104) et (110) du GeTe rhomboédrique et (200), (220) du GeTe cubique, est suivie à l'aide d'un cycle de mesures XRD sur la ligne BM32 de l'ESRF. La diffraction des éléments est observée dans le plan de l'échantillon. L'échantillon est placé sous He dans un four Anton Parr, afin d'effectuer l'étude "in situ". Le faisceau a une énergie de 18 keV (soit $\lambda = 0,68878 \text{ \AA}$) avec une intensité de 1.3×10^{11} coups/s à 200 mA. Les échantillons utilisés sont une couche de 100 nm de matériau à changement de phase sur Si avec 10 nm de « capping » ZnS-SiO_2 afin de les préserver de l'oxydation et de toute autre modification d'état lors du recuit jusqu'à 450°C. Des recuits isochrones jusqu'à 450°C ont été réalisés dans un premier temps, afin de comparer avec une meilleure résolution, aux analyses faites en laboratoire. Dans un second temps, des recuits isothermes ont également été menés à 150, 160 et 170°C.

1.3.2 – Recuits Synchrotron isochrones

L'évolution de la phase cristalline en fonction de la température a été suivie par analyse XRD au Synchrotron. L'échantillon est chauffé par une rampe de 10°C/min, à partir de la température de cristallisation jusqu'à 450°C, avec des paliers de 15 min de mesure tous les 50°C, de même pour la descente (cf. figure 3.23). Pour cette étude, l'agitation thermique est prise en compte. Elle a un effet sur la largeur du pic, mais aucun sur l'intensité du pic.

Le pic [012] du Ge₅₃Te₄₇ est constitué d'un seul pic large dès le début de la cristallisation.

Lorsqu'on s'intéresse aux pics [104] et [110], on a au début de la cristallisation un pic large qui permet de discerner deux pics représentatifs de la phase rhomboédrique et ce jusque 290-300°C (figure 3.23(b)). Il est intéressant de noter qu'à 450°C l'amplitude du pic a diminué et s'est légèrement décalé vers les bas angles d'un centième. Lors de l'augmentation de température de 410°C à 450°C, un changement de structure se produit, l'amplitude du pic diminue. Ainsi, la transition de phase rhomboédrique → cubique se produit lors du chauffage de l'échantillon au dessus de 350°C.

Lors du refroidissement, l'amplitude du pic [012] diminue et son intensité est stable de 400°C à l'ambiante avec un décalage du pic vers les hauts angles de 7 centièmes. La position du pic [012] se déplace vers les angles plus élevés. Ceci est probablement dû à un effet de contraintes dû à la transition cubique → rhomboédrique et aux dilatations anisotropes de cette transformation. Un coefficient d'expansion thermique de $1,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ est extrait dans la direction [012] (figure 3.24). Aucune référence du coefficient d'expansion thermique du GeTe a été observée dans la littérature.

A 300°C, l'amplitude du pic à 18,65° diminue et le changement de phase cubique → rhomboédrique se réalise avec la présence de deux pics distincts [104] et [110] représentatifs de cette phase (figure 3.23(d)). On observe que le pic [104] est le plus intense de la phase rhomboédrique lors de la descente en température. Le comportement était identique lors du refroidissement de l'étude XRD, scan 2theta-omega (cf. figure 3.21), conformément au matériau de référence.

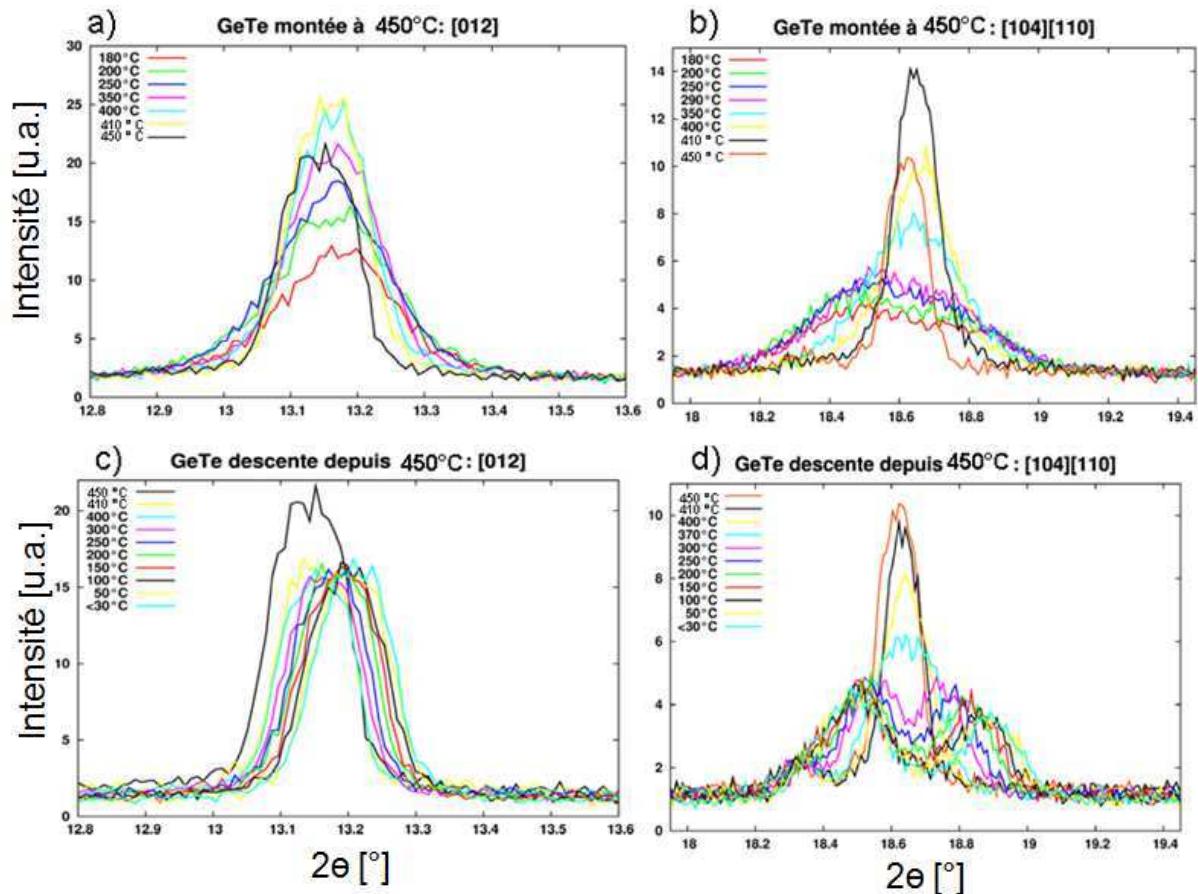


Figure 3.23 : Suivi de l'évolution en température des différents pics du Ge₅₃Te₄₇. (a) Pic [012] lors du recuit isotherme. (b) Pics [104] et [110] lors du recuit isotherme. (c) Pic [012] lors du refroidissement. (d) Pics [104] et [110] lors du refroidissement.

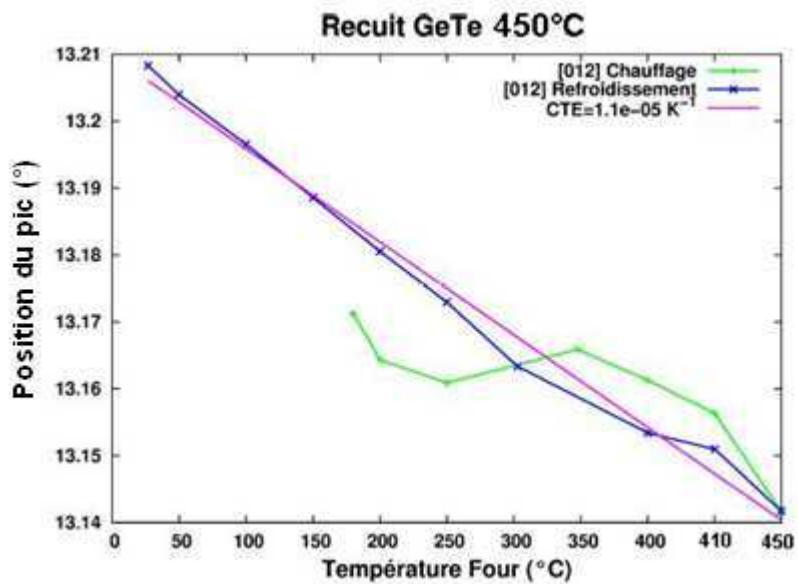


Figure 3.24 : Suivi de l'évolution en température (chauffage et refroidissement) de la position du pic [012] du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$. En rose est représentée la mesure du coefficient de dilatation thermique du GeTe :

$$1,1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

La loi de Debye Scherrer est calculée d'après la largeur intégrale et l'agitation thermique n'a aucune influence sur celle-ci. Ainsi, d'après cette formule appliquée au pic [012] du GeTe (figure 3.25(a)), la taille des cristallites augmente avec une aire de pic stable à partir de 200°C (figure 3.25(b)) durant la montée en température : les cristallites croissent alors que la quantité de matière cristallisée est constante. Donc, lors de cette étude en fonction de la température, les grains croissent et "fusionnent" avec les petits cristallites. Lors du refroidissement, la taille des cristallites est stable (figure 3.25). Pour le pic [012], les cristallites mesurent environ 28 nm. Pour les pics [104] et [110], on observe une diminution de la taille des cristallites lors du refroidissement qui est presque divisée par deux de 450°C à l'ambiante, de 30 nm à 16-17 nm.

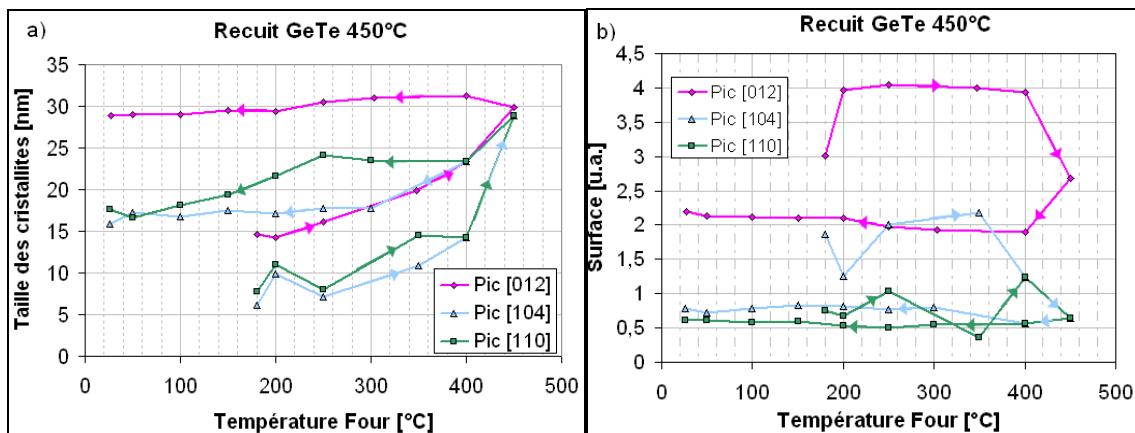


Figure 3.25 : Suivi de l'évolution en température de la phase cristalline de différents pics du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$. (a) Taille des cristallites calculée par la loi de Debye Scherrer sur les 3 différents pics en fonction de la température (chauffage et refroidissement). (b) Evolution de la surface des pics en fonction de la température (chauffage et refroidissement).

Ainsi, lors d'un recuit isochrone à haute température, les tailles des cristallites augmentent avec la température de recuit. Or, la quantité de matière est stable, ce résultat semble ainsi dû à une orientation cristallographique préférentielle. Le recuit isochrone montre ainsi la présence de nombreux cristallites dès le début de la cristallisation et une taille de cristallites qui continue d'augmenter, on est ainsi en présence d'un mécanisme dominé par la nucléation.

Nous allons maintenant comparer ce type de cristallisation aux recuits isothermes à basses températures.

1.3.3 – Recuits Synchrotron isothermes

Des recuits isothermes ont été menés à différentes températures : 150, 160 et 170°C. Lors du recuit isotherme à 150°C, l'apparition de la phase GeTe rhomboédrique après une heure et demie de recuit est constatée. L'intensité des pics augmente avec le temps. Après 9h de recuit, l'échantillon est refroidi. A ce stade, le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ n'est pas encore totalement cristallisé. En effet, les pics de diffraction ne correspondent pas à ceux que l'on obtient lors d'un recuit isochrone à haute température : ils sont environ 25 % moins intenses (respectivement 25%, 62 % et 62% pour [012], [104] et [110]). Après calcul, des tailles de cristallites environ deux fois plus petites sont reportées. L'évolution de la taille des cristallites et de la surface des 3 pics principaux [012], [104] et [110] est reportée sur la figure 3.26. La taille des cristallites est établie suivant la loi de Scherrer (cf. chapitre 2, eq. 2.8), en prenant $k = 1$ car les pics sont ajustés avec une lorentzienne. Ainsi, β est la largeur intégrale, c'est-à-dire le rapport de la surface sur l'intensité du pic (valeurs dans le tableau 3.2).

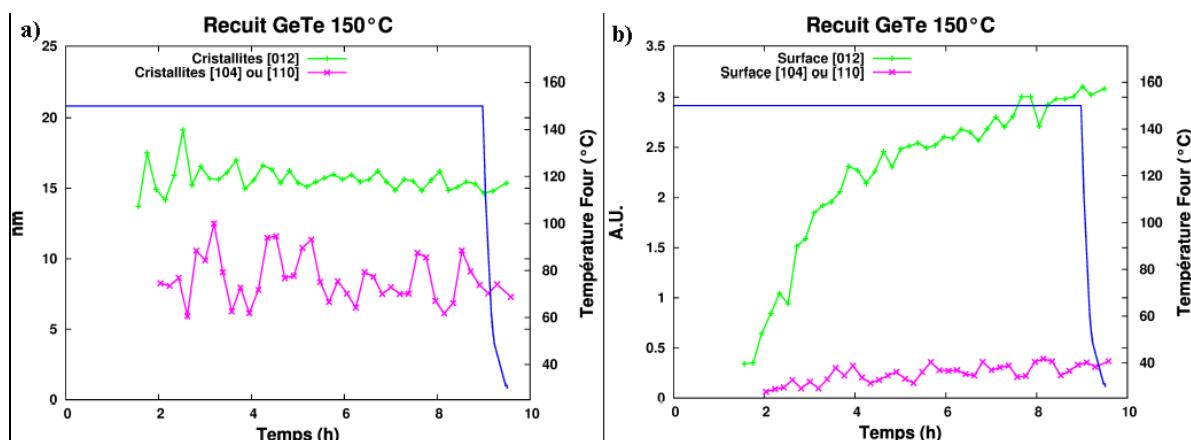


Figure 3.26 : Suivi de l'évolution de la phase cristalline du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ dans le temps à 150°C. En bleu est représenté le profil de température au cours du temps. (a) Taille des cristallites calculée sur les 3 différents pics en fonction du temps. (b) Evolution de l'aire des pics en fonction du temps.

La taille des cristallites dépend du plan de cristallisation considéré. Elle est de $14,9 \pm 0,5$ nm pour le pic [012] et de $7,7 \pm 1,4$ nm pour les pics [104] et [110].

Sur la figure 3.26(a), la croissance des cristallites parvient très rapidement à sa taille limite : les premiers cristallites mesurables après deux heures de recuit ont déjà atteint leur taille limite. Sur la figure 3.26(b), l'aire des pics de cristallisation augmente au cours du temps et n'a pas atteint de valeur limite après 9h de recuit. La largeur à mi-hauteur des pics (FWHM) est elle aussi constante au cours du temps. Et, lors de l'évolution dans le temps, le nombre de cristallites augmente mais leur taille reste identique à celle de départ. Ces observations impliquent que la cristallisation n'est pas terminée après 9h de recuit à $T_c - 30^\circ\text{C}$.

De même, les spectres XRD des recuits isothermes à 160°C et 170°C (cf. tableau 3.2) permettent d'estimer que les tailles de cristallites (calculées par la loi de Scherrer) atteignent leur taille

finale dès la première heure de recuit. Par contre, la cristallisation n'est pas terminée étant donné que la surface des pics continue à augmenter et que la largeur à mi-hauteur des pics reste constante : le nombre de cristallites augmente après 9h de recuit.

	Cristallites (nm)			Surface (u.a.)			Intensité (u.a.)			Largeur Intégrale (u.a.)		
	[012]	[104]	[110]	[012]	[104]	[110]	[012]	[104]	[110]	[012]	[104]	[110]
Recuit 150°C	15,36	7,29	6,57	3,09	0,73	0,59	11,93	1,34	0,97	0,258	0,548	0,608
Recuit 160°C	15,28	6,83	9,06	3,16	1,20	0,52	12,14	2,05	1,18	0,260	0,585	0,441
Recuit 170°C	14,04	7,15	9,10	4,92	1,92	0,74	17,38	3,44	1,68	0,282	0,559	0,439

Tableau 3.2 : Pour chaque température de recuit (150°C, 160°C et 170°C), les tailles de cristallites, surfaces, intensités et largeurs intégrales du GeTe des pics principaux, [012], [104] et [110] sont présentés.

Ainsi, lors d'un recuit isotherme à basse température, la croissance des cristallites du Ge₅₃Te₄₇ est très rapide dès lors que le nucléation apparaît. Or, la nucléation semble avoir lieu tout au long du recuit. On peut donc en déduire que, dans ce cas, le Ge₅₃Te₄₇ est un matériau dominé par la croissance.

1.3.4 Conclusion

Ces études menées en laboratoire et au Synchrotron montre que lors d'un recuit à haute température, une transition GeTe rhomboédrique → GeTe cubique est observée vers 360°C. Et lorsque la température diminue, la transition GeTe cubique → GeTe rhomboédrique est remarquée vers 300°C.

Lors d'un recuit isochrone à haute température, la taille des cristallites augmente, mais la quantité de matière cristallisée est stable. Nous sommes dans ce cas en présence d'un matériau dominé par la nucléation.

Lors d'un recuit isotherme à basse température, la taille des cristallites est atteinte dès le début du recuit et la quantité de matière cristallisée continue d'augmenter. Nous sommes ainsi en présence d'un matériau dominé par la croissance.

1.4 Conclusion

En conclusion, dans cette étude, on voit que le recuit mais aussi l'encapsulation du matériau a une influence sur sa cristallisation. En effet, en présence d'un recuit isotherme, la taille finale des cristallites de GeTe est atteinte dès le début du recuit et le nombre de cristallites augmente au cours du temps. Au contraire, lors d'un recuit isochrone, la quantité de matière cristallisée se forme dès le

début, puis reste stable avec un processus de croissance des grains. Dans ce cas, les petits cristallites disparaissent au profit des plus gros. De plus, une couche protectrice ZnS-SiO₂ permet de promouvoir la nucléation (ralentir la croissance) alors qu'une couche protectrice de SiO₂ promouvoit la croissance des cristallites, du moins empêche la nucléation.

La transition amorphe-cristal par recuit thermique, a été étudiée dans cette partie. Cette étape de recuit est réalisée pour le dispositif, en fin d'élaboration de la cellule du matériau déposé amorphe. Ces études réalisées sur matériau pleine plaque nous permettent ainsi d'obtenir des informations sur la première cristallisation des matériaux.

Il est maintenant nécessaire de nous intéresser à la transition amorphe → cristal pour un matériau ayant déjà subit un cycle amorphe → cristallisé.

2 Etude de la cristallisation du ‘melt-quenched’ ou « fondu-trempé »

L'étude de l'amorphe « fondu trempé » et de sa cristallisation appelé aussi étude de la deuxième cristallisation du matériau a été réalisé par impulsion laser dans la seconde partie. Nous considérons que cet état se rapproche du matériau obtenu sous sa forme amorphe dans les dispositifs cyclés.

Cette étude est menée sur les deux matériaux Ge₅₃Te₄₇ et Ge₁₈Sb₈₂.

2.1 Etude de l'amorphe « fondu-trempé »

La phase amorphe, énergétiquement moins favorable, est obtenue par fusion suivie d'une trempe du matériau. Une phase dite "cinétiquement piégée" résulte de la chute de température en-dessous de la transition vitreuse et de l'interruption du mouvement moléculaire du liquide refroidi. Ce processus peut être séparé en trois étapes :

- 1- un chauffage jusqu'à dépasser la température de fusion,
- 2- les cinétiques de fusion,
- 3- les cinétiques de solidification du matériau fondu.

2.1.1 Température de fusion

La température de fusion T_F du matériau joue un rôle très important au sein même du dispositif PCRAM car elle détermine la puissance nécessaire requise pour pouvoir amorphiser (passer en l'état ‘RESET’) le dispositif.

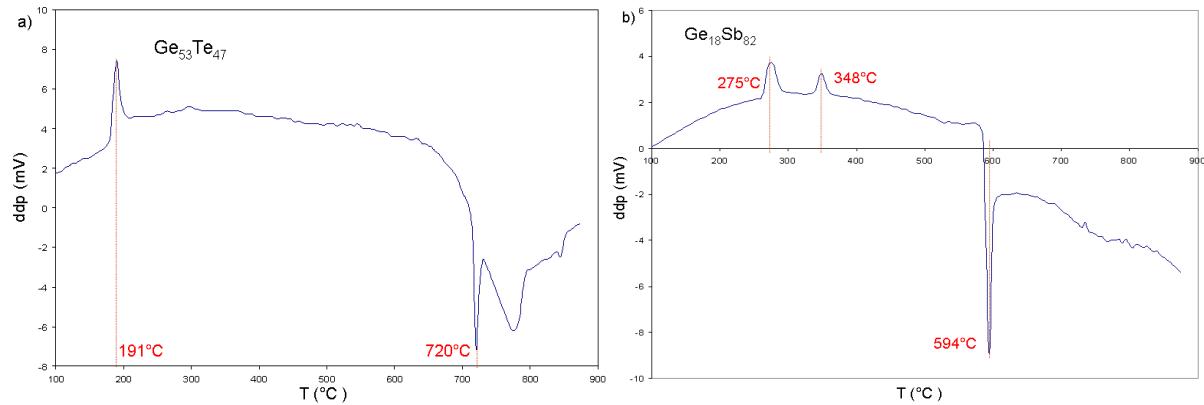


Figure 3.27 : Représentation de la différence de potentiel en mV en fonction de la température (°C) pour (a) Ge₅₃Te₄₇ et (b) Ge₁₈Sb₈₂.

La température de fusion est généralement déterminée par des mesures calorimétriques [Kalb07]. L'analyse thermique différentielle (ATD) mesure le flux de chaleur absorbé ou libéré par l'échantillon en fonction d'une rampe de température fixée à 10°C/min. Deux capsules ont été placées dans la même enceinte, l'une contient l'échantillon à analyser, l'autre est la référence. La différence de potentiels entre les deux capsules est mesurée.

La figure 3.27 représente l'analyse thermique différentielle du Ge₅₃Te₄₇ (a) et du Ge₁₈Sb₈₂ (b). Le Ge₅₃Te₄₇ a une température de fusion de 720°C qui est plus élevée que le Ge₁₈Sb₈₂ ($T_F = 594^\circ\text{C}$). Une température de fusion peu élevée est préférée car une puissance d'amorphisation plus faible est requise. Ge₁₈Sb₈₂ est attractif de ce point de vue.

La plupart des matériaux à changement de phase ont une température de fusion comprise entre 500 et 800°C [Lankhorst02]. Cependant, il existe quelques exceptions, notamment, le Ge-Te composé de 85% de Te a une température de fusion de 375°C [Holmberg79]. La T_F dépend de la composition des films mais aussi de leur épaisseur, notamment lorsque les films sont très fins (inférieurs à 10 nm) [Raoux08_2] ou sous la forme de nanofils [Sun07]. Sun et col. [Sun07], ont ainsi observé une importante réduction de la température de fusion pour des nanofils de GeTe mesurés in situ. Ils se liquéfient à 390°C, ce qui est très faible en comparaison de la température de fusion de 720°C que nous avons mesuré pour un film de 100 nm d'épaisseur (cf. figure 3.27). L'obtention de matériaux intégrés avec une faible T_F , afin de tendre vers un courant I_{RESET} faible, est donc facilitée par l'intégration dans des structures de faibles dimensions

La température de fusion relativement faible permet de diminuer la puissance d'amorphisation, mais l'impact de la T_F est-il similaire sur le temps d'amorphisation ?

2.1.2 Vitesse d'amorphisation

La vitesse d'amorphisation est un paramètre important des mémoires à changement de phase car elle conditionne le temps nécessaire à l'écriture des données. Il est généralement de l'ordre de la centaine de ps, voire la dizaine de ns suivant les matériaux [Wang08] [Wiggins04].

Afin de déterminer cette vitesse au testeur statique, un matériau de structure « IPIM » (définie dans le chapitre 2) est cristallisé par recuit thermique. Une cartographie d'amorphisation est alors réalisée en variant la puissance et le temps d'amorphisation. Le contraste est défini par le rapport de la réflectivité finale sur la réflectivité initiale. Cette cartographie représentée en figure 3.28 permet par la suite de déterminer les paramètres (puissance et temps d'impulsion d'amorphisation) afin d'obtenir le meilleur contraste à un temps d'amorphisation le plus court possible. L'amorphisation laser du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est comparée à celle de l'échantillon référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Nous constatons que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ s'amorphise plus facilement que le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, à des puissances et temps plus faibles. Pour une impulsion de 70 mW et 300 ns, le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ a un contraste de 0,7-0,75, alors que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ a un contraste plus important, autour de 0,65-0,7. Pour avoir le même contraste (autour de 0,70-0,75), il faut par exemple se placer à 70 mW-160 ns pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et à 50 mW et 120 ns pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ s'amorphise ainsi plus rapidement que le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ pour un même contraste.

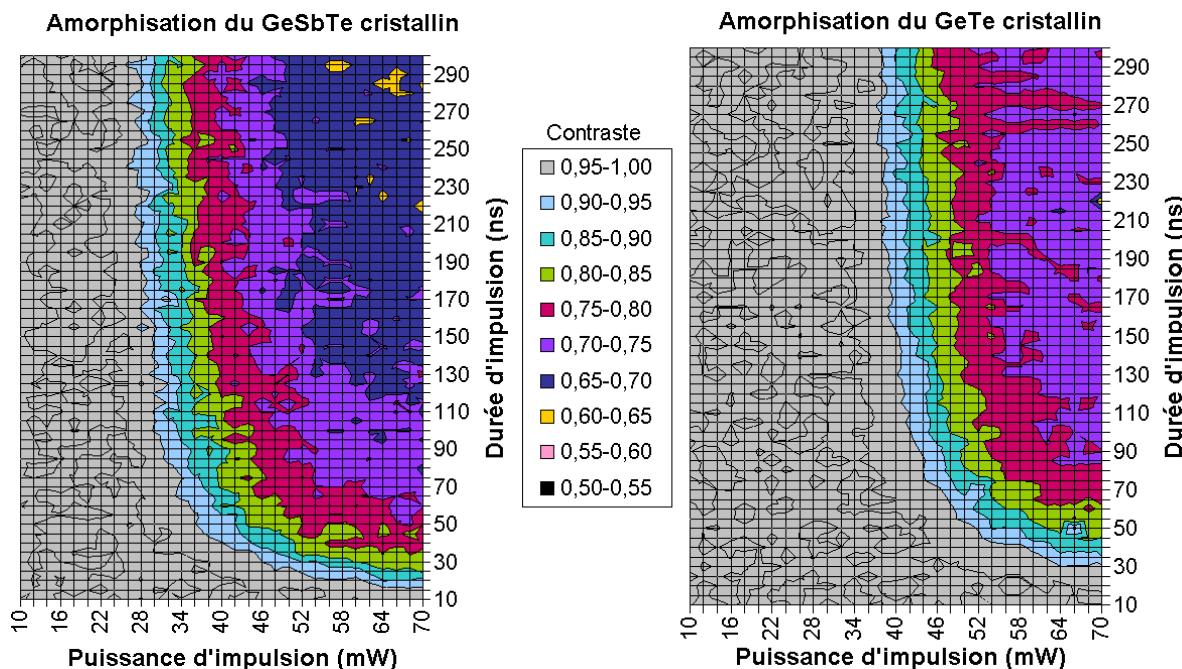


Figure 3.28 : Représentation de l'amorphisation laser du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

Concernant le GeSb, nous constatons que le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ ne s'amorphise pas dans la gamme de puissance et temps de notre testeur statique. La gamme de sensibilité de l'appareil est au-dessus de 10 ns et le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ a une vitesse d'amorphisation non détectée. Au regard de la littérature, Solis et col.

ont étudié ce matériau depuis vingt ans. Ils ont montré que la cristallisation est possible pour des impulsions inférieures à 800 fs [Solis96] et lorsque les paramètres optimaux (puissance et durée d'impulsion) sont déterminés, l'amorphisation prend autant de temps que la cristallisation, c'est-à-dire 400 ps [Siegel99]. Durant leur travaux, ils ont aussi noté qu'il était possible d'amorphiser un film Ge_xSb_{1-x} enrichi en Sb uniquement sous impulsion laser femtoseconde ou picoseconde [Solis03]. De plus, ils ont constaté que lors d'impulsions de 20 ps pour une longueur d'onde inférieure à 550 nm (cas du laser du testeur statique qui a une longueur d'onde de 405 nm) ou supérieure à 750 nm, le temps total de la transformation cristal → amorphe du Ge₇Sb₉₃ est de l'ordre de 24 ns [Wiggins05]. Dans notre cas, le matériau Ge₁₈Sb₈₂ étudié a une composition légèrement au-dessus de l'eutectique mais compris dans la fenêtre du Ge_xSb_{1-x} riche en Sb.

Pour la composition Ge₁₈Sb₈₂ analysée dans ce manuscrit, il n'est pas possible d'amorphiser le matériau avec un laser d'impulsion minimale de 10 ns, étant donné que cette transformation n'est pas visible par l'équipement, trop rapide au regard des travaux de Solis et col.

2.1.3 Etude en MET des points amorphes

Un réseau de points amorphes « fondu trempé » réalisés au testeur statique a été observé par MET afin d'évaluer si l'observation de points de quelques centaines de nanomètres de diamètre était possible.

L'étude de l'amorphe « fondu trempé » a été réalisée par MET pour l'échantillon de Ge₅₃Te₄₇ uniquement. Après recuit de l'amorphe « tel que déposé » à 400°C sous vide au réflectomètre, une matrice de points amorphes de puissance et temps fixes (70 mW et 160 ns) a été réalisée au testeur statique. Les points sont espacés de centre à centre par 1,5 µm en x et en y pour qu'ils ne se chevauchent pas. La vitesse de déplacement utilisée en x est de 0,8 mm/s et en y de 0,05 mm/s. Les puissances et temps d'amorphisation sont optimisés afin d'obtenir un réseau de points amorphes dans le matériau cristallin. Le domaine de points est bien visible à l'œil nu.

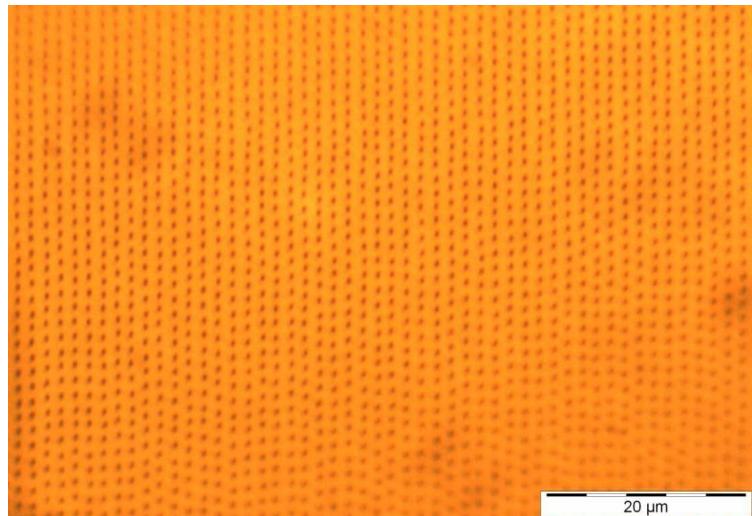


Figure 3.29 : Matrice de points amorphes « fondu trempé » pour des impulsions de 70 mW et 160 ns sur matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ cristallin observée au microscope optique.

Cette matrice de points de 6 mm x 6 mm préalablement observée au microscope optique (figure 3.29) a été préparée pour l'observation en MET suivant la procédure standard (descriptif au chapitre 2).

La matrice de points amorphes « fondu trempé » a été observée en champ clair en vue plane (figure 3.30). Le réseau composé de points d'environ 350 nm de diamètre et espacés de 1,5 μm environ en x et en y est repéré sur la figure 3.30 par des cercles. Une taille moyenne de points amorphes de 365 nm de diamètre avec une distribution statistique de 28 nm est observée. Ces points sont entourés par le matériau cristallin, composé de petits cristallites d'environ 50 nm.

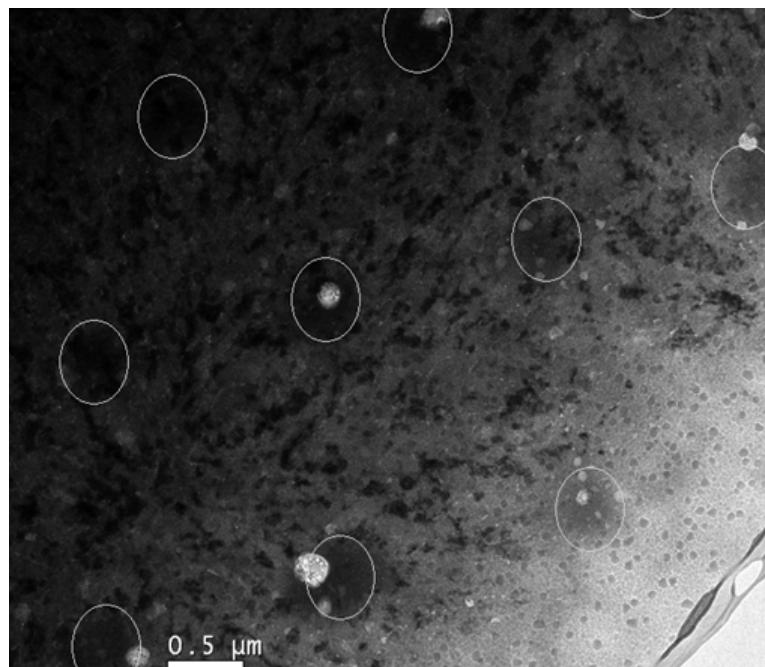


Figure 3.30 : Image MET en champ clair d'une matrice de points amorphes « fondu trempé » pour des impulsions de 70 mW et 160 ns réalisée sur matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ cristallin.

Un point amorphe « fondu trempé » a été observé en MEHR (figure 3.31). Le point amorphe est délimité par le cercle représenté sur la figure 3.31(a). La figure 3.31(b) représente le bord du point amorphe « fondu trempé ». La présence de quelques zones cristallines est notée en bord du point amorphe.

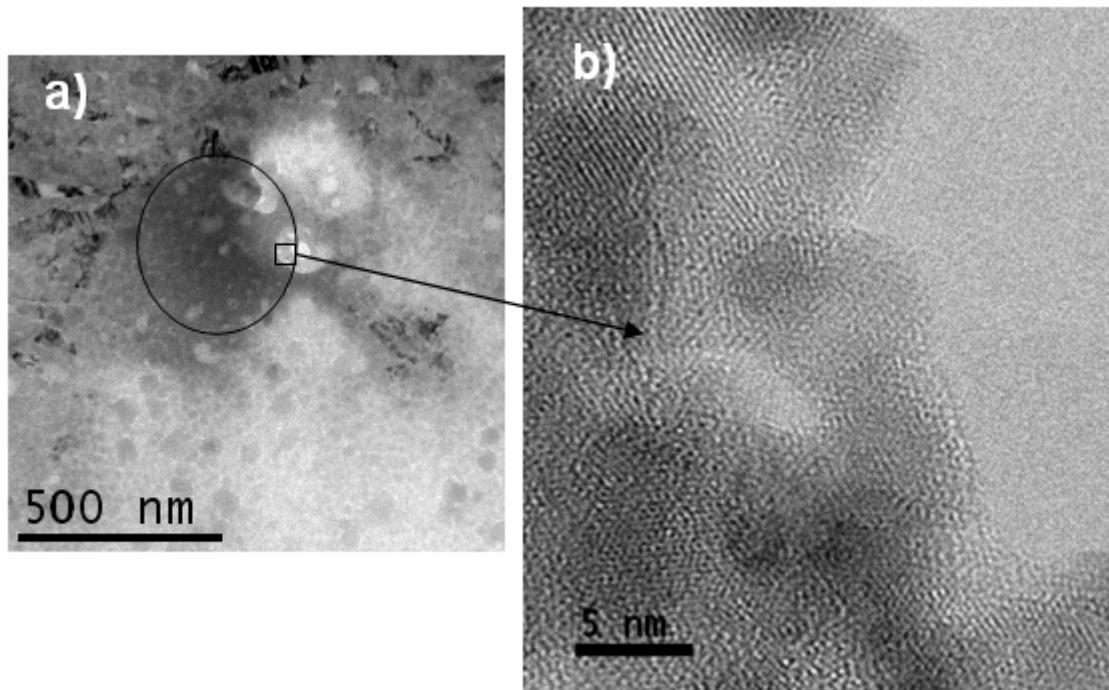


Figure 3.31 : (a) Image MET en champ clair d'un point amorphe « fondu trempé » entouré du matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ cristallin. (b) Image MEHR du bord du point.

Nous allons maintenant étudier le mécanisme de cristallisation d'un point amorphe « fondu trempé » afin de comprendre la transition amorphe-cristal au cours des cycles successifs.

2.2 Cristallisation de l'amorphe « fondu-trempé »

2.2.1 Introduction

Alors que la forme cristalline du matériau est plus favorable thermodynamiquement, sa cinétique de formation est beaucoup plus lente que la formation de l'état amorphe généralement d'un ordre de magnitude [Welnic06]. Cette étape de cristallisation est constituée de 3 étapes successives :

- le seuil de commutation entre l'amorphe 'OFF' et l'amorphe 'ON',

- le chauffage à température élevée (mais en-dessous de la température de fusion),
- la nucléation et de la croissance des cristallites.

Tous ces processus prennent place uniquement si le matériau initial est dans une configuration favorable.

Lors de la recristallisation, les deux processus les plus importants sont la nucléation et la croissance, et ce sont aussi les plus lents et ils déterminent donc le temps de cristallisation.

Dans un matériau venant d'être déposé, l'étape de nucléation se déroule avant la croissance étant donné que l'amorphe n'est pas entouré de matériau cristallin. Lorsqu'il y a absence d'interface amorphe-cristal dans un matériau "après dépôt" dominé par la croissance, l'étape de nucléation est extrêmement lente en comparaison de la croissance qui elle est qualifiée de "rapide". En effet, la cristallisation de tout le matériau (plusieurs μm^2 de surface) peut provenir de la création d'un unique nanométrique nucléus critique [Ziegler06]. Au contraire, un matériau dominé par la nucléation aura tendance à nucléer plus facilement, ainsi le matériau cristallisé proviendra au final de la croissance de nombreux nucléis critiques [Coombs95]. Nous rappelons ici que nous avons montré précédemment que le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ venant d'être déposé avait une cristallisation dominée par la croissance pour un recuit à basse température (inférieure à T_c) et une cristallisation dominée par la nucléation à haute température.

Dans un matériau « fondu trempé », qu'il soit dominé par la nucléation ou par la croissance, il n'y a qu'une petite partie du matériau qui est dans l'état amorphe donc la croissance du cristal dépend de la vitesse de croissance à haute température. Il n'y aura qu'une différence entre les deux types de matériaux :

- la cristallisation d'un matériau dominé par la nucléation s'effectuera autant par l'apparition de nucléis au centre du point amorphisé que par la croissance à partir de l'interface.
- pour un matériau dominé par la croissance, seule la propagation de la cristallisation à partir de l'interface amorphe-cristal interviendra.

En tenant compte de ces remarques, nous allons étudier l'amorphe « fondu trempé » qui correspond au matériau cyclé une fois. Les études qui suivent vont permettre d'étudier les propriétés en termes de matériaux de l'amorphe « fondu trempé » et le mécanisme de cristallisation du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ par recuit thermique, ou par recuit laser.

2.2.2 Etude par recuit thermique

La matrice de points (présentée en 2.1.3 en figure 3.30) est formée de points espacés de 1,5 μm en x et en y pour éviter le chevauchement entre les zones amorphes et donc la recristallisation indésirable d'une partie des points. Cela permet aussi de mieux maîtriser les frontières de chaque point. Cependant, le fait que les points amorphes soient entourés de matériau cristallin ne facilite pas

les mesures. Les études de réflectivité, de résistivité ou encore les études XRD et par XPS n'ont pas permis de discriminer les propriétés du point amorphe « fondu trempé » recristallisé des caractéristiques de la matrice cristallisée qui entoure les points étudiés.

Une des techniques résolue localement qui nous permet de suivre la recristallisation d'un point amorphe en temps réel est la MET in situ. Nous présentons ici une étude qui n'a pas de précédent dans la littérature [Bastard11]. Après préparation de l'échantillon en lame mince sur la matrice de points, la cristallisation des différents points amorphes a été suivie pour différentes températures de recuit in situ : 120°C, 140°C et 155°C. La cristallisation d'un point amorphe « fondu trempé » de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ durant l'observation MET « in situ » est présentée sur la séquence d'images de la figure 3.32.

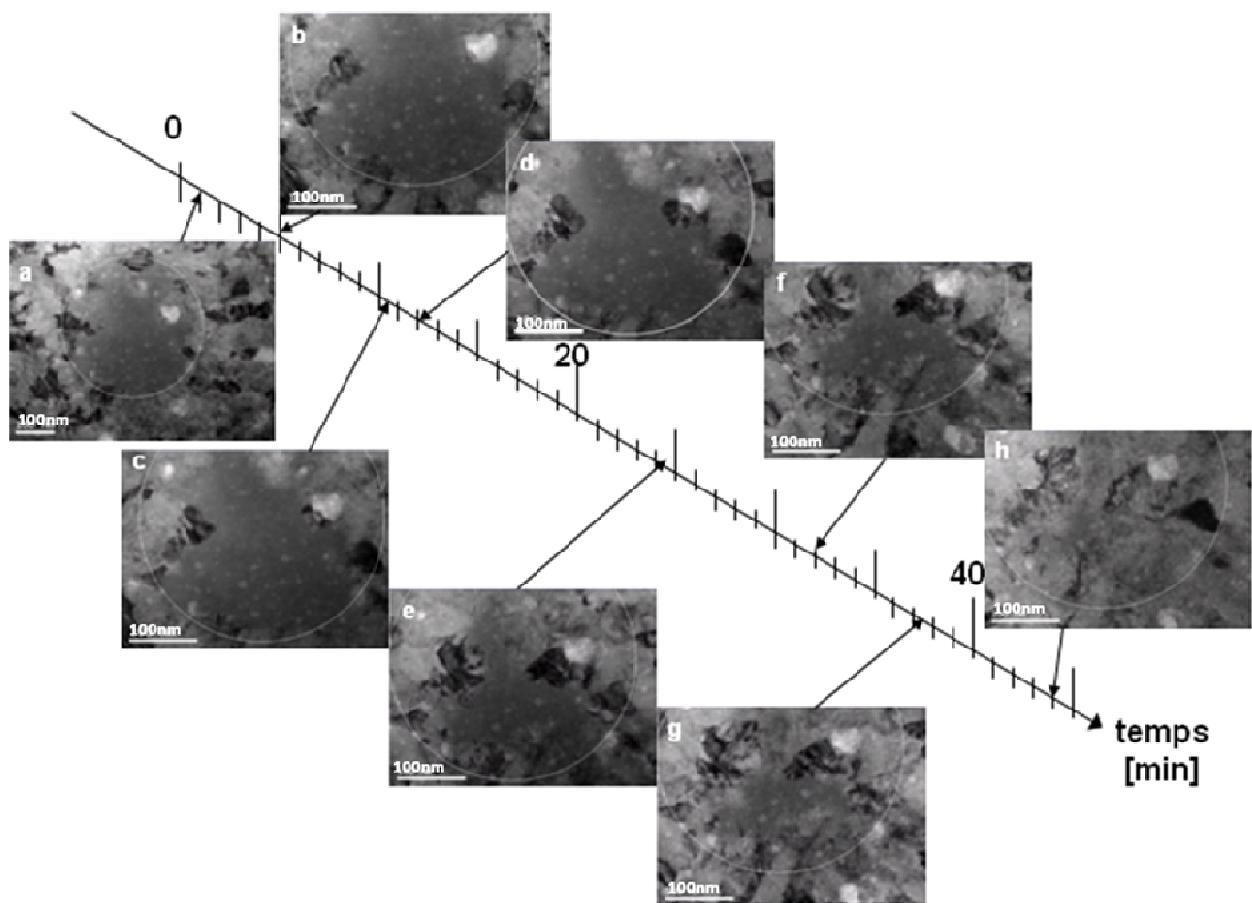


Figure 3.32 : Séquence d'images MET en champ clair montrant la cristallisation in situ d'un point amorphe « fondu trempé » (entouré par un cercle blanc) de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ à 155°C en fonction du temps.

A l'instant t_0 (figure 3.32(a)), le point amorphe « fondu trempé » est entouré du matériau cristallin. La taille moyenne des points observés est de 365 nm avec un écart type de 28 nm (cf. fig. 3.30). La taille initiale du point amorphe est indiquée par un cercle blanc dans la figure 3.32.

Durant le recuit isotherme, la croissance inégale de quelques grains à partir de l'interface amorphe/cristal est constatée. De plus, l'absence de formation de nucléis au centre du point est observée. Au terme du processus de cristallisation, le point peut difficilement se différencier du matériau cristallin. A partir de ces observations et dans les conditions de recuit thermique et de préparation d'échantillon définies dans l'étude, nous pouvons conclure que le mécanisme de cristallisation du Ge₅₃Te₄₇ est dominé par la croissance.

Dans la partie 1.3, il a été souligné que le mécanisme de cristallisation du Ge₅₃Te₄₇ dépendait du recuit. Dans la littérature il est montré l'influence de la composition du matériau sur le processus de cristallisation [Libera93] [Coombs95]. Dans la lame mince de la préparation MET, le matériau fait 10-20 nm d'épaisseur sur les bords fins du trou, alors qu'un empilement « IPIM », défini pour le testeur statique par exemple, est beaucoup plus épais (empilement supérieur à 1 μm) et ses interfaces affectent le mécanisme de cristallisation. Ainsi pour l'étude définie du matériau Ge₅₃Te₄₇ de fine épaisseur (10-20 nm) cristallisé par recuit thermique à basse température, le suivi vidéo par MET in situ montre une cristallisation dominée par la croissance à partir de l'interface amorphe/cristal. Le même mode de cristallisation par croissance avait été observé pour la cristallisation de l'amorphe « tel que déposé » lors d'un recuit isotherme à basse température (cf. 1.3.2 de ce chapitre).

Très récemment, Gawelda et col. [Gawelda11] ont étudié les transformations amorphe et cristalline du GeTe sous impulsion femtoseconde et nanoseconde. Sous des conditions différentes de nos travaux, une couche de 15-20 nm de Ge₄₆Te₅₄ polycristalline déposée par MOCVD à 300°C sur Si cristallise par croissance aux premières impulsions nanosecondes. La cristallisation d'une zone amorphisée par impulsion laser a été suivie par microscopie optique « in situ ». Ainsi après une dizaine d'impulsions nanosecondes, ils remarquent que la cristallisation du point étudié d'environ 50 μm de diamètre, est de plus en plus dominée par la nucléation. Ce comportement n'a pas été détaillé, mais c'est la première fois qu'un processus de nucléation se déroulant après la phase de croissance est reporté dans la littérature. Le dépôt par MOCVD peut entraîner la formation dans la couche mince de résidus de décomposition des précurseurs qui peuvent initier la nucléation.

Les différents recuits isothermes réalisés nous permettent de déterminer la vitesse de croissance u des grains en mesurant la taille moyenne des cristallites pour chaque température, avant d'atteindre leurs cristallites voisins.

Plusieurs vitesses de croissance de grains ont pu être mesurées à savoir $4 \pm 3 \text{ pm/s}$, $32 \pm 15 \text{ pm/s}$ et $132 \pm 40 \text{ pm/s}$ pour des températures de recuit de 120°C, 140°C et 155°C respectivement. Les barres d'erreur importantes traduisent la difficulté à mesurer les tailles de grains. Wuttig et col. [Wuttig07] ont étudié les vitesses de cristallisation des matériaux amorphes « sorti machine ». Ils ont suivi le nombre et la taille des cristallites durant le processus de cristallisation par la technique de microscopie à force atomique (AFM). Ils ont reporté des vitesses de croissance de 7 pm/s à 60 nm/s

pour des matériaux du type AgInSb_2Te , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$. Ces vitesses de croissance sont du même ordre de grandeur que les vitesses mesurées lors de nos travaux.

A partir de nos valeurs, nous pouvons tracer la vitesse de croissance des grains à partir de la loi d'Arrhénius suivante [Kalb04]: $\ln(u) = -\frac{E_u}{k_B T} + C$ (eq. 3.2)

avec E_u l'énergie d'activation pour la croissance, k_B la constante de Boltzmann et C une constante. Les données sont reportées dans la figure 3.33. A partir de la pente, une énergie d'activation pour la croissance de $1,45\text{eV} \pm 0,38\text{eV}$ est obtenue. Cependant, un degré d'incertitude de $\pm 5^\circ\text{C}$ sur la température peut raisonnablement être considéré par rapport à la sonde de température. De plus, le faisceau d'électrons affecte le mécanisme de cristallisation par chauffage local [Kooi04]. Ainsi, la température au niveau du point amorphe peut être supérieure à celle mesurée d'environ 10°C . La valeur de l'énergie d'activation est donc une sous-estimation de la valeur réelle.

Jusqu'à présent, une seule énergie d'activation pour la croissance du GeTe de composition (48:52) est reportée dans la littérature [Lu95]. Les travaux concernent le processus de cristallisation des matériaux amorphes « sortis machine » et une valeur de $E_u = 1,77 \pm 0,14 \text{ eV}$ a été mesurée. Cette valeur est relativement proche de notre mesure, en prenant en compte les barres d'erreur. Ainsi, on peut dire que le premier amorphe est équivalent au deuxième amorphe.

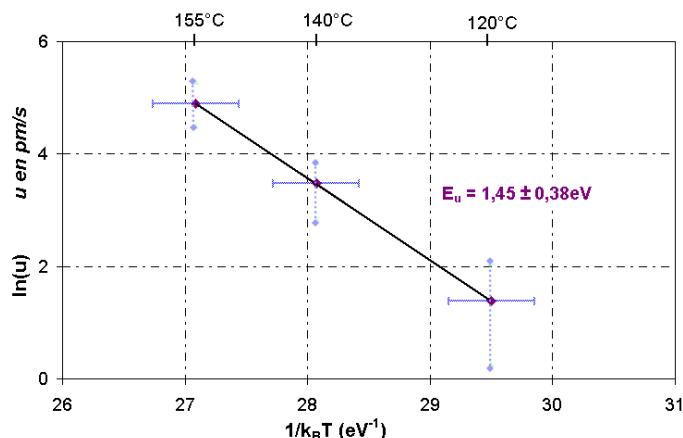


Figure 3.33 : Energie d'activation de la croissance du GeTe extraite de la loi d'Arrhénius (définie dans l'équation 3.2) en violet. Les barres d'erreurs sont définies en bleu.

En conclusion, cette étude réalisée pour la première fois en MET in situ [Bastard11] permet une compréhension plus approfondie du mécanisme de cristallisation du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ par recuit thermique. Qu'en est-il du recuit laser du matériau « fondu trempé », a-t-on un mécanisme de cristallisation semblable ?

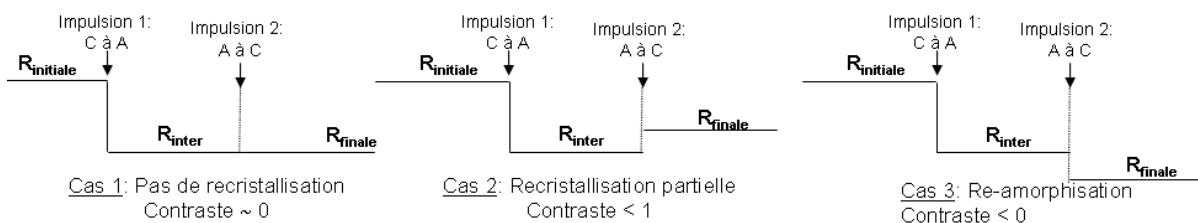
2.2.3 Etude par recuit laser

La recristallisation par recuit laser a été menée au testeur statique (cf. chapitre 2, 2.2). Une première impulsion est appliquée sur le matériau cristallin pour former le point amorphe « fondu trempé », et une seconde impulsion laser pour recristalliser le point. Les paramètres d'amorphisation (puissance et durée d'impulsion) choisis sont fixés par rapport aux cartographies d'amorphisation du Ge₂Sb₂Te₅ et Ge₅₃Te₄₇ dans la partie 2.1.2 afin d'avoir le même contraste optique entre les deux matériaux, ici C_A (contraste d'amorphisation) = R_f/R_i = 0,73-0,74.

La seconde impulsion laser de recristallisation varie en puissance et en temps. Le contraste de recristallisation est défini comme suit :

$$C_R = \frac{R_{finale} - R_{intermédiaire}}{R_{initiale} - R_{intermédiaire}} \quad (\text{cf. chapitre 2, eq. 2.7})$$

Le matériau peut être sous différents états en fonction de la puissance et durée de l'impulsion laser comme représenté sur la figure 3.34 :



Dans le premier cas, la réflectivité finale est identique à la réflectivité intermédiaire, l'impulsion a une énergie suffisamment faible pour ne pas induire la cristallisation. Dans le second cas, la réflectivité finale est supérieure à la réflectivité intermédiaire, ainsi l'impulsion a une énergie suffisante pour échauffer la zone amorphe au-dessus de la T_c et la recristalliser partiellement (la recristallisation est totale lorsqu'elle est égale à 1). Enfin dans le troisième cas, la réflectivité finale est inférieure à la réflectivité intermédiaire, donc l'impulsion a une énergie trop élevée qui échauffe la zone amorphe au-dessus de la température de fusion, il y a dans ce cas ré-amorphisation.

Les figures 3.35 et 3.36 montrent la recristallisation laser de l'amorphe « fondu trempé » pour le Ge₂Sb₂Te₅ et le Ge₅₃Te₄₇ respectivement. Les deux cartographies ont des conditions d'amorphisation différentes mais possèdent le même contraste C_A.

Le Ge₂Sb₂Te₅ recristallise à de faibles puissances et faibles temps et plus facilement que le Ge₅₃Te₄₇. Cependant, le Ge₅₃Te₄₇ recristallise jusqu'à 70% alors que le Ge₂Sb₂Te₅ recristallise jusqu'à

50% seulement de son état initial. Autrement dit, le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallise plus rapidement que le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ à faibles temps et puissances mais ce dernier recristallise avec un meilleur contraste amorphhe-cristallin à des temps plus longs et des puissances plus importantes. Les puissances optimales sont de 20 mW pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et 34 mW pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$.

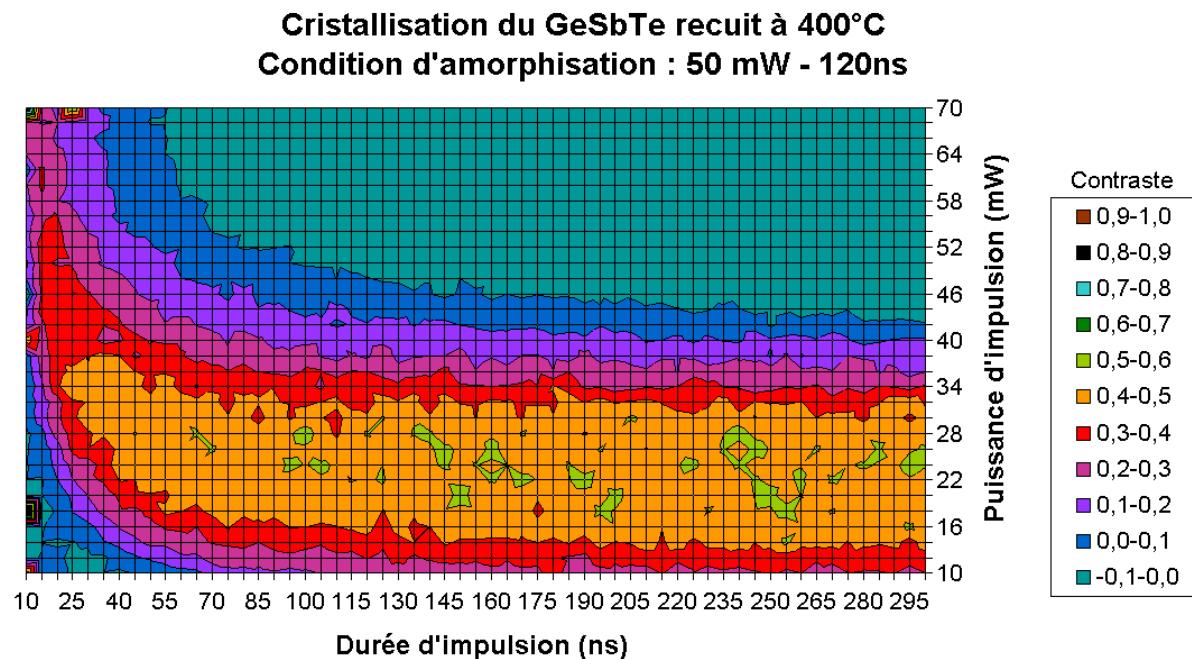


Figure 3.35 : Recristallisation laser du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

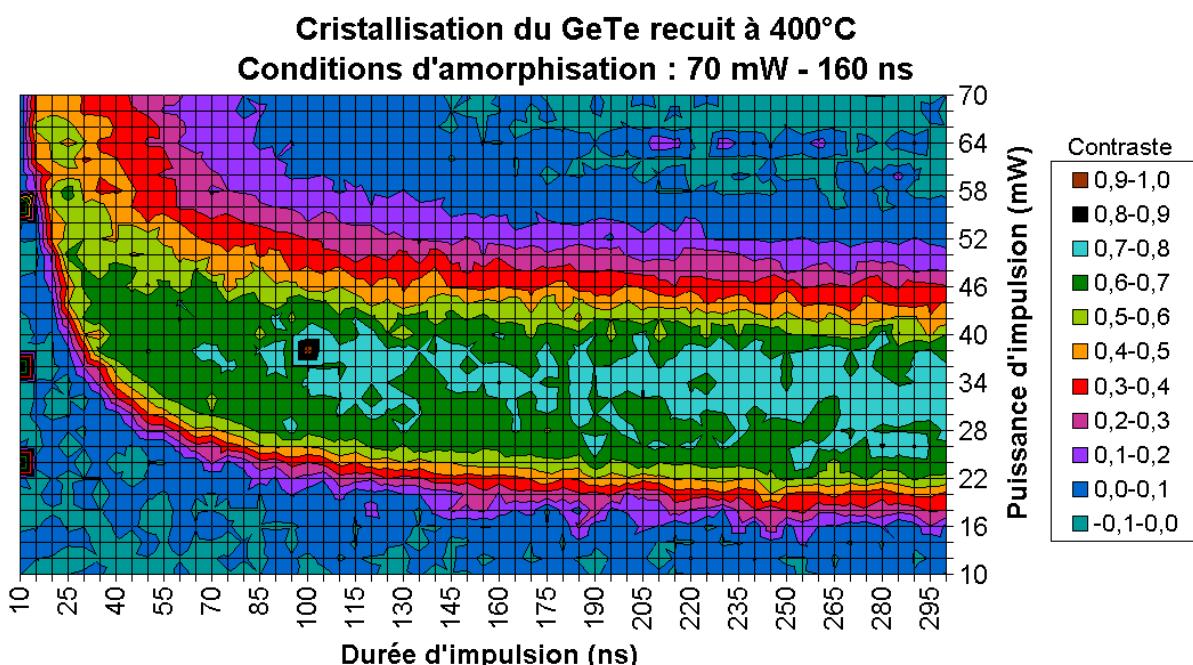


Figure 3.36 : Recristallisation laser du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

Les caractérisations au testeur statique permettent aussi de déterminer le mécanisme de cristallisation du matériau [Zhou00]. La méthode est simple : pour différentes puissances d'amorphisation et une durée d'impulsion fixe, des points laser amorphes « fondu trempé » de différentes tailles sont obtenus. Ensuite, ces points sont recristallisés en variant la puissance et le temps d'impulsion. Le mécanisme de cristallisation est dominé par la nucléation si les points recristallisent en même temps. Par contre, si les points recristallisent à des temps différents, le mécanisme de cristallisation est dominé par la croissance. Ainsi, sur la figure 3.37, la fraction cristalline au cours du temps pour différentes tailles de points amorphes (variation des puissances d'amorphisation) de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est observée. La puissance de recristallisation est déterminée en prenant la puissance crête où le contraste est maximum sur les cartographies de recristallisation de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ (cf. figures 3.35 et 3.36).

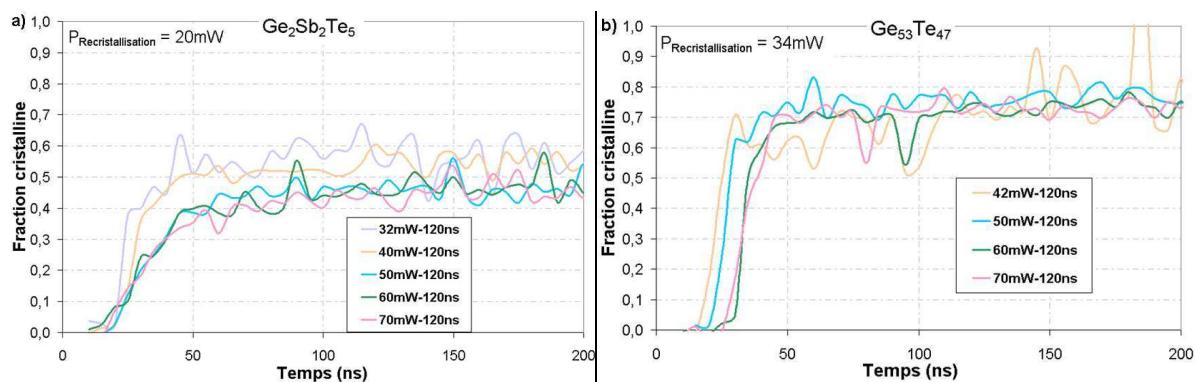


Figure 3.37 : Fraction cristalline en fonction du temps pour différentes tailles de points laser amorphes « fondu trempé » pour (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et (b) $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$.

Nous remarquons tout d'abord que la fraction cristalline est plus faible pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ que pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, avec une cristallisation beaucoup plus rapide/franche pour ce dernier.

Au regard de la figure 3.37(a), la cristallisation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ commence au même temps pour chaque point amorphe « fondu trempé », cela signifie que la cristallisation ne dépend pas de la taille des points amorphes. Le mécanisme de cristallisation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est donc dominé par la nucléation. Le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ montre une cristallisation qui commence à des temps différents pour chaque taille de points laser amorphes (figure 3.37(b)). Ceci signifie que le mécanisme de cristallisation est dominé par la croissance.

Pour conclure, la cristallisation de l'amorphe « fondu trempé » du matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ a été étudiée et comparée au $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. L'étude par recuit laser montre un mécanisme de cristallisation dominé par la croissance pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ comme ce qu'il a été observé pour un recuit thermique. L'étude par recuit laser montre une recristallisation moins rapide que celle du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Cependant, il

Chapitre 3 Cristallisation $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ vs. $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$

est à remarquer que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ présente la plupart du temps une recristallisation partielle contrairement au $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ qui présente une cristallisation quasi-totale. La recristallisation par recuit laser a montré un mécanisme de cristallisation de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ « fondu trempé » dominé par la nucléation.

2.3 Conclusion

Le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ amorphe « tel que déposé » ou « fondu trempé » est un matériau dominé par la croissance, lors d'un recuit à basse température. Ce matériau a les mêmes paramètres d'énergie d'activation entre l'amorphe « tel que déposé » et le « fondu trempé », les amorphes sont ainsi identiques. Le matériau de référence, le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, amorphe « fondu trempé » est dominé par la nucléation.

La cristallisation de ces deux matériaux amorphes « tel que déposé » et amorphes « fondu trempé » a été étudiée en détail, il est maintenant important d'analyser les performances de ces matériaux intégrés dans des dispositifs mémoires.

3 Performances électriques

La vitesse de cristallisation est un paramètre critique des mémoires à changement de phase étant donné qu'elle fixe la limite du taux de transfert des données. Le matériau est choisi avec un temps de cristallisation nécessairement plus lent que le temps d'amorphisation afin de pouvoir passer par la phase amorphe, c'est pourquoi ce paramètre est important [Suh07]. Dans les dispositifs, la vitesse d'opération est déterminée par trois étapes : la lecture, l'opération de RESET (l'amorphisation pour atteindre une résistance élevée) et l'opération de SET (la cristallisation pour atteindre une résistance faible). L'opération de lecture est déterminée par la vitesse avec laquelle les deux états de résistance (amorphe/cristallin) peuvent être différenciés avec fiabilité et ceci dépend de la fiabilité des circuits. En général, l'opération de lecture d'une mémoire à changement de phase se réalise en 10 ns [Kang06]. Quant aux opérations de SET et RESET, elles induisent des transformations physiques brutales entre deux états différents et sont donc propres à chaque matériau.

Les matériaux $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ intégrées en cellule PCRAM type PME1 dont le procédé de fabrication est décrit dans le chapitre 2 ont été évalués électriquement et comparés au matériau intégré $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

3.1. Caractéristiques de la cellule

3.1.1 I-V en états SET et RESET

Après dépôt, le matériau PCRAM est amorphe, appelé amorphe « tel que déposé ». Or, pour les études électriques, la cellule PCRAM doit se trouver sous sa forme cristalline, c'est-à-dire électriquement conductrice. Ainsi la dernière étape de fabrication de la cellule simplifiée est un recuit thermique nécessaire à la cristallisation du matériau initialement amorphe. Généralement, le recuit se fait à 250°C durant une heure. Ainsi le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est cristallisé à la fin de la fabrication du lot. Par contre le recuit thermique ne suffit pas au $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ qui commence à cristalliser vers 250°C. Suivant les matériaux, ce recuit n'est pas suffisant, mais augmenter la température du recuit détériorerait la cellule, c'est le cas de $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$. Il est donc essentiel d'effectuer un recuit par impulsion électrique permettant la cristallisation de la cellule avant de caractériser le matériau électriquement. Ce recuit consiste à appliquer sur la cellule une impulsion de tension basse autour de 4V sur un temps assez long, ces paramètres variant en fonction du matériau. Pour les cellules à base de $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$, une impulsion de 4V durant 2 μs a permis de cristalliser le matériau. Cependant, les dispositifs $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ n'ont pas pu être amorphisés même avec une impulsion minimale de 10 ns, ce qui est la limite des équipements de tests paramétriques utilisés. Nous avons vu lors des tests sur pleine plaque au testeur statique que la vitesse d'amorphisation était très élevée et que des impulsions de l'ordre de la centaine de picosecondes sont nécessaires.

La caractéristique I-V du matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ comparée à celle du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est présentée en figure 3.38. La figure 3.38(a), représente le comportement électrique de la cellule dans son état cristallin (SET). Le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ présente dans sa phase cristalline un régime conducteur à partir des très faibles tensions dû à une résistance à l'état SET très faible. À l'inverse, le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ a un comportement non ohmique : pour de faibles tensions, le matériau est faiblement conducteur et pour des tensions supérieures à 0,7V, le matériau a une conduction beaucoup plus élevée. Les matériaux $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ se comportent comme des matériaux semi-conducteurs sous leur forme cristalline. La tension de seuil V_{TH} pour l'état SET est plus élevée pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (0,7V) que pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ (autour de 0V). Une valeur élevée de V_{TH} est intéressante afin d'avoir un faible courant de programmation I_C , étant donnée que la puissance dissipée P_C dans le matériau à changement de phase augmente avec V_{TH} ($P_C = V_{TH} \cdot I_C$). Ainsi, $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est moins performant que $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ concernant la puissance dissipée.

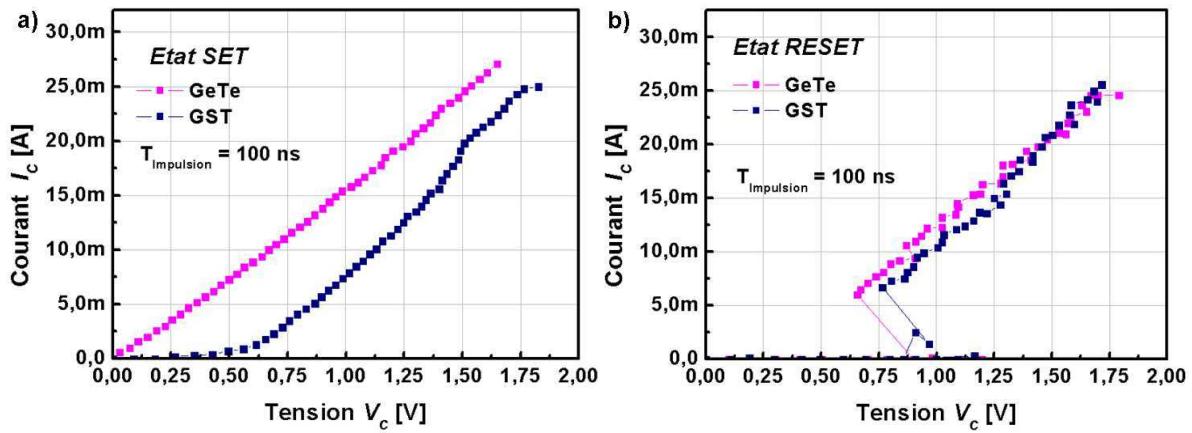


Figure 3.38 : Caractéristiques I-V du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ intégrés en cellule PME1 programmés dans leur état SET (a) et programmés dans leur état RESET (b).

Pour amorphiser le matériau, la cellule est ensuite programmée dans son état RESET. Une impulsion de courant d'intensité 6 mA pendant 25 ns, pour une tension de 6 V à travers une résistance de charge de 100Ω est appliquée. Les caractéristiques I-V des matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ sont similaires (figure 3.38(b)). Pour de faibles tensions, les matériaux se comportent comme un isolant avec une résistivité élevée. Cet état est appelé ‘amorphe OFF’. A partir d'une tension de seuil V_{TH} , le comportement électrique des matériaux à changement de phase commute de façon franche vers un état de résistivité plus faible. 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, d'après les travaux de D. Ielmini et col. [Ielmini05]. Cet état est appelé ‘amorphe ON’. Ainsi, le matériau est toujours à ce moment là dans un état amorphe et peut donc à tout moment revenir à son état initial. La valeur de la tension seuil de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ 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. Lorsque la tension atteint des valeurs plus élevées, le matériau devient cristallin.

Après l'étude des états SET et RESET, une étude dynamique de la cellule après différents cycles est réalisée dans la partie suivante.

3.1.2 Caractéristiques R-V – Etude dynamique de la cellule PCRAM

Le fonctionnement dynamique des cellules $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ a été étudié en régime impulsional. Sur la figure 3.39 est reporté l'algorithme de mesure. La cellule est réinitialisée après chaque point de mesure avec une impulsion d'intensité 6 mA et de durée 25 ns. Le fait de réinitialiser la cellule permet de partir du même état matériau pour chaque mesure. L'impulsion de programmation a une tension variable, incrémentée à chaque nouvelle mesure. L'étude est réalisée pour 4 durées

d'impulsions 25, 50, 100 et 500 ns. Une faible impulsion de lecture (0,2V) est réalisée après chaque impulsion de programmation.

La variation de la résistance de la cellule PCRAM $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en fonction des différentes impulsions de programmation est reportée en figure 3.40(a). La cellule est au départ dans son état RESET, avec une résistance de $2 \times 10^5 \Omega$. La cellule commute ensuite à une tension supérieure à la tension de seuil V_{TH} . Le mécanisme de chauffage par effet Joule permet de cristalliser le volume programmable et la cellule est alors dans son état SET de faible résistance. Une grande influence de la durée d'impulsion de programmation sur le contraste électrique est constaté entre les deux états RESET et SET de la cellule. Le contraste est plus important pour des durées d'impulsions longues. De plus, la valeur de la résistance à l'état SET est atteinte plus rapidement, à de plus faibles tensions. Ainsi des impulsions trop courtes recristallisent une plus petite zone de volume reprogrammable. Enfin, une tension de 6V permet de revenir à l'état RESET initial de la cellule pour toutes les durées d'impulsion.

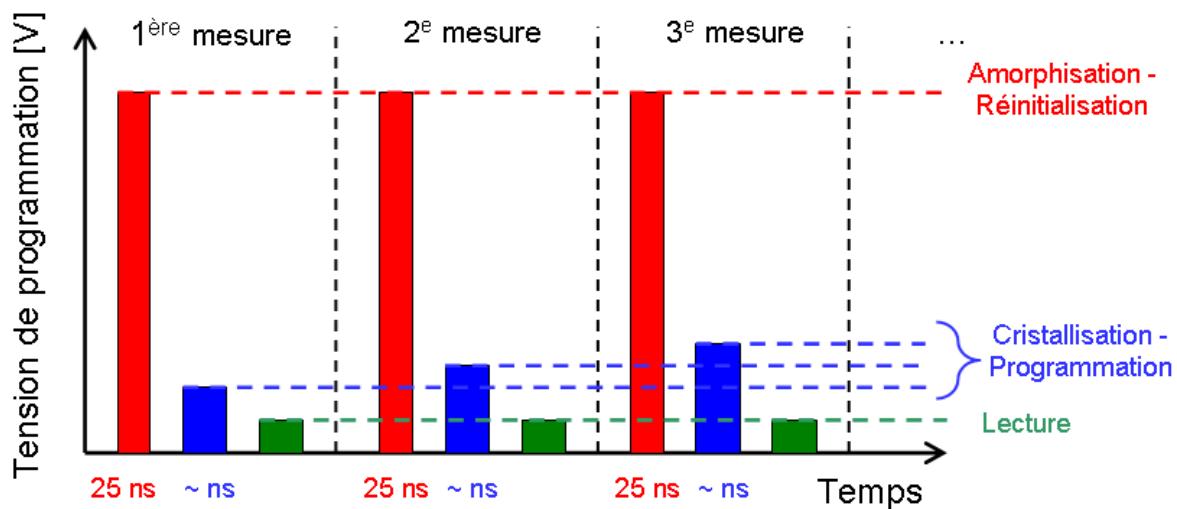


Figure 3.39 : Algorithme de programmation des cellules PME1 et de mesure des caractéristiques R-V.

La variation de la résistance de la cellule PCRAM $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ en fonction de la tension de programmation pour différentes impulsions de programmation est reportée sur la figure 3.40(b). De même que pour la cellule $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, on remarque que la transition RESET/SET s'effectue à des tensions de 1V, supérieures à V_{TH} . Pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ un contraste entre les deux états qui dépend beaucoup moins de la durée d'impulsion que pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est constaté. Le contraste maximal est obtenu dès 25 ns. Ce dernier est plus important, environ 3 décades pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ contre 2 décades pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, avec une vitesse de cristallisation plus rapide. La transition SET/RESET s'effectue aussi à des tensions légèrement plus basses que pour $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, avec un retour à la résistance initiale de $10^5 \Omega$ dès 5,5V. La transition est aussi plus rapide que pour la cellule de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Pour conclure, le fonctionnement dynamique de la cellule PCRAM est amélioré avec le matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ permettant un contraste plus important et des transitions RESET/SET et SET/RESET à de plus faibles tensions.

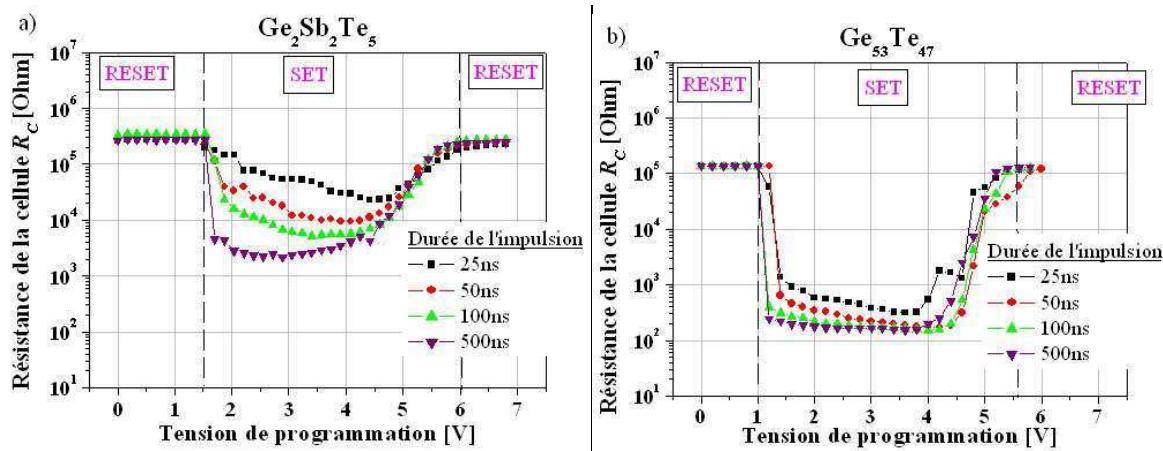


Figure 3.40 : Caractéristiques R - V du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ (b) intégré en cellule PME1 comparé au $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (a).

3.2 Fiabilité des mémoires à changement de phase

La fiabilité est une autre condition critique pour que les mémoires à changement de phase soient reconnues comme candidates pour les futures applications mémoires. Les conditions nécessaires pour avoir des mémoires à changement de phase fiables sont une résistance au cyclage et un temps d'archivage élevé.

3.2.1 Rétention de données et durée de vie

Dans les PCRAM, la phase cristalline est stable, ainsi la rétention de données est prise en compte seulement à partir l'état RESET. Le matériau est initialement amorphisé par impulsion électrique. Sur les courbes de programmation, on se focalise sur l'étude de la stabilité de l'état amorphe qui est affectée par la dérive de la résistance amorphe et les propriétés de cristallisation spontanée des matériaux. La dérive de la phase amorphe consiste en une légère augmentation de la résistivité due aux réarrangements structurels de l'amorphe.

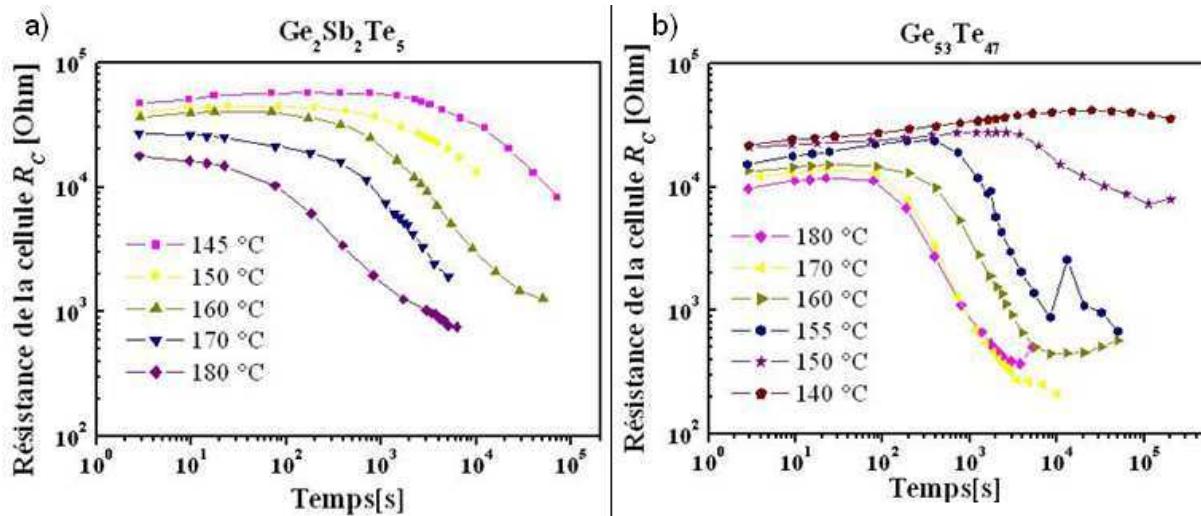


Figure 3.41 : Temps de rétention du Ge₂Sb₂Te₅ (a) et du Ge₅₃Te₄₇ (b) intégrés en cellules PME1.

Chaque caractéristique est la moyenne géométrique d'environ 40 dispositifs. Tous les dispositifs sont amorphisés avec une impulsion RESET ($I_{RESET} = 30 \text{ mA}$ / $t_{RESET} = 60 \text{ ns}$)

Pour cette étude, la plaque contenant les dispositifs où le matériau PCRAM est intégré en cellule simplifiée est placée sur un support chauffant permettant d'obtenir la température de recuit désirée. Une impulsion RESET d'intensité 30 mA durant 60 ns est appliquée avant les mesures de rétention sur environ 40 dispositifs afin d'obtenir à chaque nouveau point de mesure le même état matériau initial. Le critère de claquage est défini comme une diminution de la résistance correspondant à la moitié de la valeur de la résistance initiale.

Les temps de rétention moyens des matériaux Ge₂Sb₂Te₅ et Ge₅₃Te₄₇ intégrés en dispositifs sont reportés sur la figure 3.41 pour des températures de recuit de 140 à 180°C. Les variations de résistances observées pour les différentes températures de recuit sont dû à la dépendance en température de la résistivité amorphe. Concernant Ge₂Sb₂Te₅, à la plus haute température de recuit appliquée, soit 180°C, le temps de claquage est faible, de l'ordre de 50s. Concernant Ge₅₃Te₄₇, figure 3.41(b), une légère dérive de la résistance amorphe est observée, plus importante que pour le Ge₂Sb₂Te₅. A plus faible température de recuit, vers 150°C, le Ge₅₃Te₄₇ cristallise plus lentement en 10⁴s que le Ge₂Sb₂Te₅ (2.10³s), ce qui induit une rétention améliorée du Ge₅₃Te₄₇ par rapport au Ge₂Sb₂Te₅. Pour la température de recuit de 180°C, on observe un temps de claquage autour de 200s pour le Ge₅₃Te₄₇ (figure 3.41(b)) et un claquage à un temps plus faible, autour de 100s pour le Ge₂Sb₂Te₅ (figure 3.41(a)).

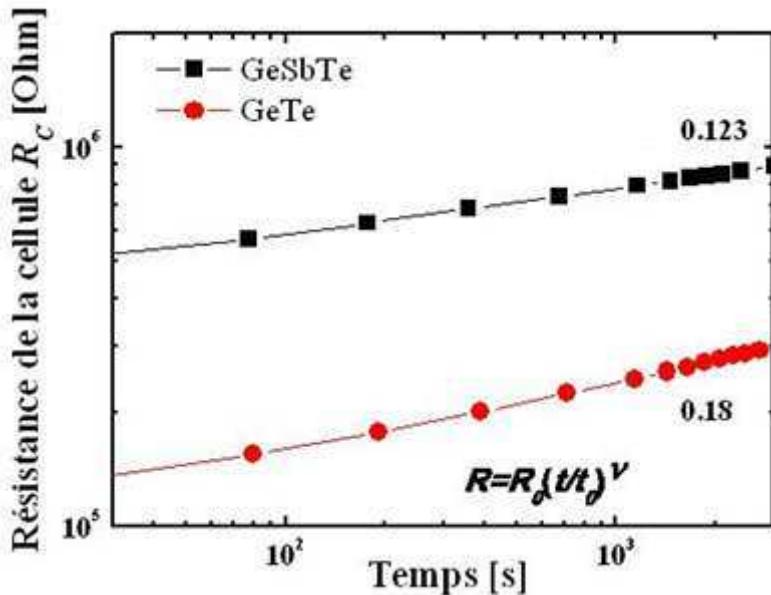


Figure 3.42 : Evolution de la dérive de la résistance amorphe en fonction du temps pour Ge₂Sb₂Te₅ et pour Ge₅₃Te₄₇ à la température ambiante

La figure 3.42 décrit la dérive de la phase amorphe au cours du temps à température ambiante. Une dérive légèrement plus grande est notée pour le Ge₅₃Te₄₇, pente de 0,18, par rapport au Ge₂Sb₂Te₅, pente de 0,12. Mais ce processus n'engendre qu'une augmentation du contraste RESET/SET, il n'entraîne ainsi pas la perte d'information des dispositifs mémoires à changement de phase [Burr10].

La température de claquage extrapolée pour 10ans est reportée en figure 3.43. On remarque une énergie d'activation plus élevée pour Ge₅₃Te₄₇ ($E_a = 3,00$ eV) que pour Ge₂Sb₂Te₅ ($E_a = 2,26$ eV). Le Ge₂Sb₂Te₅ présente une rétention de 10 ans à la température de 87°C alors que pour le matériau Ge₅₃Te₄₇, elle est obtenue à la température de 101°C. La rétention est ainsi améliorée avec le matériau Ge₅₃Te₄₇ [Fantini10].

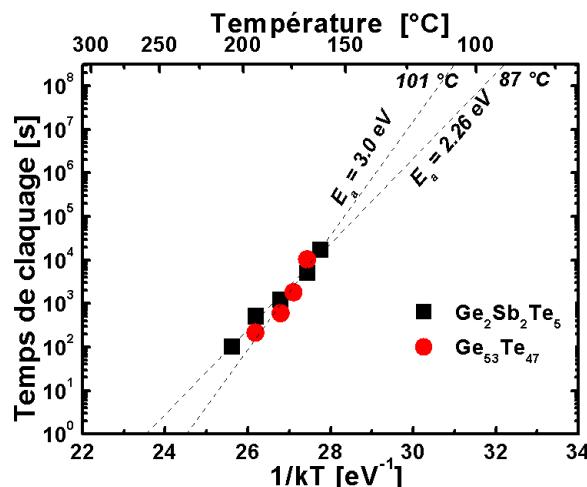


Figure 3.43 : Extrapolation suivant la loi d'Arrhenius à 10 ans pour les dispositifs $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$.

Pour conclure sur ces tests de fiabilité par rapport au $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, le claquage du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ a lieu moins rapidement que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ à températures égales. Ce qui permet une amélioration de la rétention. Nous obtenons ainsi une rétention de 10 ans à 101°C pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et à 87°C pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

La stabilité de la phase amorphe extrapolée à 10 ans est une donnée importante des mémoires à changement de phase. Mais il est important de se demander si le même état amorphe est obtenu au cours des cycles.

3.2.2 Evaluation de la cyclabilité des cellules PCRAM

L'évaluation de la cyclabilité est définie comme la durée de vie de la mémoire après des cycles de programmation répétés. Comme la rétention, il est nécessaire d'optimiser ce paramètre clé des PCRAM afin d'obtenir une haute fiabilité des cellules. Il existe deux différents cas d'échec au cyclage : les claquages de type "stuck SET" et "stuck RESET" [Gleixner07].

Dans un claquage de type "stuck RESET", la résistance du dispositif augmente soudainement entrant dans un état beaucoup plus résistant que l'état RESET. Cela peut arriver après une dégradation du contraste RESET/SET. Ce claquage est typique de l'apparition de trous (que nous appellerons « voids » par la suite), à l'interface entre le « heater » et le matériau à changement de phase ou dans le matériau à changement de phase, qui endommage les performances électriques du dispositif.

Par contre, dans un claquage de type "stuck SET", la dégradation du contraste RESET/SET se fait progressivement avec une dégradation de la cellule lors des cycles successifs. Les caractéristiques de la cellule sont modifiées de sorte que l'impulsion RESET ne suffit plus à amorphiser la cellule. Au final, cette impulsion n'a plus aucun effet sur le dispositif, la résistance reste en l'état SET. Ce type de claquage est donc appelé "stuck SET". Le fait d'augmenter la puissance de l'impulsion de RESET permet de cycler la cellule à nouveau. Mais les travaux de Lai et col., ont montré qu'une augmentation de l'énergie de l'impulsion augmente la probabilité de claquage des cellules [Lai03]. En effet, il existe une relation entre durée de vie et énergie d'amorphisation. Une durée de vie plus importante est possible pour des courants d'écriture et largeur d'impulsion réduits [Kim05].

Les tests d'endurance ont été réalisés sur les cellules PCRAM $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ à partir des algorithmes de mesure présentés en figure 3.44. La séquence de mesure se compose d'une impulsion RESET de 6 mA et de durée 35 ns. Elle est suivie d'une impulsion de lecture à faible tension, puis

d'une impulsion de SET de 3,5 mA durant un temps long (400 ns) (a) ou un temps court (35 ns) (b) suivie à nouveau d'une impulsion de lecture. Cette séquence est répétée sur 10^7 cycles.

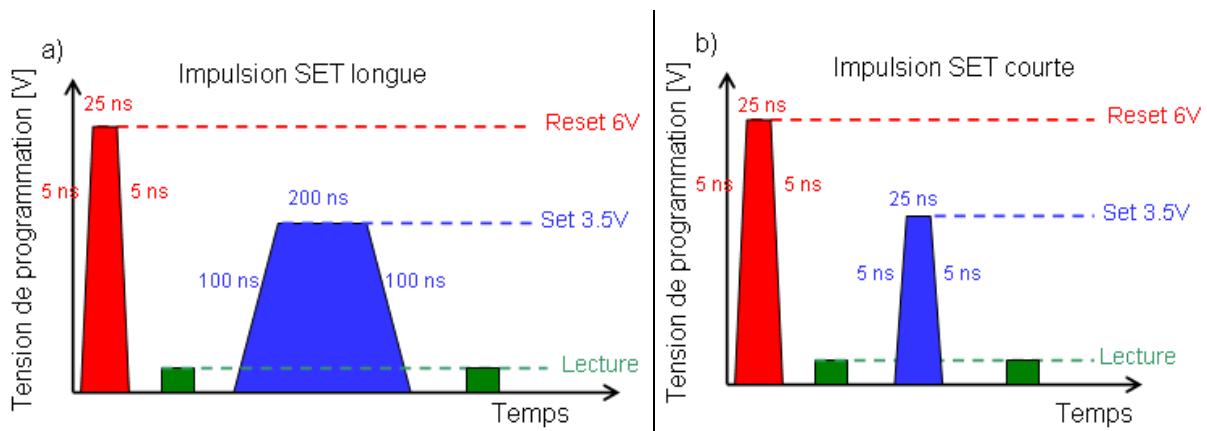


Figure 3.44 : Algorithmes de programmation (a) long et (b) court et de lecture pour les tests de cyclabilité des cellules PME1.

Les résultats de la première série sont présentés sur les figures 3.45(a) et (c), pour des impulsions longues de la cellule $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ respectivement. Premièrement, le contraste électrique observé sur les cellules en R-V est conservé pendant 10^7 cycles pour les deux cellules. Il est de 2 décades pour $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et 3 décades pour $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$. Ainsi, pour des impulsions longues, une stabilité entre les deux états RESET et SET est présente jusqu'à 10^7 cycles. Pour la deuxième série de mesure (figure 3.45(b) et (d), pour des impulsions courtes, on remarque que le contraste RESET/SET est légèrement plus faible pour les deux matériaux. Les contrastes diminuent vers 10^6 cycles pour les deux cellules [Perniola10]. Au-delà, des perturbations apparaissent ; les cellules ne sont plus dans leur fonctionnement optimal.

Nous notons ici que le nombre de cycles atteints par nos dispositifs reste assez éloigné de ce que l'on peut trouver dans la littérature, même s'il est vrai que nos dispositifs cyclés avec des impulsions SET longues ne sont pas encore en fin de vie. En effet, Lee et col. obtiennent 10^8 à 10^9 cycles pour des cellules $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ intégrées en prototypes [Lee04]. D'autre part, les travaux de Lai et col. ont montré qu'une simple cellule test de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ pouvait atteindre jusqu'à 10^{12} cycles [Lai01]. Cependant, il faut noter que, dans notre étude, les dispositifs étudiés sont des cellules d'étude simplifiées et qu'ils présentent une surface de contact assez importante entre le matériau à changement de phase et l'élément chauffant (« heater ») ce qui induit des impulsions d'énergie beaucoup plus importantes et donc une endurance plus faible [Lai03].

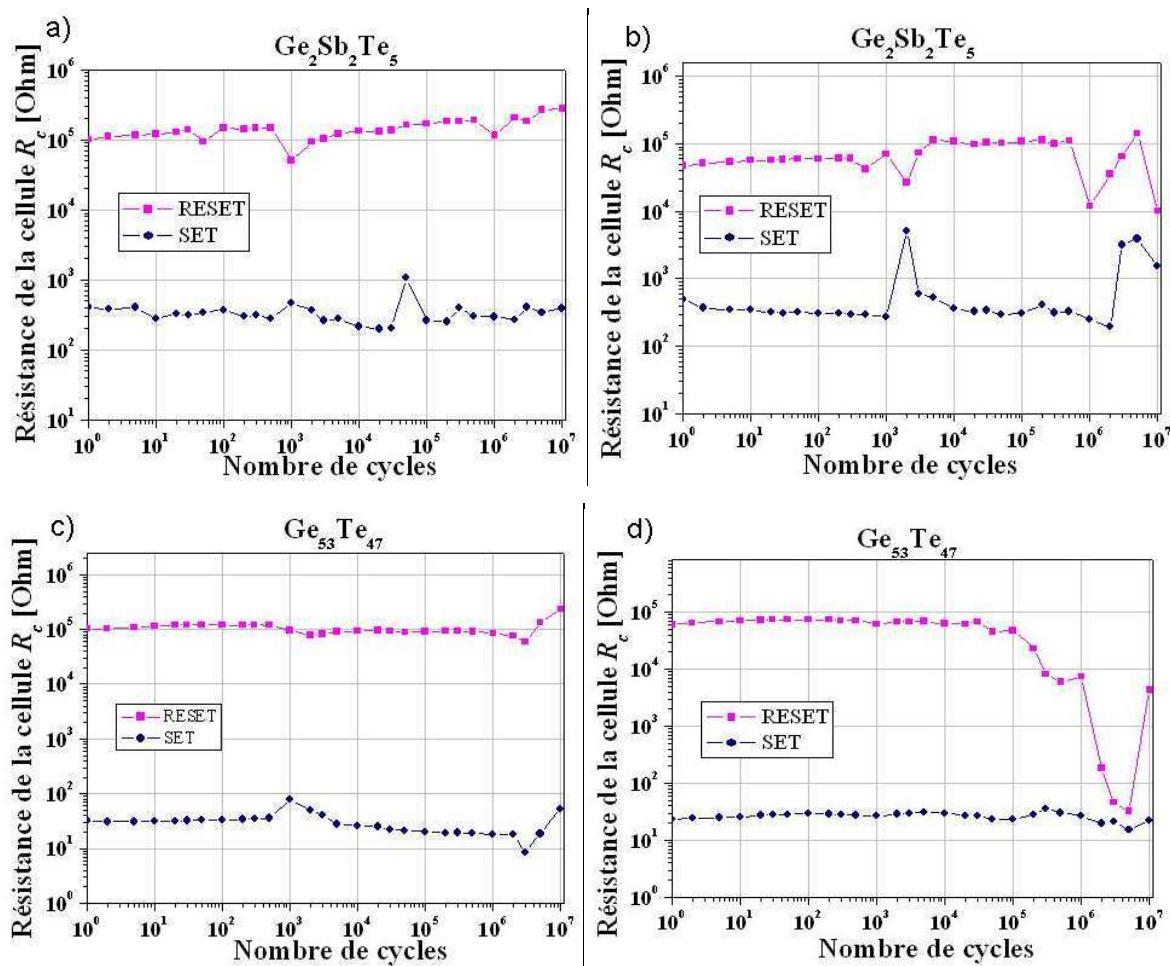


Figure 3.45 : Résultats d'endurance du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (a) (b) et du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ (c) (d) pour un temps de SET long (à gauche) et un temps de SET court (à droite).

Une étude STEM-EDS (Scanning Transmission Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectroscopy - cf. chapitre 2) du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ a été menée afin de comparer un dispositif amorphisé une fois et un dispositif cyclé 10^7 fois. Cette étude nous permet d'analyser la diffusion et/ou la ségrégation des éléments après de nombreux cycles afin de mieux en comprendre l'influence sur le stockage de données.

D'après certains travaux, le matériau à changement de phase doit être stable physiquement dû aux transformations amorphe-cristal répétées dans la zone entre l'électrode et l'isolant [Raoux08_2] [Lai03]. En effet, des cyclages répétés montrent que des cellules seraient en fin de vie à cause d'une ségrégation d'éléments. D'après l'étude sur $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ de S. Raoux, la zone de transition (repérée par la ligne blanche sur la fig. 3.46) montre une déplétion en Ge et un enrichissement en Sb. L'enrichissement en Sb et la déplétion en Ge provoquent d'après Kalb et col., [Kalb07], une température de cristallisation plus faible que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Ainsi ces cellules montrent une rétention réduite due à leur détérioration alors qu'elles pourraient normalement être encore cyclées plus de 10

millions de fois. On comprend donc l'importance de l'étude de la ségrégation des éléments au cours des cycles.

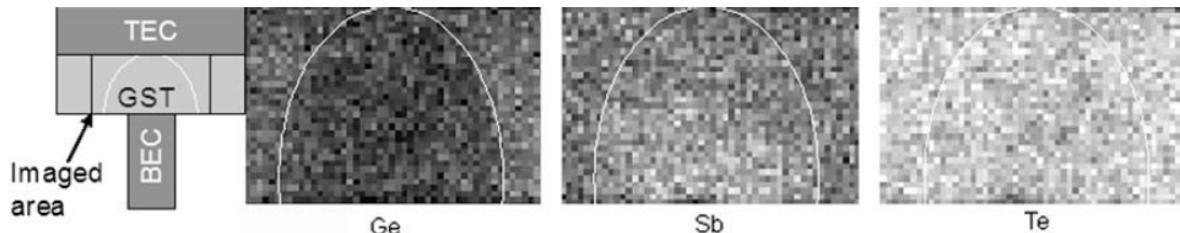


Figure 3.46 : Représentation schématique de la zone de la cellule et images EDS des éléments Ge, Sb et Te après 1000 cycles. Le cercle blanc indique la zone de programmation. Reporté de [Raoux08_2]

Le dispositif a été préparé électriquement par une mesure de programmation suivie d'une préparation FIB de l'empilement sur une épaisseur d'environ 100 nm. Il est dans son état amorphe « fondu trempé » (figure 3.47(d)). Il a ensuite été observé par STEM-EDS (figure 3.47(a)). L'image se compose de 500x500 pixels pour un temps d'acquisition de chaque pixel de 1000 µs. L'empilement : « heater » (W) / PCM / TiN / Top Electrode est observé. La formation d'un « void » dès la première amorphisation du Ge₅₃Te₄₇ est certainement dû à la différence de volume entre l'amorphe après dépôt et le cristal.

Le dispositif cyclé 10⁷ fois (cf. fig. 3.47(b)) a été préparé par FIB et observé en STEM-EDS, comme l'échantillon amorphisé. La formation de « voids » est constatée à l'interface entre le « heater » et le matériau à changement de phase. A l'interface, la région est très affinée comme on peut le voir sur l'image MEHR de la zone (fig. 3.47(e)) à cause des cyclages successifs. Cela est confirmé par une cartographie de l'épaisseur réalisée en imagerie filtrée (EFTEM) (fig. 3.48). Le profil représente l'épaisseur relative t/λ avec λ le libre parcours moyen des électrons dans le matériau Ge₅₃Te₄₇, en fonction de la position dans le rectangle analysé (fig. 3.48(b)). La formation de « voids » est fréquemment observée dans les dispositifs cyclés. La formation de ces trous est causée par les contraintes thermiques et mécaniques exercées sur le matériau à l'interface avec le « heater » [Chen09] [Shen08]. Cette observation de trous a également été faite pour le matériau Ge₂Sb₂Te₅ lors d'étude de contraintes thermiques et mécaniques [Chen09].

D'après les travaux de Chen et col., l'apparition de « voids », et donc le claquage de la puce, serait retardé suite à l'incorporation de dopants [Chen09]. Nous nous intéresserons à cet effet dans le chapitre 4 en comparant le Ge₅₃Te₄₇ au Ge₅₃Te₄₇ dopé.

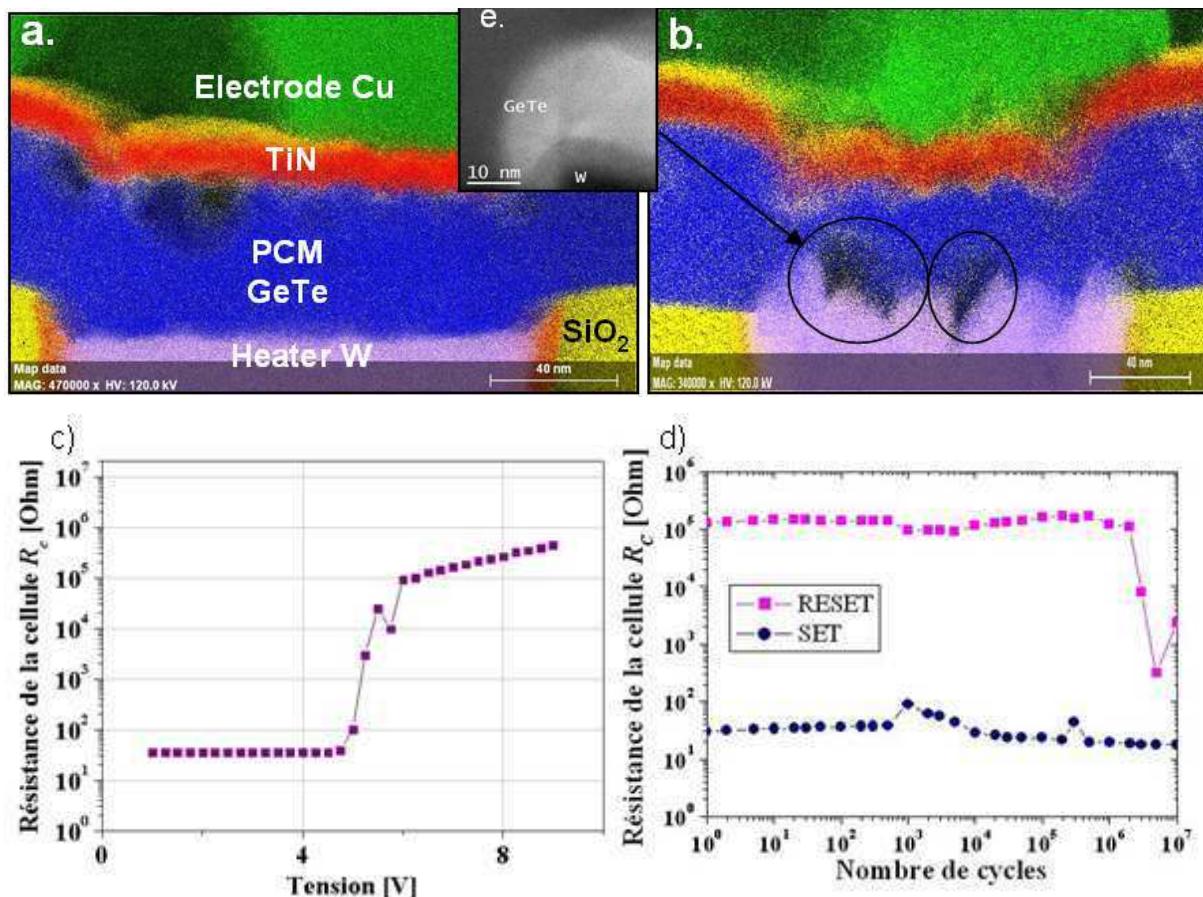


Figure 3.47 : Représentation STEM-EDS et de la résistance du dispositif GeTe après une amorphisation (a) (c) et après 10⁷ cycles (b) (d). (e) Image MEHR prise dans la région affinée à l'interface entre le W et le GeTe.

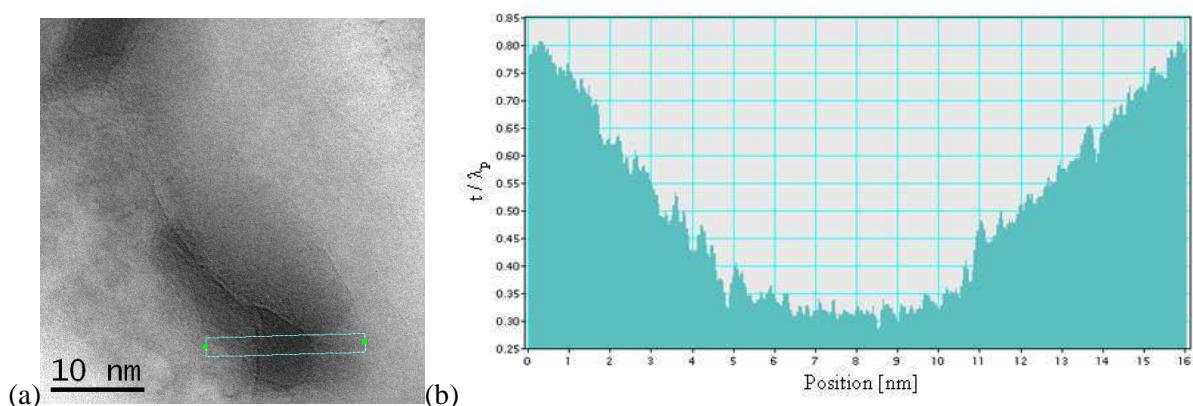


Figure 3.48 : (a) Cartographie en épaisseur réalisée en EFTEM sur la zone claire de l'image 3.47(e) et (b) le profil en épaisseur du rectangle analysé.

Les figures 3.49 et 3.50 sont une représentation STEM-EDS pour les dispositifs étudiés précédemment des différents éléments constituant l'empilement de la mémoire à changement de

phase : Cu, O, N, Ge, Te et W. Sur la cartographie des éléments du dispositif amorphisé une fois (figure 3.49), une interface plane et bien définie entre le « heater » W et le matériau à changement de phase est notée. La couche Ge-Te est homogène, on ne note pas de ségrégation. L'apparition de « voids » lors de cette première amorphisation entre la couche de TiN et le matériau à changement de phase est observée. Cet affinement du matériau est certainement dû à une contrainte dans le volume entre l'amorphe après dépôt machine et la cristallisation effectuée avant le test électrique du dispositif.

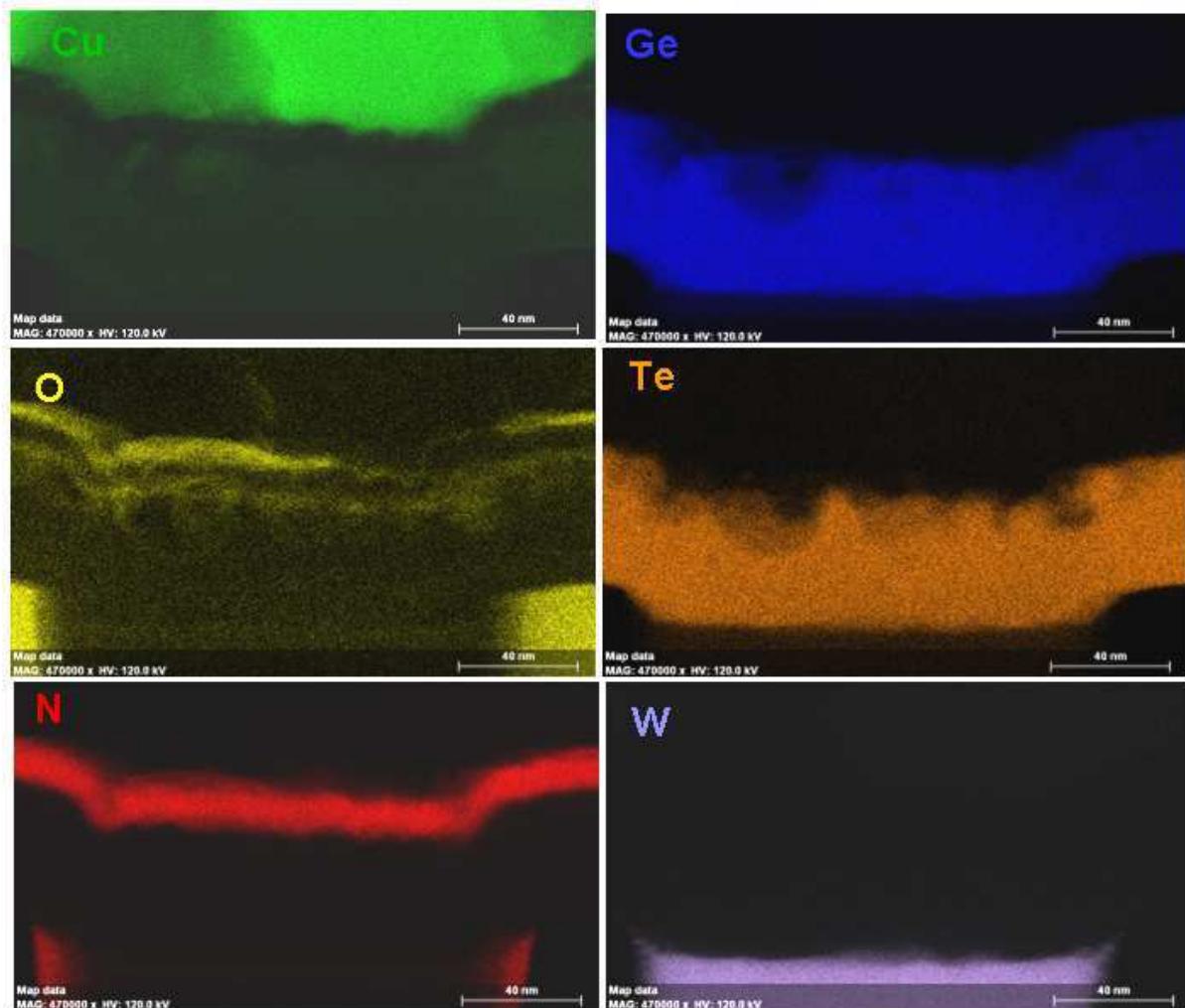


Figure 3.49 : Représentation STEM-EDS des différents éléments composant le dispositif GeTe cyclé une fois – état « fondu trempé ».

Pour le dispositif cyclé 10⁷ fois, la figure 3.50 montre les différentes cartographies d'éléments composant l'empilement et la figure 3.51(a) montre l'image HAADF (Champ Sombre Annulaire à Grand Angle – cf. chapitre 2) de l'empilement sur lequel a été relevé le profil des différents éléments de la couche (figure 3.51(b)). La zone de programmation du matériau à changement de phase s'est affinée. Nous notons d'autre part une diffusion du W dans la couche de GeTe. Une surface d'une certaine rugosité et la formation de « voids » sont notées à l'interface W/GeTe. Enfin, il n'y a pas de

ségrégation des éléments Ge ou Te dans la couche très réduite du matériau à changement de phase après cyclage.

Pour ce point mémoire étudié, le cyclage se termine en circuit fermé ("stuck SET") [Lee04] [Mantegazza06] (figure 3.47(d)). Ici, la diffusion du W entraîne un court-circuit. D'après la littérature, une dégradation progressive de la résistance amorphe peut être observée lorsque la tension appliquée n'est plus suffisante pour créer une zone amorphe ou bien, comme ici, en présence d'une diffusion du matériau d'électrode [Burr10].

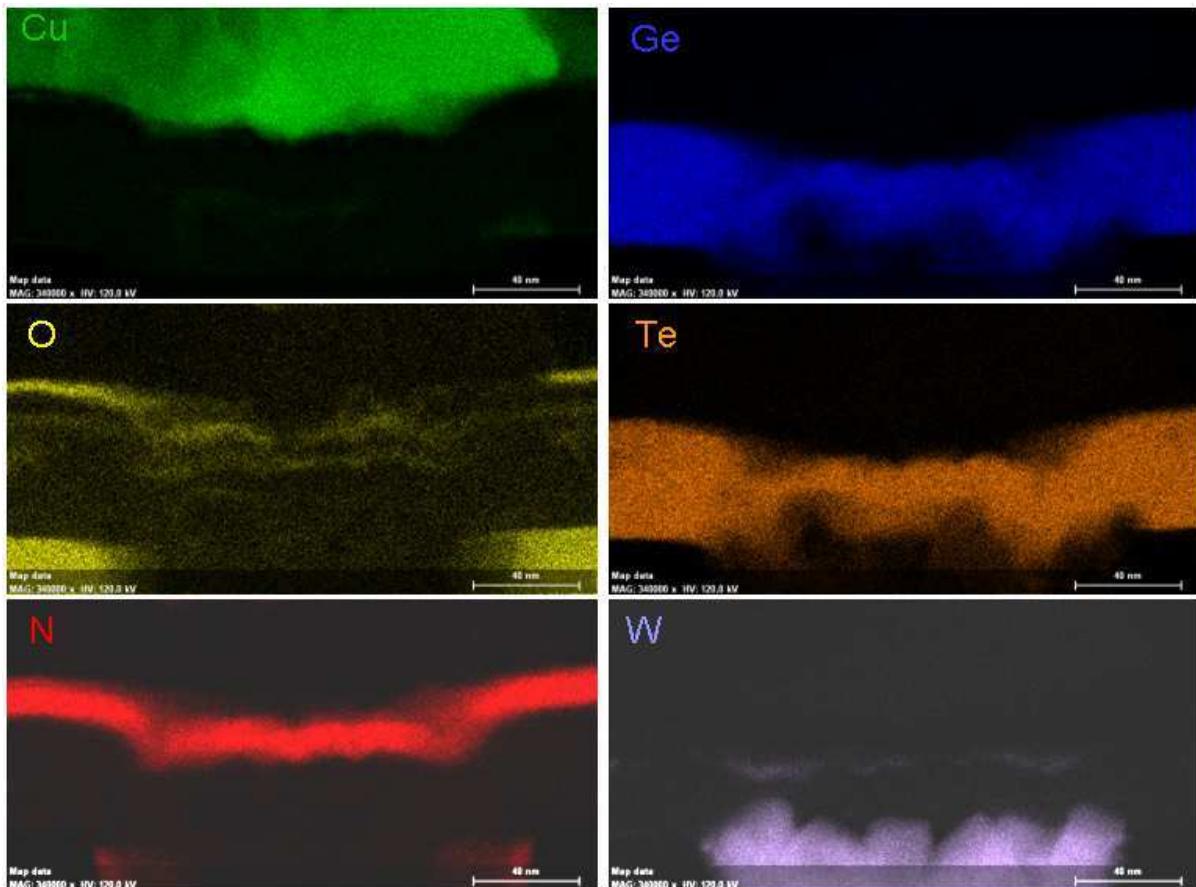


Figure 3.50 : Représentation STEM-EDS des différents éléments composant le dispositif GeTe cyclé 10^7 fois.

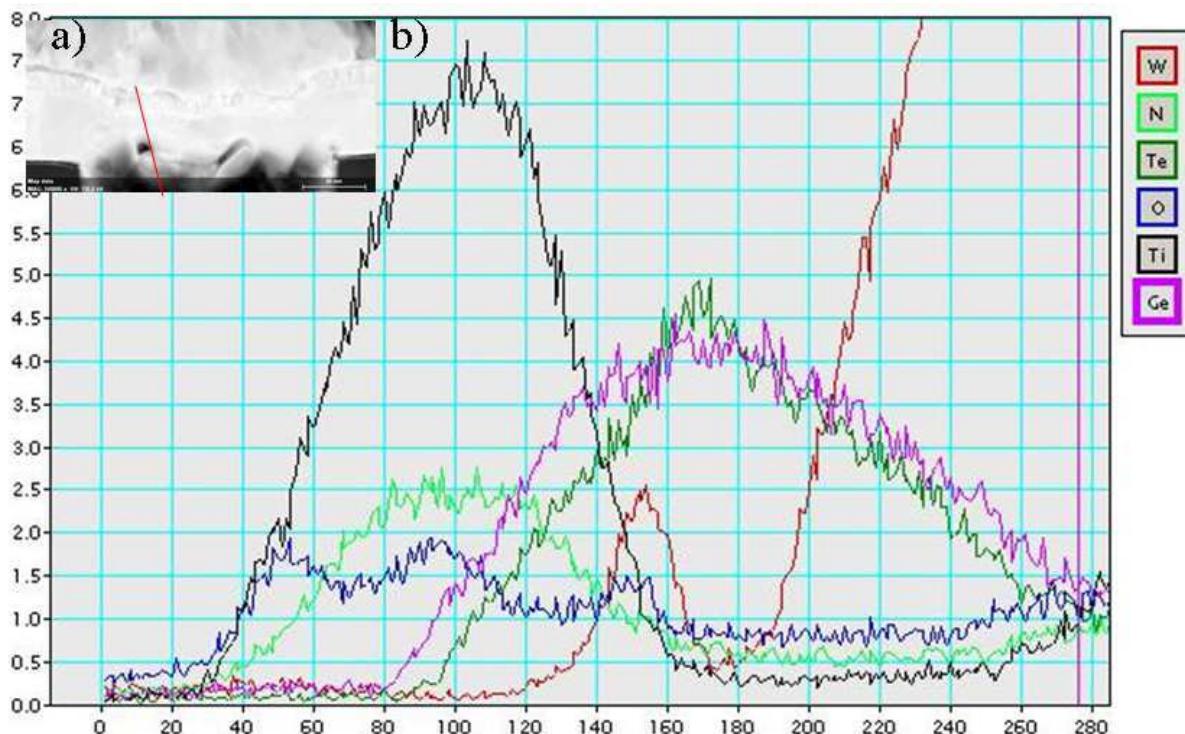


Figure 3.51 : (a) Image HAADF et (b) Représentation du profil des différents éléments du dispositif GeTe cyclé 10^7 fois.

En conclusion, le court-circuit en "stuck SET" du dispositif $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ cyclé 10^7 fois est donc obtenu à la suite de la diffusion du matériau d'électrode inférieure. La formation de « voids » a aussi été observée dans le dispositif dès le premier cyclage due aux contraintes thermiques et mécaniques engendrées par le changement de phase du matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$.

3.3 Conclusion

Les études sur les performances électriques montrent qu'il n'est pas possible avec nos équipements de mener les études sur le matériau $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$.

Le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est moins performant que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ concernant la puissance dissipée, mais la transition SET/RESET est plus aisée pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$. Le contraste et la rétention du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ sont également grandement améliorés. D'après l'étude STEM-EDS, la formation de trous est observée dès le premier cycle et l'origine du claquage est identifiée pour le dispositif en "stuck SET", cyclé 10^7 fois. Le court-circuit est dû à la diffusion du matériau d'électrode.

Conclusion du chapitre 3

La première partie de ce chapitre a porté sur l'étude de la cristallisation de matériaux amorphes « tel que déposé » par recuit thermique. Les valeurs des critères essentiels d'acceptation de ces matériaux en tant que PCRAM pour les matériaux $Ge_{53}Te_{47}$ et $Ge_{18}Sb_{82}$ de 100 nm d'épaisseur c'est-à-dire les températures de cristallisation moyennes, ainsi que l'énergie d'activation de Kissinger et la température de rétention pour 10 ans sont reportées dans le tableau 3.3. Les paramètres de cristallisation (T_c et $E_{Kissinger}$) sont plus élevés pour le $Ge_{18}Sb_{82}$: 186 ± 5 °C, $2,04 \pm 0,15$ eV et 261 ± 7 °C, $4,43 \pm 0,15$ eV pour le $Ge_{53}Te_{47}$ et le $Ge_{18}Sb_{82}$ respectivement. Ainsi, le $Ge_{18}Sb_{82}$ permet une transition de phase à plus haute température, mais nécessite plus d'énergie pour cristalliser. La température de rétention pour 10 ans est estimée à 80°C et 155°C respectivement pour le $Ge_{53}Te_{47}$ et le $Ge_{18}Sb_{82}$. La durée de vie à haute température semble plus longue pour le $Ge_{18}Sb_{82}$ si le matériau ne souffre pas au cours des cyclages successifs.

	T_c (°C)	$E_{Kissinger}$ (eV)	Température de rétention pour 10 ans (°C)
$Ge_{53}Te_{47}$	186 ± 5	$2,04 \pm 0,15$	80
$Ge_{18}Sb_{82}$	261 ± 7	$4,43 \pm 0,15$	155

Tableau 3.3 : Tableau bilan des T_c moyennes (pour une rampe de 10°C/min), $E_{Kissinger}$ et Température de rétention pour 10 ans pour les matériaux $Ge_{53}Te_{47}$ et $Ge_{18}Sb_{82}$ de 100 nm d'épaisseur déposé sur Si ou SiO_2 .

Ces deux matériaux binaires $Ge_{53}Te_{47}$ et $Ge_{18}Sb_{82}$ composés des éléments Te et Sb présentent des propriétés nettement différentes : le Te permet une amélioration de l'amorphisation [Ovshinsky68] alors que le Sb permet une cristallisation rapide [Pieterson05]. Nous avons mis en évidence que le mécanisme de cristallisation dépend de nombreux facteurs : des interfaces, mais aussi du type de recuit qui entraînent des modifications dans le processus de cristallisation.

Pour un recuit isotherme du matériau $Ge_{53}Te_{47}$ cappé par 10 nm de $ZnS-SiO_2$, la taille des cristallites est stable dès le début de la cristallisation et seul leur nombre augmente durant le recuit. Ainsi un phénomène de croissance rapide et de nucléation plus lent se produit. Les matériaux sont dans ce cas dominés par la croissance. Au contraire, lors d'un recuit isochrone, la taille des grains augmente avec la température. Or la quantité de matière cristallisée du matériau $Ge_{53}Te_{47}$ reste constante. Ainsi ce résultat semble dû à une orientation cristallographique préférentielle lors du recuit isochrone. La nucléation est ici rapide alors que la croissance a lieu tout au long du recuit. Les matériaux sont dans ce cas dominés par le nucléation. Pour un recuit isochrone, ce phénomène est identique pour le matériau $Ge_{18}Sb_{82}$.

Enfin, la couche protectrice joue un rôle important sur le mécanisme de cristallisation. Les échantillons protégés par 5 nm de SiO_2 montrent un mécanisme différent des matériaux cappés avec ZnS - SiO_2 avec des grains plus larges. Le ZnS - SiO_2 promeut la nucléation et donc la formation de petits cristallites (autour de 20-30 nm). Nous avons par ailleurs montré que la couche interfaciale SiO_2 n'a pas d'influence sur le mécanisme de cristallisation.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons pu montrer que l'amorphisation était un processus qui mettait en jeu des puissances importantes durant un temps très court. Il est ainsi nécessaire de pouvoir étudier un point amorphe réalisé sous impulsion laser. L'étude de la cristallisation des points amorphes « fondu trempé » en MET n'est possible qu'en formant un réseau de points amorphes visible à l'œil nu. Après avoir mis en place ce système d'étude, la comparaison des matériaux a pu être faite.

Il a été montré que le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ comparé au $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, matériau standard des technologies mémoire, permet une transition amorphe-cristal à plus haute température. Par ailleurs, la recristallisation du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est plus lente que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, mais le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ recristallise avec un meilleur contraste : 70% de la réflectivité initiale atteinte en 30 ns. Concernant le matériau $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$, la vitesse de cristallisation est bien inférieure aux capacités de notre équipement d'analyse, notamment notre testeur statique, si bien que son mode de cristallisation n'a pas pu être étudié.

Nous avons mis en évidence que le mécanisme de cristallisation d'un point amorphe « fondu trempé » de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est dominé par la croissance, lors d'un recuit isotherme réalisé dans un MET in situ à basse température. Cette étude a montré que les propriétés de cristallisation à partir d'un matériau « tel que déposé » ou cyclé une fois étaient identiques à basse température.

Dans la dernière partie de ce chapitre, les performances électriques de nos dispositifs mémoires, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ vs $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ ont été décrites. Le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ montre un meilleur contraste RESET/SET que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. De plus le fonctionnement général de la cellule contenant $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est amélioré, dû à des transitions RESET/SET et SET/RESET plus rapides que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. La rétention de données pour 10 ans évaluée sur les dispositifs avec le matériau en l'état « fondu trempé » est elle aussi améliorée : 101°C pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et 87°C pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. La fiabilité des cellules est également évaluée en observant la stabilité de la phase amorphe au cours du temps. L'évolution de la résistance à l'état RESET est légèrement plus élevée pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ (pente de 0,18) mais ce n'est pas significatif. La cellule peut être qualifiée comme fiable au cours du temps.

Au final, les cellules ont pu être cyclées 10^7 fois. Pour un claquage en mode "stuck-SET", nous avons identifié la cause du dysfonctionnement. Il provient d'une diffusion du W et l'apparition de « voids » dans la zone active des dispositifs est observée. Ainsi, afin d'augmenter le nombre d'opérations écriture/effacement de nos cellules, des efforts sont à faire au niveau de l'interface entre le matériau et le "plug" W.

Nous avons donc montré que les matériaux $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ sont prometteurs en tant que matériaux PCRAM. En vue d'amélioration des performances à haute température pour des applications automobiles, nous allons maintenant nous concentrer sur l'influence de l'ajout de dopants dans $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ sur le fonctionnement des dispositifs. Ces dopages peuvent permettre d'améliorer notamment l'interface entre le "plug" W et le matériau et la stabilité des dispositifs [Shen08].

Références bibliographiques du chapitre

[Bastard10] A. Bastard, G. Ghezzi, J.P. Simon, F. Hippert, C. Bonafos, J.P. Gaspard, F. Fillot, A. Roule, B. Hyot, S. Maitrejean, S. Lhostis, *Proceeding of EPCOS 10* (2010)

[Bastard11] A. Bastard, J.C. Bastien, B. Hyot, S. Lhostis, F. Mompiou, C. Bonafos, G. Servanton, C. Borowiak, F. Lorut, N. Bicais-Lepinay, A. Toffoli, C. Sandhya, S. Chandrashekhar, A. Fantini, L. Perniola, E. Gourvest, S. Maitrejean, A. Roule, V. Sousa and D. Bensahel, *Appl. Phys. Lett.* (2011), en cours de soumission

[Bastien11] J.C. Bastien, *PhD Thesis* (2011)

[Biquard11] X. Biquard, M. Krbal, A. V. Kolobov, P. Fons, R. E. Simpson, B. Hyot, B. André, J. Tominaga, and T. Uruga, *Appl. Phys. Lett.* 98, 231907 (2011)

[Bletskan05] D. I. Bletskan, *J. Ovonic Res.* 1, 5, pp. 53-60 (2005)

[Burr10] G.W. Burr, M. J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurdi, C. Lam, L. A. Lastras, A. Padilla, B. Rajendran, S. Raoux, R. S. Shenoy, *J. Vac. Sci. Technol.* B28(2), (2010)

[Cabral08] C. Cabral, L. Krusin-Elbaum, J. Bruley, S. Raoux, V. Deline, A. Madan, T. Pinto, *Applied Phys. Lett.* 93, 071906 (2008)

[Coombs95] J. H. Coombs, A. P. J. M. Jongenelis, W. Vanesspiekman and B. A. J. Jacobs, *Journal of Applied Physics*, 78(8), 4906-4917 (1995).

[Chattopadhyay87] T. Chattopadhyay, J. Boucherle, and H. Von Schnering, *J. Phys. C* 20, 1431 (1987).

[Chen09] C.-F. Chen, A. Schrott, M.H. Lee, S. Raoux, Y.H. Shih, M. Breitwisch, F.H. Baumann, E.K. Lai, T.M. Shaw, P. Flaitz, R. Cheek, E.A. Joseph, S.H. Chen, B. Rajendran, H.L. Lung, C. Lam, *IMW Tech. Dig.*, p. 64 (2009).

[Christian75] J.W. Christian, *Oxford UK: Pergamon Press* (1975)

- [Fantini10]** A. Fantini, V. Sousa, L. Perniola, E. Gourvest, JC Bastien, S. Maitrejean, S. Braga, N. Pashkov, A. Bastard, B. Hyot, A. Roule, A. Persico, H. Feldis, C. Jahan, JF Nodin, D. Blachier, A. Toffoli, G. Reimbold, F. Fillot, F. Pierre, R. Annunziata, D. Benshael, P. Mazoyer, C. Vallée, T. Billon, J. Hazart, B. De Salvo, and F. Boulanger, *IEEE*, pp644-647 (2010)
- [Fons06]** P. Fons, A. V. Kolobov, M. Krbal, J. Tominaga, K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, G.A. Voyatzis, and T. Uruga, *Phys. Review B* 82, 155209 (2010).
- [Gawelda11]** W. Gawelda, J. Siegel, C.N. Afonso, V. Plaisinaitiene, A. Abrutis anc C. Wiemer, *J. Appl. Phys.* 109, 123102 (2011)
- [Ghezzi13]** G. Ghezzi, *PhD Thesis en cours* (2013)
- [Gleixner07]** B. Gleixner, *In NVSMW 2007*, (2007).
- [Goldack66]** J. Goldak et col., *J. Chem. Phys.* 44, 3323 (1966)
- [Gourvest10]** E. Gourvest, *PhD Thesis* (2010)
- [Gu10]** Y. Gu, T. Zhang, Z. Song, Y. Liu, B. Liu, and S. Feng, *Appl. Phys. A*, 99, 205–209 (2010)
- [Her03_1]** Y.C. Her, and Y.S. Hsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, 804-808 (2003)
- [Her03_2]** Y.C. Her, H. Chen, and Y.S. Hsu, *J. Appl. Phys.*, 93, 12 (2003)
- [Her08]** Y.C. Her, and Y.S. Hsu, *J. of Non Crystalline Solids*, 354, 3129-3134 (2008)
- [Holmberg79]** S. H. Holmberg, R. R. Shanks, V. A. Bluhm, *J. Electron. Mater.* 8, 333 (1979)
- [Ielmini05]** D. Ielmini, D. Mantegazza, A.L. Lacaita, A. Pirovano, F. Pellizzer, *Solid-State Electronics*, 49 (2005), pp. 1826–1832.
- [Kalb04]** J. Kalb, F. Spaepen, M. Wuttig, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 5240 (2004)
- [Kalb07]** J. Kalb, M. Wuttig, and F. Spaepen, *J. Mater. Res.*, 22, 748 (2007)

[Kalb08] J. Kalb, Crystallization kinetics in phase change materials : Science and Applications, ed. S. Raoux, M. Wuttig, 7:125-48. Berlin/Heidelberg/New York: Springer (2008)

[Kang06] S. Kang, W.Y. Cho, B.-H. Cho, K.-J. Lee, C.-S. Lee, H.-R. Oh, B.-G. Choi, Q. Wang, H.-J. Kim, M.-H. Park, Y.-H. Ro, S. Kim, D.-E. Kim, K.-S. Cho, C.-D. Ha, Y. Kim, K.-S. Kim, C.-R. Hwang, C.-K. Kwak, H.-G. Byun, Y. S. Shin, *IEEE International Solid-State Circuits Conference*, p.487-p.496 (2006)

[Kim05] K. Kim and S. Jin Ahn, *IEEE 05CH37616 43'Annual International Reliability Physics Symposium, San Jose* (2005)

[Kim08] E.T. Kim, J.Y. Lee and Y.T. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 92, 191915 (2008).

[Kissinger57] H.E. Kissinger, *Anal Chem.*, 29, 1702 (1957)

[Kooi04] B. J. Kooi, W. M. G. Groot, and J. Th. M. De Hosson, *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, N. 3 (2004)

[Krusin-Elbaum10] L. Krusin-Elbaum, D. Shakhvorostov, C. Cabral, S. Raoux and J. L. Jordan-Sweet, *Applied Physics Letters* 96, 121906 (2010)

[Lai01] S. Lai and T. Lowrey, *Tech. Dig. – IEDM*, 3651 (2001).

[Lai03] S. Lai, *Int. Electron Devic. Meet., Washington, DC*, (2003)

[Lankhorst02] M. H. R. Lankhorst, *J. Non Crystalline Solids*, 297, 210 (2002)

[Lee04] S. H. Lee, Y. N. Hwang, S. Y. Lee, K. C. Ryoo, S. J. Ahn, H. C. Koo, C. W. Jeong, Y.-T. Kim, G. H. Koh, G. T. Jeong, H. S. Jeong, and K. Kim, *Symposium on VLSI Technology*, pages 20-21, (2004).

[Lee08] S.-H. Lee, Y. Jung, H.-S. Chung, A. T. Jennings and R. Agarwal, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 40, 7, pp. 2474-2480 (2008).

[Lencer09] D. Lencer and M. Wuttig, Phase-Change Materials for Non-Volatile Data Storage, Nanostructured Materials for Advanced Technological Application (2009)

[Libera93] M. Libera and M. Chen, *J. Appl. Phys.* 73 (5), (1993)

[Lu95] Q. M. Lu and M. Libera, *J. Appl. Phys.*, Vol. 77, N°2, 1 (1995)

[Mantegazza06] D. Mantegazza, D. Ielmini, A. Pirovano, B. Gleixner, A. L. Lacaita, E. Varesi, F. Pellizzer, and R. Bez, *IEDM Technical Digest, page S2P7*, (2006).

[Ohshima96] N. Ohshima, *J. Appl. Phys.* 79, 11 (1996)

[Ovshinsky68] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* 21, pp. 1450-1453 (1968).

[Perniola10] L. Perniola, V. Sousa, A. Fantini, E. Arbaoui, A. Bastard, M. Armand, A. Fargeix, C. Jahan, J.-F. Nodin, A. Persico, D. Blachier, A. Toffoli, S. Loubriat, E. Gourvest, G. Betti Beneventi, H. Feldis, S. Maitrejean, S. Lhostis, A. Roule, O. Cueto, G. Reimbold, L. Poupinet, T. Billon, B. De Salvo, D. Bensahel, P. Mazoyer, R. Annunziata, P. Zuliani, and F. Boulanger, *IEEE Electr. Dev. Lett.*, Vol. 31, N° 5, (2010)

[Petford-Long95] A. K. Petford-Long, R.C. Doole, C.N. Afonso and J. Solis, *J. Appl. Phys.*, 77, 2 (1995)

[Pieterson05] L. Van Pieterson, M.H.R. Lankhorst, M. Van Schijndel, A.E.T. Kuiper, J.H.J. Roosen, *J. Appl. Phys.* 97, 83520 (2005)

[Quadri83] S. B. Quadri et al, *J. Appl. Phys.* 54, 3609 (1983)

[Raoux08_1] S. Raoux, R. Shelby, B. Munoz, M. Hitzbleck, D. Krebs, M. Salinga, M. Woda, M. Austgen, K.-M. Chung and M. Wuttig, *Proceeding of ePCOS08* (2008)

[Raoux08_2] S. Raoux, R. Shelby, J.L. Jordan-Sweet, B. Munoz, M. Salinga, Y. C. Chen, Y.H. Shih, E. K. Lai, M. H. Lee, *Microelectronic Engineering* 85, 2330-2333 (2008)

[Raoux08_3] S. Raoux, J.L. Jordan-Sweet, A.J. Kellock, *J. Appl. Physics* 103, 114310 (2008).

[Raoux09_1] S. Raoux, H.Y. Cheng, M.A. Cladwell and H.-S. P.Wong, *Appl. Physics Lett.* 95, 143118 (2009).

[Raoux09_2] S. Raoux, B. Muñoz, H.Y. Cheng, and J.L. Jordan-Sweet, *Appl. Physics Lett.* 95, 143118 (2009).

[Raoux09_3] S. Raoux, H.Y. Cheng, B. Muñoz and J.L. Jordan-Sweet, *Proceeding of ePCOS09* (2009).

[Ruitenberg02] G. Ruitenberg, A.K. Petford-Long, and R.C. Doole, *J. Appl. Phys.*, 92, 6 (2002)

[Salinga07] M. Salinga, J. Kalb, M. Klein, T. Sontheimer, F. Spaepen and M. Wuttig, *Proceeding of ePCOS07* (2007).

[Schlieper99] A. Schlieper et col., *Calphad*, 23, 1, pp. 1-18 (1999)

[Shakhvorostov09] D. Shakhvorostov, R. A. Nistor, L. Krusin-Elbaum, G. J. Martyna, D. M. Newns, B. G. Elmegreen, X.-H. Liu, Z. E. Hughes, S. Paul, C. Cabral, S. Raoux, D. B. Shrekenhamer, D. N. Basov, Y. Song, and M. H. Müser, *PNAS*, 106, 10907 (2009).

[Serna93] R. Serna, C.N. Afonso, A.K. Petford-Long, N.J. Long, *Appl. Phys. A*, 56, 132 (1993).

[Shen08] J. Shen, B. Liu, Z. Song, C. Xu, F. Rao, S. Liang, S. Feng, and B. Chen, *Appl. Phys. Express* 1 011201 (2008)

[Siegel99] J. Siegel, C.N. Afonso and J. Solis, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 20 (1999)

[Solis96] J. Solis, C.N. Afonso, S.C.W. Hyde, N.P. Barry and P.M.W. French, *Phys. Review Letters*, Vol. 76, 14 (1996)

[Solis03] J. Solis, C.N. Afonso, *Appl. Phys. A* 76, 331-338 (2003)

[Suh07] D.S. Suh, K.H.P. Kim, J.S. Noh, W.C. Shin, Y.S. Kang, C. Kim, Y. Khang and I.K. Yoo, *Tech. Dig. – Int. Electron. Devices Meet. S30P2* (2007)

[Sun07] X. Sun, B. Yu, G. Ng, M. Meyyappan, *J. Phys. Chem. C* 111, 2421 (2007)

[Van Pietersen05] L. Van Pietersen, M.H.R. Lankhorst, M. Van Schijndel, A.E.T. Kuiper, J.H.J. Roosen, Phase Change recording materials with a growth-dominated crystallization mechanism : A material overview, *J. Appl. Phys.* 97, 083520-1-083520-7 (2007)

[Wang08] W.J. Wang, L.P. Shi, R. Zhao, K.G. Lim, H.K. Lee, T.C. Chong, and Y.H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 93, 043121 (2008)

[Welnic06] W. Welnic, A. Pamungkas, R. Detemple, C. Steimer, S. Blugel and M. Wuttig, *Nature Materials*, 5(1), 56-62, (2006).

[Wiggins04] S.M. Wiggins, J. Solis, and C.N. Afonso, *Appl. Phys. Letters*, Vol. 84, 22 (2004)

[Wiggins05] S.M. Wiggins, J. Bonse, J. Solis, C.N. Afonso, K. Sokolowski-Tinte, V.V. Temnov, P. Zhou and D. von der Linde, *J. Appl. Phys.*, 98, 113518 (2005)

[Wuttig07] M. Wuttig and C. Steimer, *Appl. Phys. A*, 87, 411-417 (2007)

[Zhou00] G. F. Zhou, H. J. Borg, J. C. N. Rijpers, M. H. R. Lankhorst, and J. J. L. Horikx, *Optical Data Storage 2000*, D. G. Stinson and R. Katayama, eds., *Proc. SPIE 4090*, 108–115 (2000).

[Ziegler06] S. Ziegler and M. Wuttig, *Journal of Applied Physics*, 99(6), 064907 (2006)

Chapitre 4 Modification du comportement de cristallisation par l'ajout de dopant ou alliage

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'influence sur le mécanisme de cristallisation de l'ajout d'un élément dans les matériaux chalcogénures étudiés précédemment.

Ainsi, différents dopages ont été étudiés afin d'augmenter la température de cristallisation et donc la rétention des données des alliages binaires $Ge_{53}Te_{47}$ et $Ge_{18}Sb_{82}$. Nous avons tout d'abord étudié le rôle de ces éléments dopants lors du mécanisme de cristallisation puis leur influence sur les caractéristiques électriques des dispositifs associés.

Les dopages lourds du GeTe, soit les matériaux quaternaires, ont été examinés dans un premier temps. L'incorporation d'éléments légers comme le bore, le carbone ou l'azote sont ensuite explorés : L'incorporation d'azote dans le GeSb permet un retard à la cristallisation tout en formant des liaisons Ge-N. L'ajout de l'azote ou du carbone au GeTe permet de même un retard à la cristallisation du GeTe tout en se liant au matériau à changement de phase. L'ajout de bore est quant à lui considéré pour ses propriétés d'élément inerte, qui retarde aussi la cristallisation.

1 Alliage avec des éléments lourds

Le GeTe avec incorporation d'éléments lourds de type GaSb et InSb est étudié dans cette partie. Le dopage Ga dans le matériau SbTe permet d'augmenter la stabilité thermique et la vitesse de cristallisation par rapport au GeSbTe [Chang11]. Le dopage In permet de former des énergies de liaisons réduites et donc de favoriser la nucléation [Lee08].

Les matériaux quaternaires composés d'éléments lourds sont peu étudiés dans la littérature. Peu de travaux ont été reportés sur le GeTeGaSb [Lin07] et les travaux de Lin et col., portent sur les applications disques optiques alors que nous nous intéressons aux applications PCRAM. Le GeTeInSb a été étudié par plusieurs groupes ces dernières années pour les applications disques optiques [Lin07] [Yeh04] [Wang05] [Yeh05] et mémoires à changement de phase [Lee08].

Nous allons voir que le mécanisme de cristallisation d'un matériau quaternaire est difficile à déterminer, dû aux nombreuses phases pouvant cristalliser. En effet, la cristallisation devient de plus en plus complexe lorsque le nombre d'éléments augmente. Il est tout de même possible d'effectuer une caractérisation du matériau et une évaluation des performances électriques de ces composés complexes.

1.1 GeTe-GaSb

La cristallisation des matériaux GeTe-GaSb « tel que déposé » et « fondu trempé » a été étudié dans un premier temps. Ce matériau a ensuite été intégré en dispositif afin d'évaluer ses performances électriques.

D'après la littérature, le GaSb est un matériau à cristallisation rapide avec une phase amorphe très stable [Ito04]. D'autre part, de nombreuses études ont été réalisées sur le matériau GaSbTe (sans Ge). Cheng et col., ont étudié différentes compositions et ont montré que le $\text{Ga}_{26,4}\text{Sb}_{65,2}\text{Te}_{8,4}$ avec un rapport Sb/Te de 7,76 avait un temps de cristallisation inférieur aux autres compositions [Cheng08]. Ils ont de plus remarqué qu'une composition riche en Sb permettait d'avoir un meilleur contraste R_c/R_a , une meilleure stabilité thermique, une meilleure capacité à l'amorphisation ainsi qu'un rapport T_c/T_F plus élevé que les autres matériaux [Cheng07] [Cheng08]. Chang et col. ont montré par l'étude du coefficient d'Avrami que la cristallisation du $\text{Ga}_2\text{Sb}_7\text{Te}$ est dominé par la croissance [Chang11].

Le matériau GeTe-GaSb n'est pas étudié dans la littérature. Il est donc intéressant d'évaluer l'impact de l'introduction du Ge dans ce matériau.

1.1.1 Cristallisation de l'amorphe « tel que déposé »

Dans cette partie, l'influence du GaSb sur la cristallisation du GeTe est mise en évidence. Différentes compositions de GeTe-GaSb ont été étudiées. Les dépôts ont été réalisés en co-

pulvérisation avec une cible de GeTe et une cible de GaSb. Les matériaux étudiés ont une épaisseur de 100 nm et sont déposés sur Si.

Sur la figure 4.1(a), la température de cristallisation mais aussi le contraste de réflectivité optique évoluent lorsque la composition en GaSb augmente. Pour 5% de GaSb incorporé, la température de cristallisation est augmentée de 8°C et le contraste entre les états amorphe et cristallin reste identique au GeTe, soit environ 30%. A partir d'une concentration de 10% en GaSb, le contraste est plus faible et les courbes présentent différentes ruptures de pentes qui correspondent aux étapes successives de la cristallisation. La courbe de cristallisation du $(\text{GeTe})_{75}(\text{GaSb})_{25}$ montre notamment une cristallisation en 3 phases : la première vers 150°C, la deuxième vers 280°C et la dernière vers 350°C. Les valeurs des premières températures T_c des différentes compositions sont reprises sur le graphe pour les différentes compositions en GaSb, figure 4.1(b).

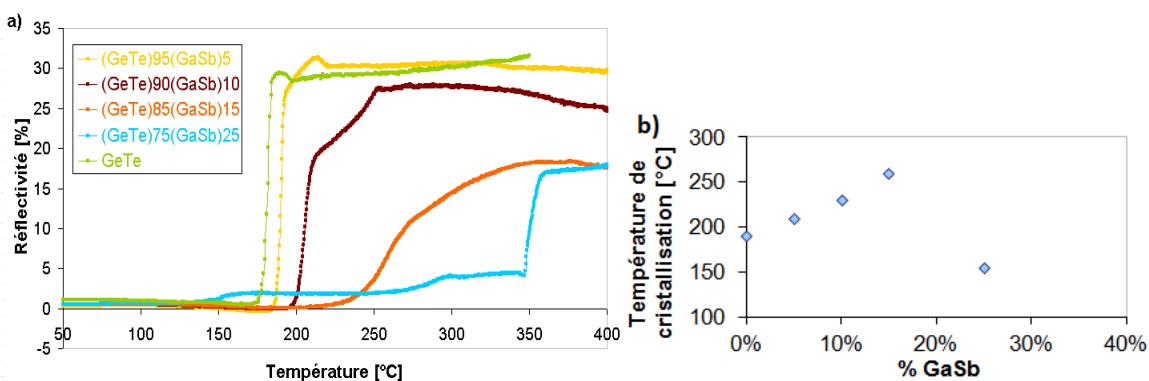


Figure 4.1 : a) Réflectivité en fonction de la température pour différentes compositions en GaSb. b) Evolution de la température de cristallisation en fonction de la composition en GaSb.

Le comportement électrique du matériau GeTe dopé GaSb a été évalué sur des structures Si/SiO₂ et protégés par 10 nm de ZnS-SiO₂ (cf. figure 4.2(a)). Quelle que soit la concentration en GaSb, la valeur de la résistivité amorphe est de 3 décades plus faible que celle du GeTe. Les transitions observées en résistivité électrique ont un contraste plus faible. Pour les matériaux GeTe avec 5 et 10% de GaSb incorporé un écart en température de 10°C est noté entre les T_c en optique et électrique dû à la présence d'une couche de 800 nm de SiO₂ pour l'étude électrique (cf. chapitre 2). Et, lors de l'ajout de 25% de GaSb, les transitions deviennent difficiles à détecter. Les valeurs des premières températures de cristallisation T_c relevées en réflectivité et en résistivité sont reprises sur le graphe (cf. figure 4.2(b)). Pour le pourcentage de 25%, un écart plus important est observé entre les T_c en optique et en électrique dû aux différents éléments cristallisants. La réflectivité du matériau augmente dès le début de la cristallisation alors que la résistivité chute lorsque la quasi-totalité du matériau est cristallisé. Cela semble s'expliquer par le fait qu'un chemin de conduction ne se formerait que lorsque le matériau est quasi totalement cristallisé. Au début de la cristallisation, la réflectivité serait modifiée mais pas la résistivité du matériau.

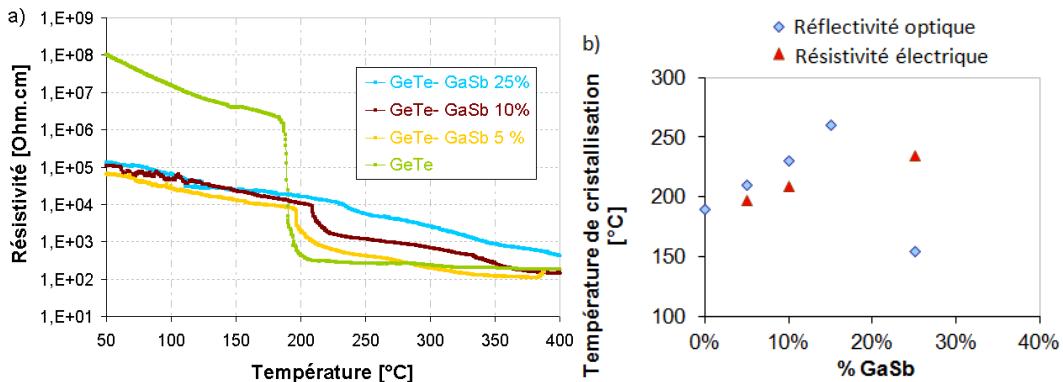


Figure 4.2 : a) Résistivité en fonction de la température pour différentes compositions en GaSb. b) Evolution de la température de cristallisation avec la composition en GaSb en optique et en électrique.

L'étude des différentes phases des matériaux GeTe-GaSb 15 et 25% définies par une cristallisation en paliers est réalisée en diffraction par rayons X (figures 4.3 et 4.4). Les phases mises en jeu pour une couche mince de 100 nm de GeTe dopé 15% de GaSb protégée par 10 nm de ZnS-SiO₂ sont étudiées ex situ à différentes températures de recuit : 250°C (figure 4.3(a)), 335°C (figure 4.3(b)) et 350°C (figure 4.3(c)). La figure 4.3 représente la somme des spectres XRD en configuration θ-2θ avec 2θ compris entre 20 et 80°C et des angles Ψ allant de 0° à 80° par pas de 10°C.

Il est constaté que différentes phases de type cubique de paramètre de maille très proche peuvent correspondre aux différents pics si l'on considère les fiches de référence (JCPDS). La première phase qui cristallise durant le recuit à 250°C du (GeTe)₈₅(GaSb)₁₅ est le plus probablement une phase **GeTe cubique** (cf. 4.3(a)). A 335°C, les pics de diffraction sont mieux résolus ce qui signifie que la quantité de phase cristalline du GeTe cubique est plus importante (cf. 4.3(b)). A 350°C, la phase **Ge cubique** est identifiée de façon à peu près certaine, par émergence de la raie Ge(111) à 27,3° (cf. 4.3(c)).

Pour le (GeTe)₇₅(GaSb)₂₅, l'identification des phases est également délicate, la phase **GeTe cubique** cristallise pendant le recuit à 250°C (cf. 4.4(a)), la phase **GaSbTe cubique** est identifiée ensuite pendant le recuit à 335°C (cf. 4.4(b)) et durant le recuit à 350°C, le **Ge cubique** se forme (cf. 4.4(c)).

Ainsi, le nombre de phases cristallines augmente lorsque le pourcentage d'éléments incorporés est plus important. Dans la littérature, il n'est fait état d'aucune étude de phases cristallines sur le quaternaire ou le GaSbTe. Une étude cependant s'intéresse à la cristallisation de différentes compositions de GaSbTe (Ga_{9,9}Sb_{75,7}Te_{14,4}, Ga_{17,1}Sb_{71,2}Te_{11,7}, Ga_{26,4}Sb_{65,2}Te_{8,4}, Ga_{31,6}Sb_{62,1}Te_{6,3} et Ga_{38,2}Sb_{57,7}Te_{4,1}) et fait état d'une seule phase cristalline non identifiée pour les différentes compositions [Cheng07].

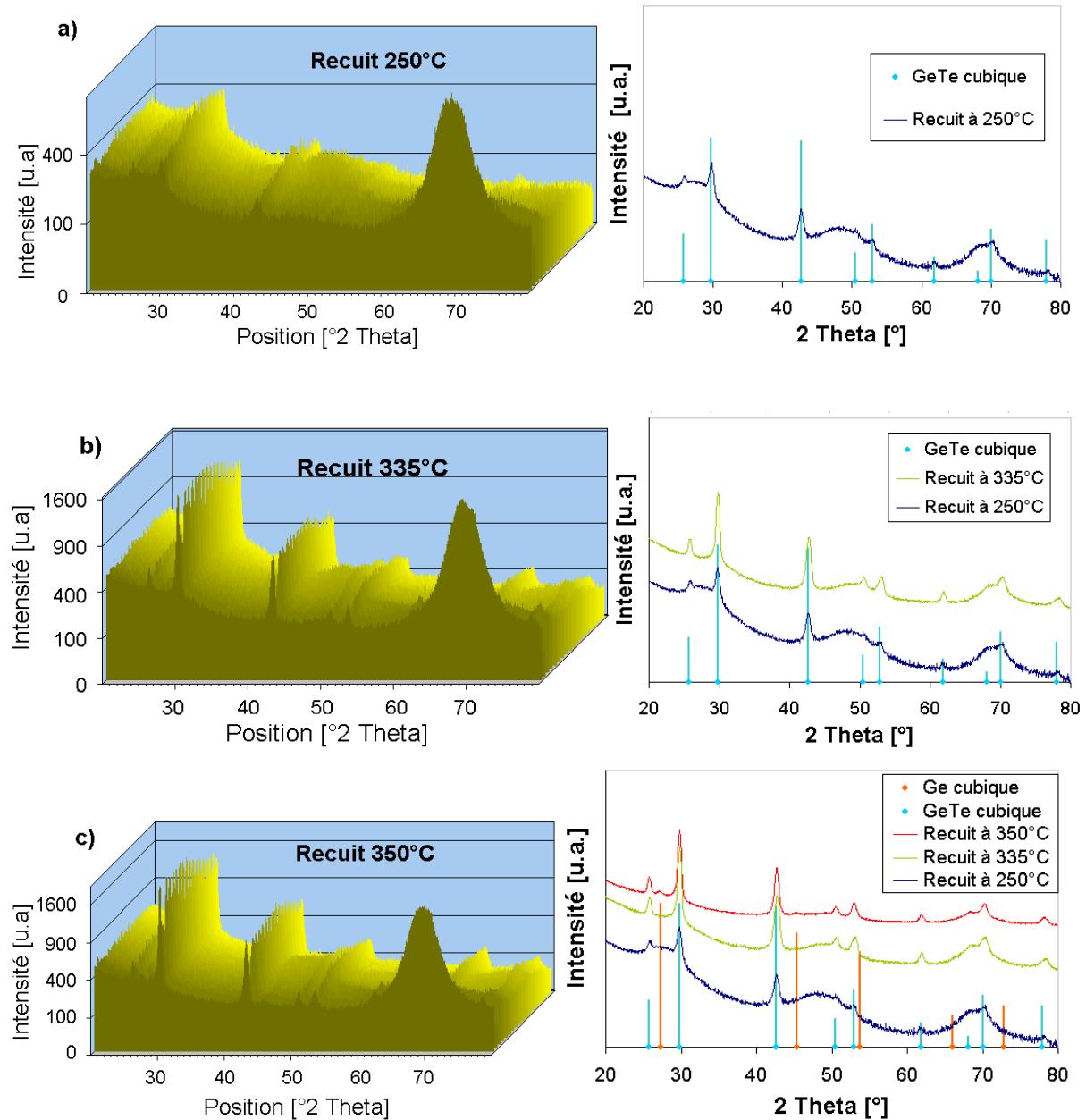


Figure 4.3 : Spectres XRD du $(\text{GeTe})_{85}(\text{GaSb})_{15}$ représentant l'intensité en configuration θ - 2θ pour différents angles Ψ (gauche) et la somme de tous les spectres aux différents angles Ψ (droite) pour des recuits à 250°C (a), 335°C (b) et 350°C (c). Sur les graphes à droite sont représentées en référence les réflexions théoriques du GeTe cubique [Lin01] et du Ge cubique [Quadri83].

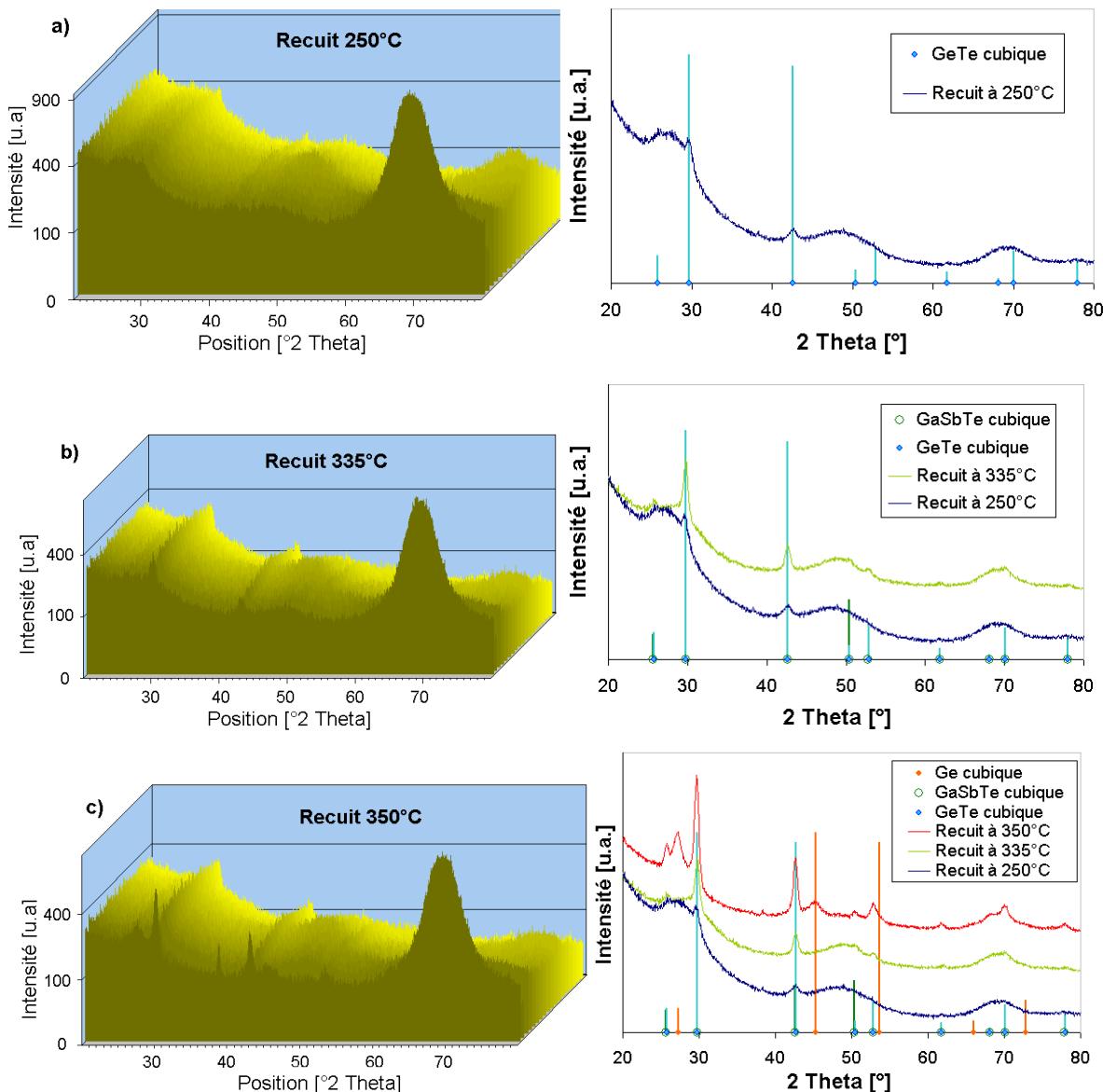


Figure 4.4 : Spectres XRD du $(\text{GeTe})_{75}(\text{GaSb})_{25}$ représentant l'intensité en configuration θ - 2θ pour différents angles Ψ (gauche) et la somme de tous les spectres aux différents angles Ψ (droite) pour des recuits à 250°C (a), 335°C (b) et 350°C (c). Sur les graphes à droite sont représentées en référence les réflexions théoriques du GeTe cubique [Lin01], du GaSbTe cubique [Mirgalovskaya59] et du Ge cubique [Quadri83].

Pour compléter l'identification des phases cristallines, des observations MET ont été mises en œuvre.

L'échantillon $(\text{GeTe})_{75}(\text{GaSb})_{25}$ cristallisé sous ses trois phases décrites précédemment a été observé en MET aux différents stades de la cristallisation (250°C , 335°C et 350°C). A 250°C , de petits agrégats de taille moyenne 24 nm sont observés en vue plane (figure 4.5(a) et (b)). La diffraction électronique associée (figure 4.5(c)) montre que ces derniers sont cristallins, orientés aléatoirement (anneaux de points) et enrobés dans un amorphe (halos diffus). Les taches de diffraction sont

positionnées sur des cercles dont les distances correspondent bien, dans l'espace réel, à du GeTe, en bon accord avec l'analyse XRD précédente.

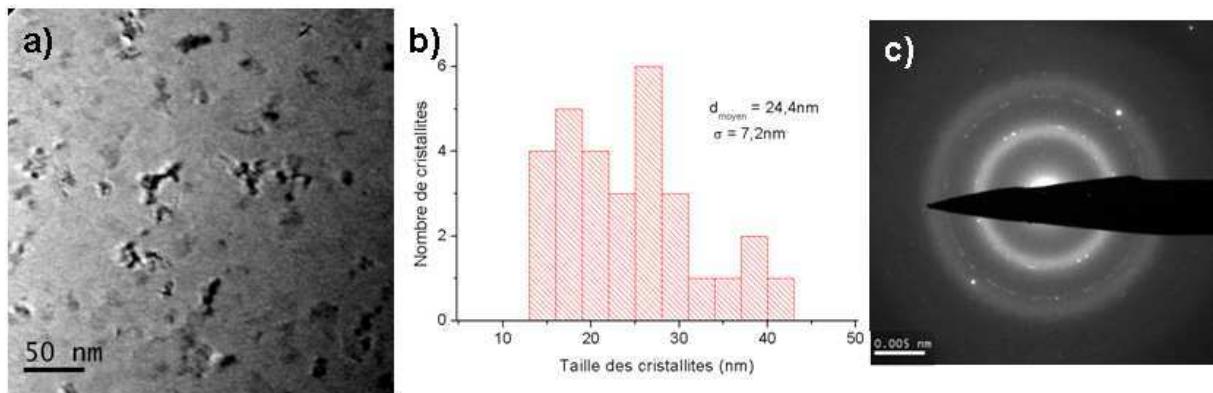


Figure 4.5 : Observations MET en vue plane (a), Histogramme des tailles de cristallites observés en vue plane(b), diffraction électronique associée (c) du matériau $(\text{GeTe})_{75}(\text{GaSb})_{25}$ recuit à 250°C .

Pour un échantillon recuit à 335°C , on observe l'apparition en vue plane de dendrites de taille moyenne 145 nm (figure 4.6(a) et (b)). On retrouve également des domaines cristallins plus petits, d'une vingtaine de nm, comme ceux observés à 250°C . Ces derniers sont surtout visibles dans les images en champ sombre (insert fig. 4.6(a)). La diffraction électronique associée (figure 4.6(c)) confirme la présence de domaines cristallins (anneaux de points), orientés aléatoirement, dont les distances interatomiques correspondent bien à du GeTe et de GaSbTe cubiques, enrobés dans un amorphe.

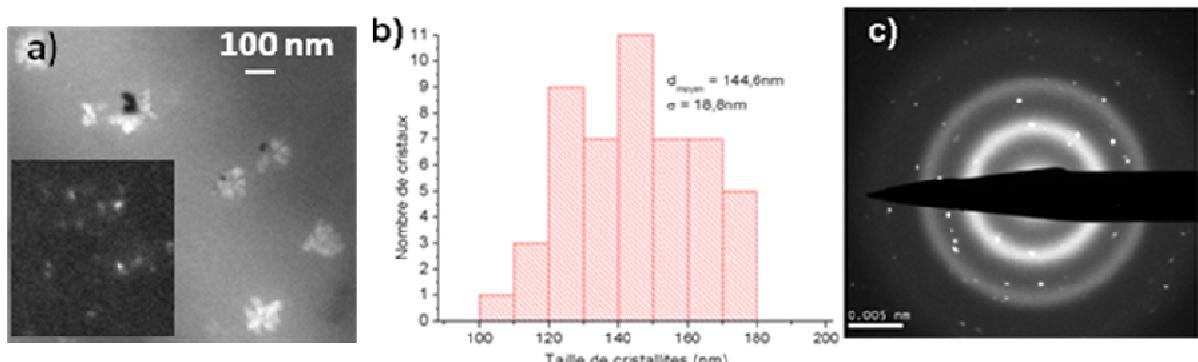


Figure 4.6 : Observations MET en vue plane et champ sombre en insert (a) Histogramme des tailles de cristallites observés en vue plane (b) et la diffraction électronique associée (c) du matériau $(\text{GeTe})_{75}(\text{GaSb})_{25}$ recuit à 335°C .

L'observation en vue sur la tranche montre que les dendrites (fig. 4.7(c)) traversent pratiquement toute la couche (fig. 4.7(b)). Les images en haute-résolution confirment qu'elles sont bien cristallines et enrobées dans une matrice amorphe (fig. 4.7(c)). Une fine couche de silice (2 nm)

est présente à l'interface avec le Si (fig. 4.7(a)). L'analyse de Fourier des images haute-résolution confirme à nouveau la présence de cristaux de GeTe et de GaSbTe cubiques, qu'il est cependant difficile de distinguer entre eux sur le plan morphologique.

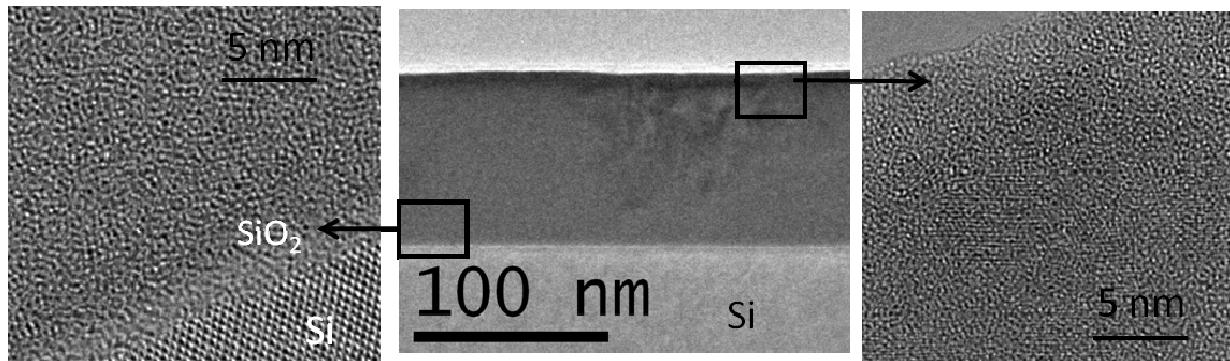


Figure 4.7: Images en vue "sur la tranche" du $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$ recuit à $335^{\circ}C$, en haute-résolution près de l'interface (a), vue d'ensemble en champ clair (b) et en haute-résolution sur une dendrite cristalline (c).

Enfin, pour un échantillon recuit à $355^{\circ}C$, on observe des dendrites beaucoup plus grandes, de taille moyenne 616 nm (figure 4.8(a et c)). Les images en champ sombre (figure 4.8(b)) montrent qu'il existe aussi des domaines cristallins plus petits (certains de l'ordre de la centaine de nanomètres et d'autres de la vingtaine de nm). La diffraction électronique (figure 4.8(d)) confirme que le matériau est bien cristallisé mais le nombre important d'anneaux dont les distances sont proches rend plus difficile son indexation.

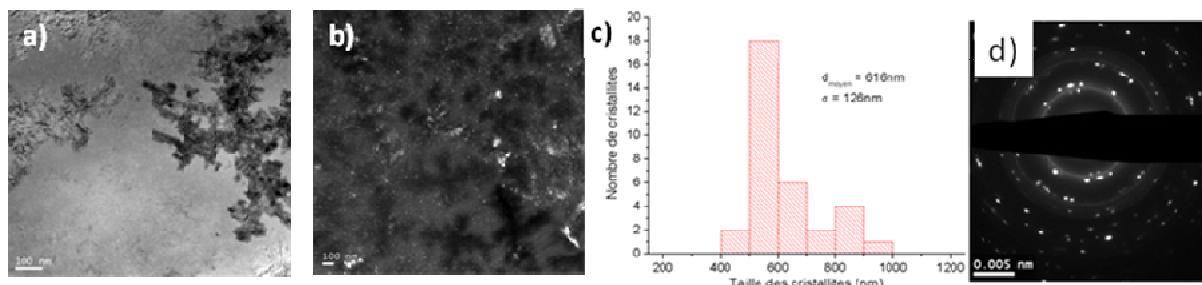


Figure 4.8 : Observations MET en vue plane du matériau $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$ recuit à $355^{\circ}C$ (a) et champ sombre associé (b) Histogramme des tailles des gros dendrites observés en vue plane (c) et diffraction électronique associée(d) .

L'observation en vue "sur la tranche" de cet échantillon est montrée sur la fig. 4.9. La couche est presque totalement cristallisée (fig. 4.9(b)) avec la présence de gros cristallites d'une cinquantaine de nm (fig. 4.9(a)) mais aussi de plus petits cristaux (3-20 nm) (fig. 4.9(c)). Une couche interfaciale (SiO_2) de 4 nm sépare la couche de $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$ du substrat de Si. L'analyse de Fourier des

images haute-résolution permet de confirmer la présence des trois phases attendues : le GeTe et le GaSbTe cubiques (difficile à distinguer entre eux sur le plan morphologique), comme précédemment, mais également des petits cristaux (entre 3 et 10 nm) de Ge (voir insert fig. 4.9(a)).

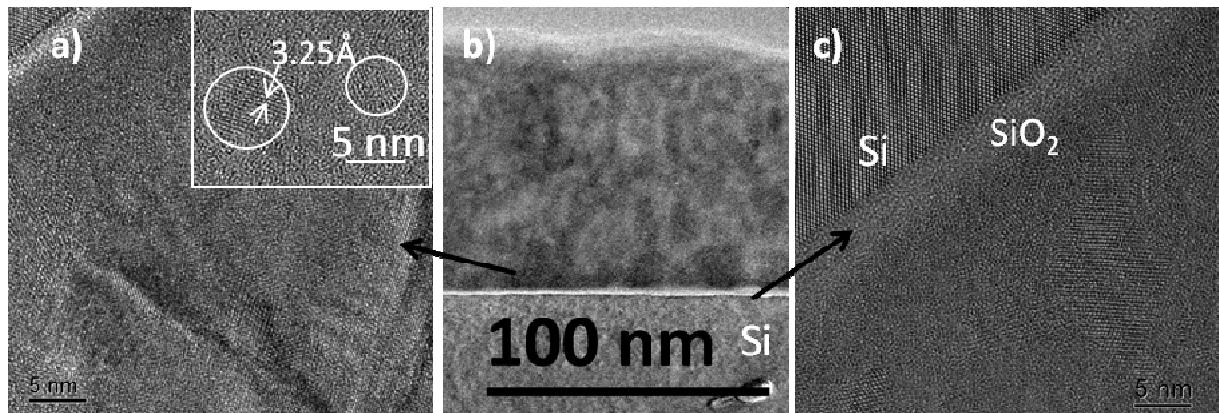


Figure 4.9: Images en vue sur la tranche du $(\text{GeTe})_{75}(\text{GaSb})_{25}$ recuit à 355°C , en haute-résolution près de l'interface montrant un gros cristallite (a), image haute résolution en champ clair (b) et image haute-résolution près de l'interface montrant des cristaux plus petits (c). En insert, image haute-résolution à plus petit grandissement montrant des zones de contraste plus clair, amorphes, de 2 nm de diamètre.

Une étude STEM-EELS est réalisée afin d'identifier ces différents types de cristaux. Cette étude est réalisée en différents endroits de la couche, avec une sonde nanométrique, sur des échantillons en vue "sur la tranche" et en vue plane. Cette analyse confirme que les éléments Ge, Sb, Te et Ga sont tous présents dans la couche (figure 4.10). La seule différence détectée d'une région à l'autre est la présence (ou pas) de Ga. En vue "sur la tranche", il semblerait en particulier que l'on détecte de moins en moins de Ga lorsque l'on se rapproche de la surface de la couche. On peut donc supposer que les cristaux de GaSbTe sont présents en plus grande quantité près de l'interface.

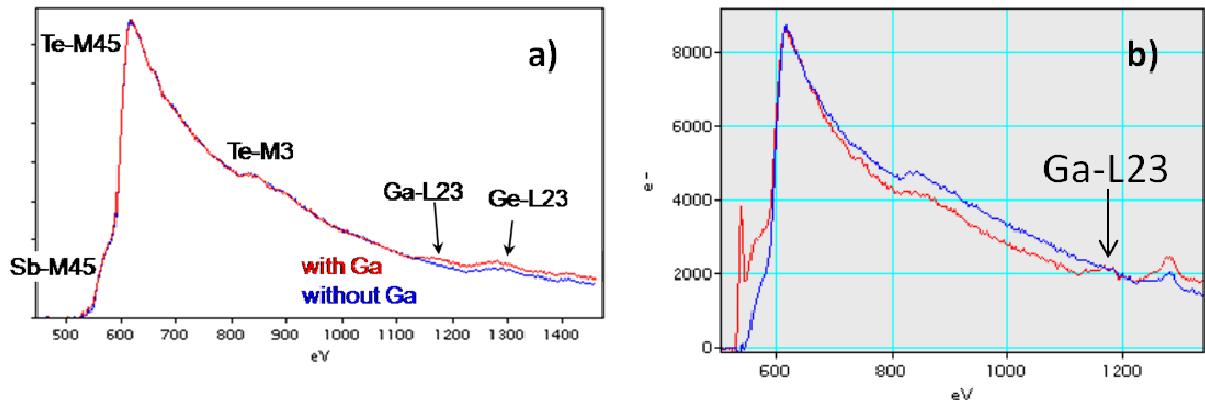


Figure 4.10 : Profils EELS associés à la couche mesurés sur un échantillon en vue plane (a) et en vue sur la tranche(en rouge, spectre dans une région plus proche de l'interface que pour le spectre bleu) pour le matériau $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$ recuit à 355°C.

En conclusion, l'ajout d'une quantité importante de GaSb ($> 15\%$) permet de retarder la température de cristallisation du GeTe si bien que globalement la T_c est plus importante (T_c électrique prise en compte pour le 25% de GaSb). Différentes phases sont obtenues aux différents stades de la cristallisation : GeTe cubique, GaSbTe cubique et Ge cubique. Les grains croissent en forme de dendrites.

Le GaSb incorporé dans le GeTe permet ainsi de retarder la cristallisation du GeTe, mais qu'en est-il de la rapidité du changement de phase cristallin/amorphe ?

1.1.2 Cristallisation de l'amorphe « fondu trempé »

L'étude de l'amorphisation du GeTeGaSb a été réalisée par testeur statique. Nous constatons que les matériaux $(GeTe)_{85}(GaSb)_{15}$ et $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$ cristallins s'amorphisent difficilement (figure 4.11). En effet pour un film de GeTe, un contraste de 0,7-0,75 est obtenu pour une puissance de 70mW et un temps de 300 ns (cf. chapitre 3). Alors que pour les mêmes puissances et temps d'amorphisation, dans des conditions identiques d'empilement et d'épaisseur, le $(GeTe)_{85}(GaSb)_{15}$ s'amorphise très légèrement avec l'obtention d'un contraste de 0,9-0,95 et de même pour le $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$ avec l'obtention d'un contraste de 0,85-0,9. La difficulté d'amorphisation peut-être due à la présence de dendrites dans le matériau cristallin. Il est ainsi difficile d'amorphiser les matériaux $(GeTe)_{85}(GaSb)_{15}$ et $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$.

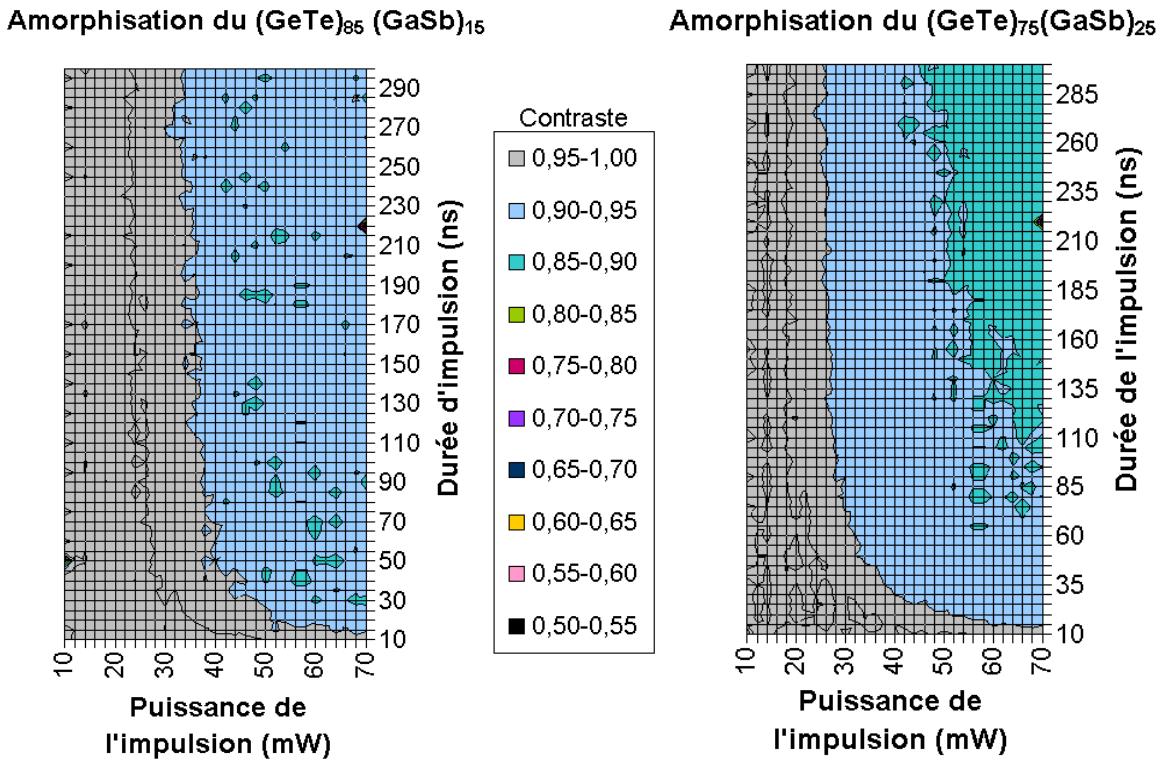


Figure 4.11 : Représentation de l'amorphisation laser des matériaux $(GeTe)_{85}(GaSb)_{15}$ et $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$ cristallins en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

Lors de la recristallisation par laser, ces deux matériaux se comportent différemment. Le $(GeTe)_{85}(GaSb)_{15}$ (figure 4.12) recristallise avec un contraste de 0,7-0,8 en 250 ns alors que le $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$ (figure 4.13) recristallise très faiblement, avec un contraste de 0,1-0,2 en 400 ns. Il semble ainsi difficile d'amorphiser ou recristalliser ces deux matériaux. En général pour des conditions d'amorphisation semblables 60mW et 100ns d'impulsion laser, les matériaux sont dans le même état, ainsi le $(GeTe)_{85}(GaSb)_{15}$ paraît recristalliser mieux mais ce matériau a tout de même un comportement lent.

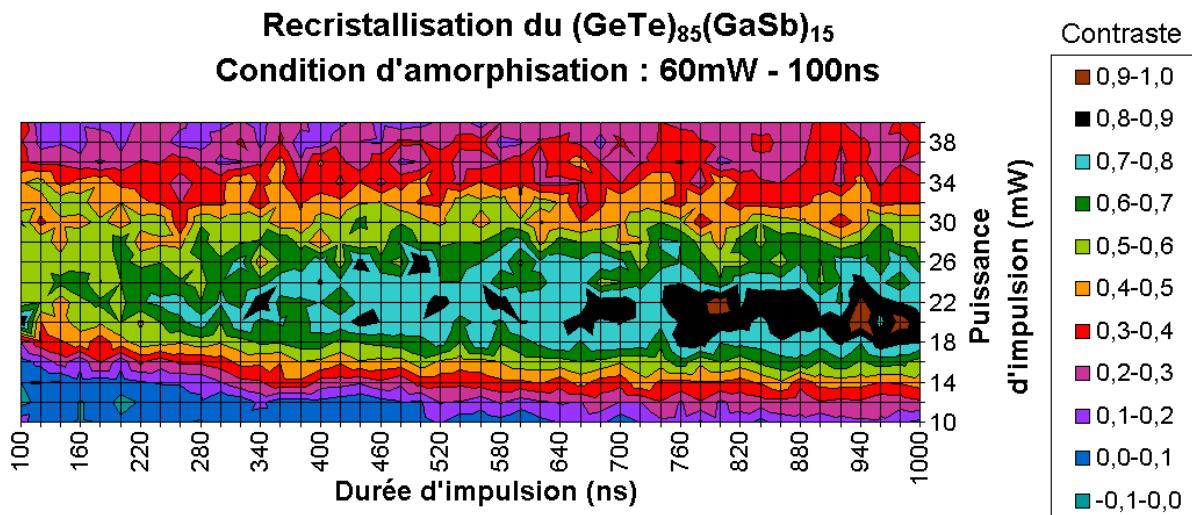


Figure 4.12 : Représentation de la recristallisation laser du matériau $(GeTe)_{85}(GaSb)_{15}$ « fondu trempé » en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

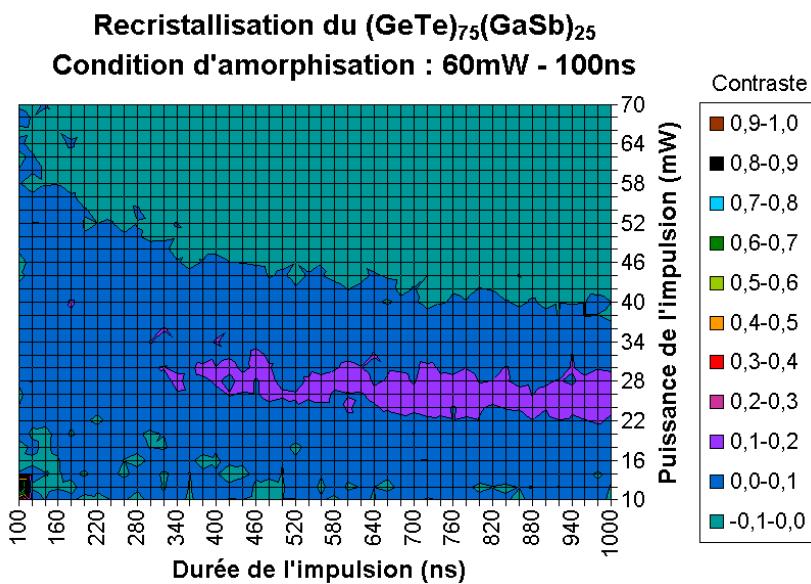


Figure 4.13 : Représentation de la recristallisation laser du matériau $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$ « fondu trempé » en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

1.1.3 Performances électriques

Le matériau quaternaire $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$ a été intégré dans des cellules de test de type PME1 (cf. chapitre 2). Il présente la température de cristallisation la plus élevée selon les mesures optiques. Comme nous l'avons vu précédemment, le $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$ cristallise à température élevée, ainsi les dispositifs n'étaient pas cristallins en sortie de fabrication. Une cristallisation a été préalablement réalisée sur les cellules avec une impulsion électrique de 4V pendant un temps de 1 μ s avec un temps de montée et descente de 500 ns. Des impulsions RESET ont ensuite été appliquées d'une tension variant entre 0 à 13 V et de durées de 500 ns, 1 μ s et 5 μ s (figure 4.14). Nous en concluons que le $(GeTe)_{75}(GaSb)_{25}$ est un matériau très lent par rapport au $Ge_{53}Te_{47}$, quelques μ s sont nécessaires pour l'amorphiser. Quelle que soit la durée de l'impulsion, on remarque que l'amorphisation débute à la même tension (3,5V). Une amorphisation en deux temps est notée notamment pour l'impulsion de durée 5 μ s, peut-être est-ce dû aux différentes types de grains observés en MET, ce qui induit différentes phases à amorphiser.

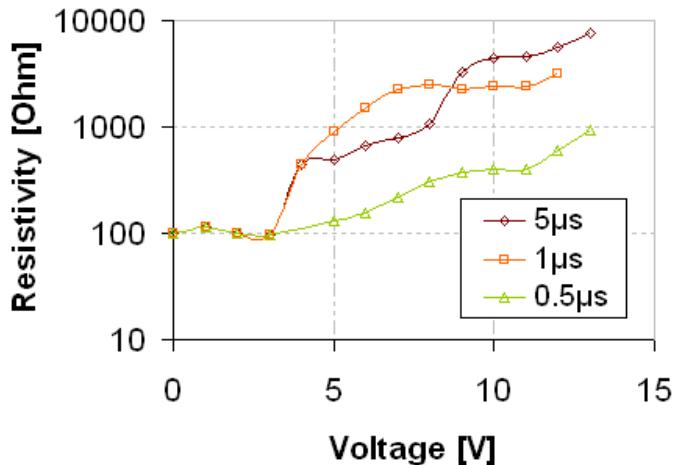


Figure 4.14 : Caractéristique R-V du $(\text{GeTe})_{75}(\text{GaSb})_{25}$ intégré en cellule PME1.

1.1.4 Conclusion

Lors de l'incorporation de GaSb au matériau GeTe, un retard à la cristallisation de l'amorphe « tel que déposé » est noté dû à l'incorporation de nouveaux éléments, la stabilité de la phase amorphe est améliorée [VanPieterson03]. L'amorphisation et la cristallisation du matériau « fondu trempé » sont des processus plus lents que pour le matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$. Dans les dispositifs, une impulsion RESET a lieu en quelques μs .

Ce matériau quaternaire $(\text{GeTe})_{75}(\text{GaSb})_{25}$ est donc trop lent pour les applications automobiles visées. Est-ce un problème de ce matériau quaternaire dû notamment à la formation de dendrites ou bien des matériaux quaternaires en général ? L'élément Ga permet de stabiliser la phase amorphe mais ralentit le changement de phase. Qu'en est-il de l'élément In qui permet d'augmenter la vitesse de cristallisation [Van Pieterson05] ?

1.2 GeTe-InSb

Les matériaux quaternaires GeTeInSb sont plus présents dans la littérature que le GeTeGaSb. En effet, plusieurs études optiques ont été menées afin d'utiliser ce matériau pour les applications disques optiques [Abiko01] [Inoue01] [Kato02]. L'incorporation d'azote dans ces matériaux a ainsi été analysée afin d'augmenter la vitesse de transfert des données dans les disques optiques [Yeh05] [Yeh04]. D'après Lee et col. [Lee08], le matériau $\text{In}_2\text{Ge}_8\text{Sb}_{85}\text{Te}_5$ présente une cristallisation rapide de l'amorphe « tel que déposé » au testeur statique dû aux faibles énergies de liaisons du In et In-Sb, ce qui promet un matériau intéressant pour les applications mémoires.

La cristallisation des matériaux GeTe-InSb amorphe « tel que déposé » et amorphe « fondu trempé » a été analysée dans un premier temps. Les performances des dispositifs intégrés sont ensuite étudiées afin de confirmer l'étude.

1.2.1 Cristallisation de l'amorphe « tel que déposé »

L'étude du GeTe avec 0, 10 et 15% d'InSb incorporé, sous la forme de couches de 100 nm déposées sur Si, présente au réflectomètre une température de cristallisation augmentée par rapport au $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ (figure 4.15). Pour un pourcentage d'InSb intégré compris en 10 et 20%, la température de première cristallisation est comprise entre 195°C et 201°C. Un retard à la cristallisation est ainsi noté par rapport au $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$. Une cristallisation en deux étapes est observée pour ces deux compositions à 250°C et 270°C pour $(\text{GeTe})_{90}(\text{InSb})_{10}$ et $(\text{GeTe})_{85}(\text{InSb})_{15}$ respectivement.

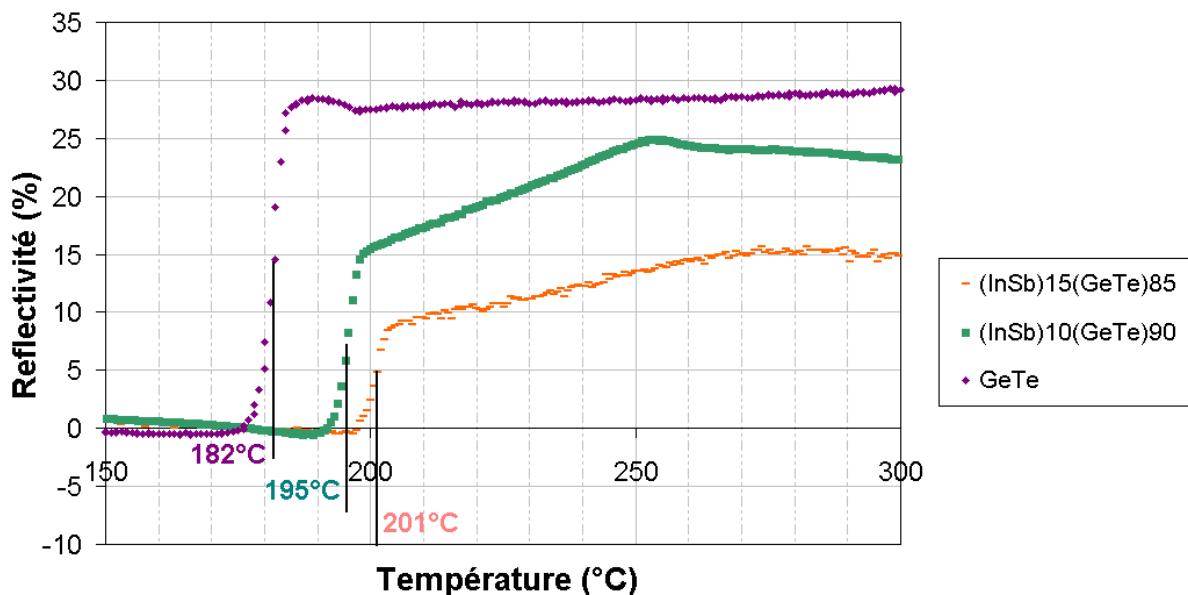


Figure 4.15 : Réflectivité en fonction de la température pour différents dopage en InSb du GeTe.

Lors de la mesure en résistivité 4 pointes des matériaux quaternaire d'épaisseur 100 nm déposée sur SiO_2 , une augmentation de la température de cristallisation est également constatée avec le pourcentage en InSb (figure 4.16). Pour des pourcentages d'InSb de 10 et 15%, la température de cristallisation mesurée est 12°C supérieure par rapport aux mesures optiques. Cet écart provient de la présence de couches interfaciales SiO_2 de 500 nm et de la couche de « capping » ZnS-SiO_2 de 3 nm.

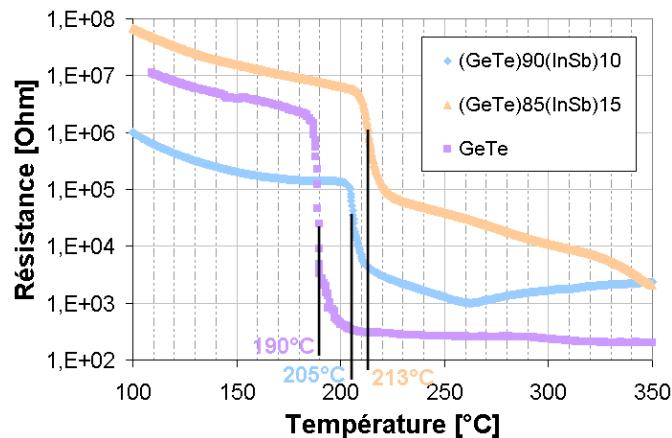


Figure 4.16 : Résistance en fonction de la température pour différents dopage en InSb du GeTe.

Notons que pour ce matériau, nous n'avons pas cherché à déterminer les différentes phases cristallines mises en jeu.

1.2.2 Cristallisation de l'amorphe « fondu trempé »

L'amorphisation des structures « IPIM » de $(\text{GeTe})_{90}(\text{InSb})_{10}$ et $(\text{GeTe})_{85}(\text{InSb})_{15}$ est étudiée au testeur statique (figure 4.17). Le $(\text{GeTe})_{85}(\text{InSb})_{15}$ s'amorphise plus rapidement que le $(\text{GeTe})_{90}(\text{InSb})_{10}$. En effet, à 70 mW, ils s'amorphisent en 25 et 35 ns respectivement. Cependant, le $(\text{GeTe})_{85}(\text{InSb})_{10}$ s'amorphise avec un contraste de 0,75-0,80 plus rapidement (100 ns à 70 mW), au lieu de 280 ns pour le $(\text{GeTe})_{90}(\text{InSb})_{10}$. A titre de comparaison, à 70mW et 300ns, le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ s'amorphise avec un contraste légèrement plus important de 0,7-0,75.

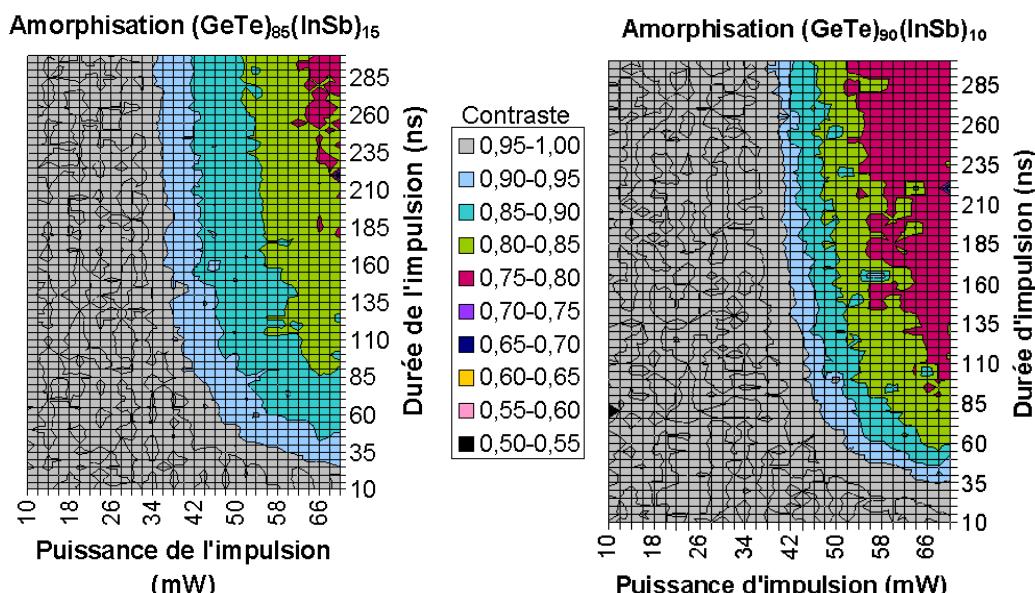


Figure 4.17 : Représentation de l'amorphisation laser des matériaux $(\text{GeTe})_{85}(\text{InSb})_{15}$ et $(\text{GeTe})_{90}(\text{InSb})_{10}$ cristallins en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

La recristallisation des points amorphes « fondu trempé » sous les mêmes conditions laser est étudiée pour les matériaux $(\text{GeTe})_{85}(\text{InSb})_{15}$ et $(\text{GeTe})_{90}(\text{InSb})_{10}$ (figure 4.18 et figure 4.19) : le contraste amorphe-cristallin obtenu est identique en fonction de la puissance et de la durée d'impulsion (figure 4.17). Le processus de recristallisation du $(\text{GeTe})_{90}(\text{InSb})_{10}$ semble aussi rapide que le $(\text{GeTe})_{85}(\text{InSb})_{15}$ pour de faibles temps. A des temps plus élevés, vers 300 ns, la réflectivité cristalline initiale est obtenue pour le $(\text{GeTe})_{90}(\text{InSb})_{10}$. Il est difficile de comparer la recristallisation du point amorphe avec le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ car le contraste d'amorphisation initial est plus faible pour le GeTeInSb .

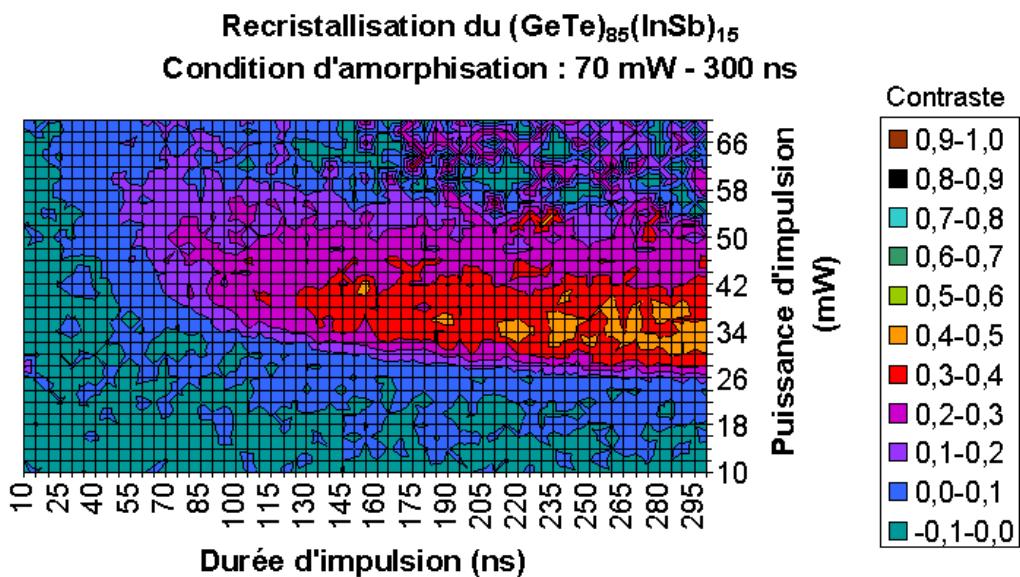


Figure 4.18 : Représentation de la recristallisation laser du matériau $(\text{GeTe})_{85}(\text{InSb})_{15}$ « fondu trempé » en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

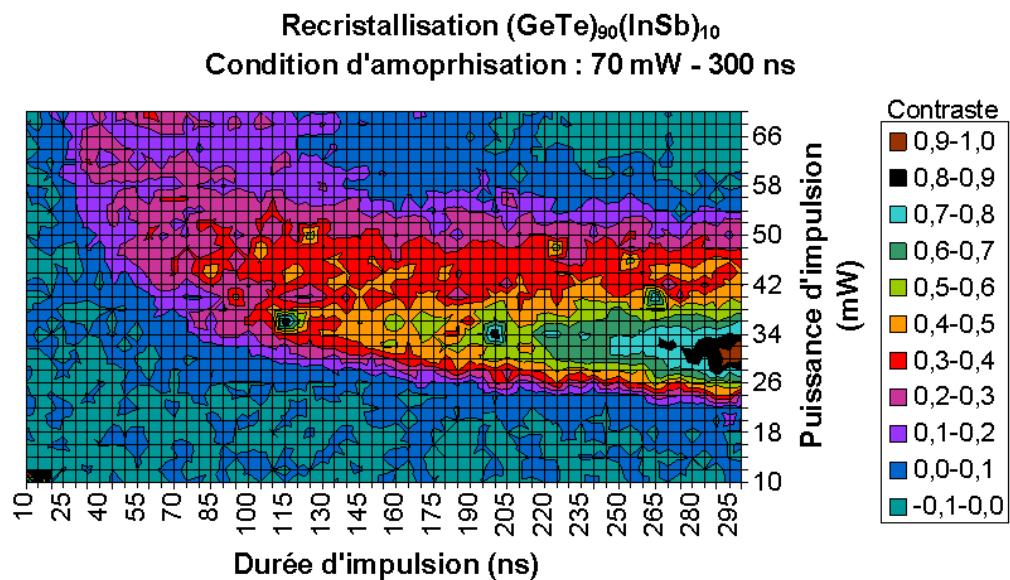


Figure 4.19 : Représentation de la recristallisation laser du matériau $(GeTe)_{90}(InSb)_{10}$ « fondu trempé » en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

Le mécanisme de cristallisation n'a pas été mis en évidence car un contraste amorphe-cristallin trop faible est obtenu. Dans la littérature, le mécanisme dépend de nombreux facteurs comme la composition du film. Yeh et col., [Yeh05] considèrent le $Ge_{4,5}In_4Sb_{65,95}Te_{25,55}$ comme un matériau à croissance rapide car la cristallisation d'un point amorphe « fondu trempé » se réalise par la croissance des grains à partir de l'interface amorphe-cristal [Reed-Hill92] [Porter92]. Au contraire, les études de Morikawa [Morikawa07] montrent un matériau InGeTe dopé dont le mécanisme de cristallisation est dominé par la nucléation à cause d'une concentration élevée en Te.

Pour conclure, le matériau $(GeTe)_{90}(InSb)_{10}$ présente des conditions d'amorphisation et recristallisation en optique plus rapides que le $(GeTe)_{85}(InSb)_{15}$. Qu'en est-il du dispositif électrique ?

1.2.3 Performances électriques

Les caractéristiques R-V de $(GeTe)_{90}(InSb)_{10}$ et $(GeTe)_{85}(InSb)_{15}$ intégrés en cellules de type PME1 sont représentées en figure 4.20. Le GeTeInSb cristallise à des températures élevées, ainsi les matériaux n'étaient pas cristallins après le recuit des dispositifs durant une heure à 300°C. Ainsi, une impulsion électrique de 4 V pendant un temps de 1 μ s avec une montée et descente de 500 ns a été préalablement appliquée sur les cellules afin de cristalliser les matériaux. Des impulsions RESET ont été appliquées en variant la tension de 0 à 7 V durant 100 ns, 200 ns et 500 ns (figure 4.20). Les deux compositions cristallisent à la tension de seuil de 2 V, elle est de 1 V pour le $Ge_{53}Te_{47}$. Le contraste entre les deux états amorphe et cristallin est de 2 décades à 500 ns, alors qu'il est de presque 3 à 500 ns pour le $Ge_{53}Te_{47}$. La transition SET/RESET se fait à 5 V pour le $(GeTe)_{90}(InSb)_{10}$ et 4,5 V pour le $(GeTe)_{85}(InSb)_{15}$ qui s'amorphise plus rapidement. Pour comparaison, la transition SET/RESET du $Ge_{53}Te_{47}$ s'effectue à 5,5 V. Ainsi, le GeTeInSb cristallise plus lentement que le GeTe avec un contraste beaucoup plus faible mais il s'amorphise plus rapidement.

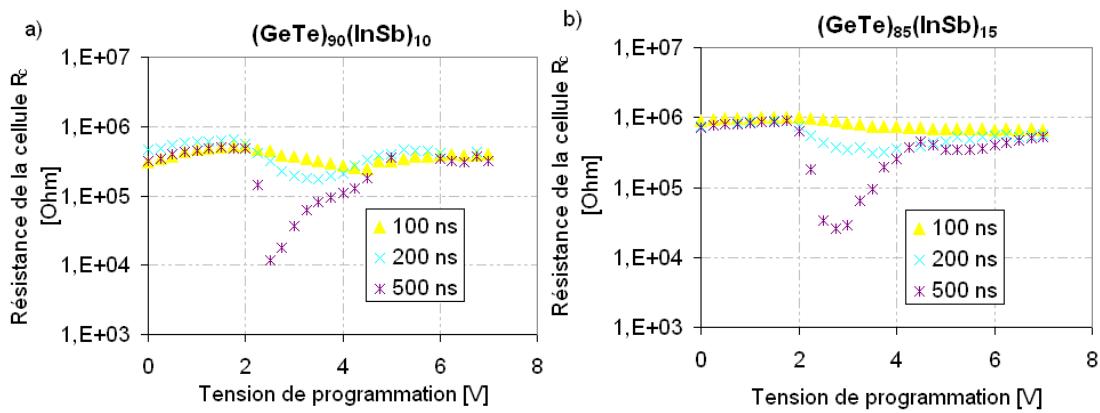


Figure 4.20 : Caractéristiques R-V du (a) $(\text{GeTe})_{90}(\text{InSb})_{10}$ et (b) $(\text{GeTe})_{85}(\text{InSb})_{15}$ intégrés en cellules PME1.

1.2.4. Conclusion

Les dispositifs des matériaux GeTeInSb étudiés présentent des transitions de cristallisation (SET) et amorphisation (RESET) rapides. Mais les impulsions nécessaires sont trop longues (500 ns) afin d'obtenir un quelconque contraste. A notre connaissance, il n'est fait état d'aucun dispositif intégrant le matériau GeTeInSb dans la littérature afin de comparer.

1.3 Conclusion

Les matériaux GeTeInSb étudiés semblent plus intéressants pour les applications mémoires que le GeTeGaSb, au niveau des vitesses de fonctionnement des dispositifs électriques. Cependant, les performances électriques du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ sont meilleures en termes de vitesse de fonctionnement et contraste. Des impulsions de 25 ns suffisent au $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ pour cristalliser et amorphiser le matériau avec un contraste de plus de deux décades.

Ainsi, le dopage par éléments lourds de type GaSb et InSb permet effectivement un retard à la cristallisation. L'augmentation de la température de cristallisation est due au retard engendré par les différents éléments incorporés. Le mécanisme de cristallisation en devient plus complexe. Pour le GeTeGaSb, la formation de dendrites mélangées à des grains complique certainement l'amorphisation, c'est pourquoi des temps de $1\mu\text{s}$ sont nécessaires. Pour le GeTeInSb, des vitesses de fonctionnement plus élevées sont observées, mais elles ne suffisent pas pour les applications mémoires visées. Peut-être que varier la composition des différents éléments permettrait d'augmenter les performances de ces matériaux intégrés en dispositifs, notamment la composition en Sb.

Nous allons maintenant voir l'influence de l'incorporation d'éléments légers au niveau des performances mémoires et notamment concernant le mécanisme de cristallisation.

2 Alliage avec des éléments légers (Dopage par abus de langage)

Le dopage du GeTe peut s'effectuer par l'incorporation de différents éléments de la colonne III, soit le bore un élément trivalent, de la colonne IV, soit le carbone un élément tétravalent et un élément de la colonne V, soit l'azote un élément pentavalent. Ces éléments dopants permettent dans de nombreux cas un retard à la cristallisation qui induit une meilleure stabilité de la phase amorphe [Raoux07]. Dans cette partie l'impact de ces éléments sur le mécanisme de cristallisation du GeTe est évalué. L'analyse porte dans un premier temps sur les études optiques et morphologiques puis dans un second temps sur l'étude des dispositifs électriques. Pour tous les matériaux GeTe dopés, la couche à changement de phase est déposée à l'aide d'une monocible Ge₅₀Te₅₀ sur substrat Si, SiO₂ ou « IPIM » pour les études matériaux et intégrés en cellules de type PME1 pour les études de dispositifs électriques.

L'incorporation d'azote dans le GeSb est analysée dans un premier temps. Les dopages azote et carbone du GeTe sont comparés dans un second temps. Ces deux éléments ont tendance à se lier au matériau à changement de phase. Le carbone peut former 4 liaisons (2s²2p²) et l'azote peut former 3 liaisons (2s²2p³). Nous nous intéresserons enfin au bore.

L'élément bore est considéré comme un élément inerte. Il peut former trois liaisons (2s²2p¹). Mais il aurait tendance à moins perturber le réseau cristallin du matériau à changement de phase que les autres éléments cités ci-dessus, en ne se liant pas aux éléments lourds [Power99]. Son comportement est différent des dopages azote et carbone.

2.1 GeSb dopé N

2.1.1 Mesures de composition

Le GeSb dopé azote est obtenu par pulvérisation réactive à partir d'une cible de Ge et d'une cible de Sb. Afin d'obtenir un dopage azote avec différentes concentrations dans le matériau, le gaz réactif (diazote mélangé à de l'argon) est introduit à des débits différents. La composition en Ge et Te des matériaux a été évaluée par RBS et la quantité de bore par mesures NRA.

Le tableau 4.1 présente les mesures de compositions des couches pour trois concentrations différentes en azote. Il faut noter que le rapport Ge/Sb reste constant aux erreurs de mesures près, quelle que soit la quantité d'azote et est équivalent au matériau non dopé.

Débit N ₂ (sccm)	Pourcentage atomique en Ge	Pourcentage atomique en Sb	Rapport Sb / Ge	Pourcentage atomique en N
0	18,1 (± 1)	81,9 (± 1)	4,52 ($\pm 0,05$)	0
2,5	17,4 (± 1)	77,4 (± 5)	4,45 ($\pm 0,05$)	5,2 ($\pm 0,5$)
5	16,2 (± 1)	74,9 (± 5)	4,62 ($\pm 0,05$)	8,9 ($\pm 0,5$)

Tableau 4.1 : Paramètres de dépôt et résultats des analyses RBS et NRA pour les matériaux GeSb dopés azote déposés par co-pulvérisation des cibles Ge et Sb. Les puissances appliquées sur les cibles de Ge et Sb sont respectivement de 40W et 110W.

2.1.2 Etude de la cristallisation de l'amorphe « tel que déposé » par recuit thermique

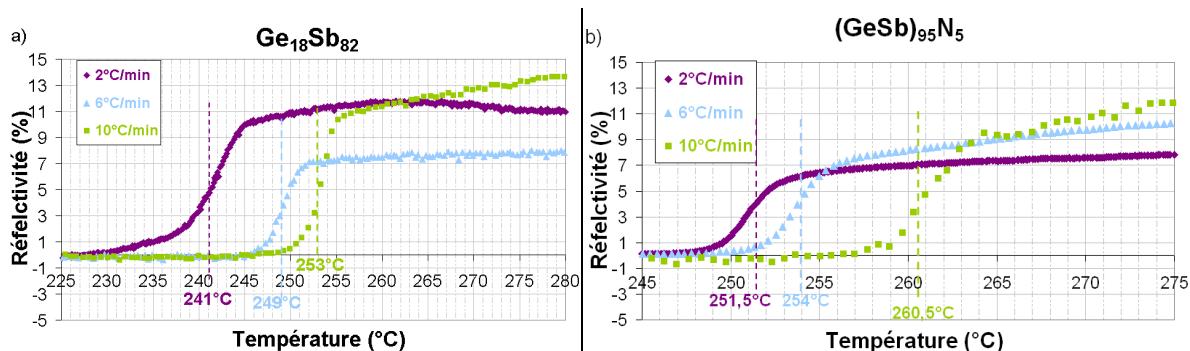
La température de cristallisation, l'énergie d'activation et la stabilité de la phase amorphe du matériau GeSb dopé azote « tel que déposé » vont être étudiés dans cette partie.

a) Mesure de la température de cristallisation

Les matériaux GeSb dopés azote ont été étudiés au réflectomètre pour différentes rampes de température allant de 2 à 10°C/min (figure 4.21) sur des échantillons de 100 nm déposés sur substrat Si/SiO₂ (800 nm).

Les T_c correspondantes au dopage azote augmentent avec les rampes de température et le dopage en azote de 241°C à 253°C pour le Ge₁₈Sb₈₂, de 251,5°C à 260,5°C pour le (GeSb)₉₅N₅ et enfin de 260,5°C à 269°C pour le (GeSb)₉₁N₉ pour des rampes entre 2°C/min et 10°C/min (figure 4.21).

La transition devient moins franche lorsque la quantité de dopant ajoutée augmente. Le dopant perturbe ainsi la cristallisation.



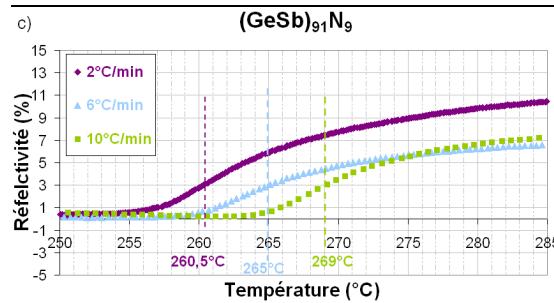


Figure 4.21 : Evolution de la température de cristallisation en fonction des différentes rampes de chauffage pour les matériaux GeSb dopé azote 0% (a), 5% (b) et 9% (c).

L'augmentation de la température de cristallisation avec le dopage est aussi confirmée par les mesures de résistivité obtenues pour une rampe de 10°C/min sur les échantillons déposés sur Si/ 800 nm de SiO₂ puis protégés par une fine couche de 3 nm de ZnS-SiO₂ afin de s'affranchir des risques d'oxydation thermique qui dégradent le matériau aux températures supérieures à 300°C (figure 4.22). Les valeurs des températures de cristallisation déterminées à 50% de la transition sont supérieures de + 20°C environ par rapport aux caractérisations optiques. Cet écart est attribué à un effet du substrat.

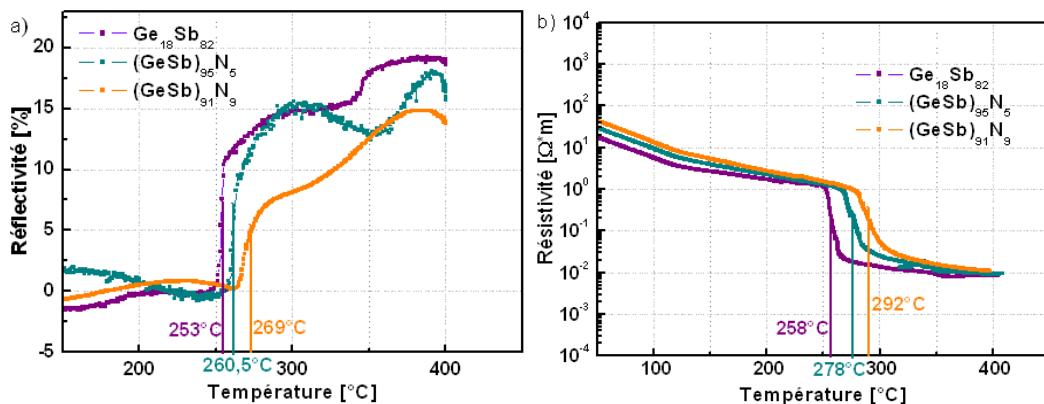


Figure 4.22 : Evolution de (a) la réflectivité et de (b) la résistivité de GeSb dopé azote en fonction de la température (rampe 10°C/min) pour différentes concentrations de dopants.

Quelques études sur le GeSb dopé azote ont été publiées ces dernières années [Fu09] [Lee09] [Zhang10]. Ces travaux montrent tous un retard à la cristallisation comme nous venons de le voir avec la formation de plus petits grains. Cette augmentation de la température de cristallisation est également corrélée à une meilleure stabilité de la phase amorphe. Nous allons le vérifier dans la partie suivante.

b) Estimation d'archivage : Energie d'activation

Les énergies d'activations de Kissinger ont été déterminées en fonction des mesures de réflectivité à différentes rampes en températures (figures 4.21). Sur les graphes sont reportées les

différentes températures de cristallisation, en traçant $\ln(a/T_c^2)$ en fonction de $1/kT_c$, avec a la rampe de température, pour GeSb dopé azote (figure 4.23). Les énergies d'activation sont extraites par régression linéaire.

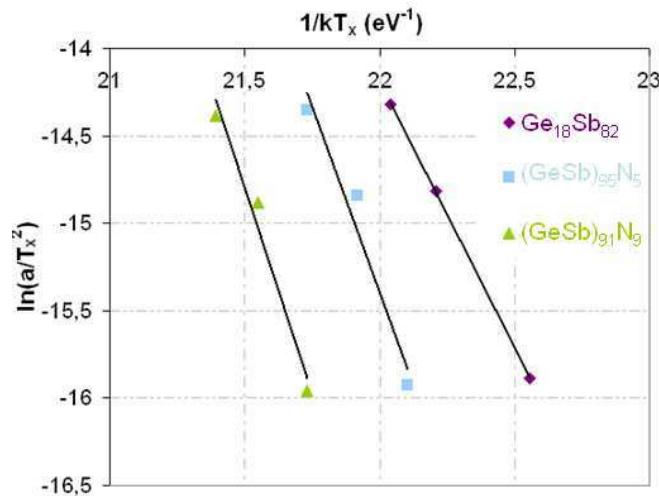


Figure 4.23 : Diagramme de Kissinger pour les différents matériaux GeSb dopés azote. Les énergies d'activation de la cristallisation correspondent à l'opposé des pentes des régressions linéaires.

Le tableau 4.2 récapitule les températures de cristallisation ainsi que les énergies d'activation de la cristallisation obtenues en réflectivité pour une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ pour le GeSb dopé azote. L'augmentation de la température de cristallisation induit une hausse de l'énergie d'activation avec une saturation pour une incorporation d'éléments azote supérieure à 5%. Ainsi le $(GeSb)_{91}N_9$ présente une hausse de 53% de sa barrière d'activation de cristallisation par rapport au GeSb non dopé.

Pourcentage atomique d'azote	Température de cristallisation ($^\circ\text{C}$) $\pm 1^\circ\text{C}$	Energie d'activation de Kissinger (eV) $\pm 0,15$ eV
0	253	3,04
5	261	4,22
9	271	4,66

Tableau 4.2 : Tableau récapitulatif des températures de cristallisation et énergies d'activation de cristallisation des matériaux GeSb dopé azote. Les températures de cristallisation correspondent à la moyenne de celles obtenues au travers des différentes techniques pour une rampe de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

c) Estimation du temps d'archivage : Stabilité de la phase amorphe

La stabilité de la phase amorphe des matériaux est évaluée à partir de la loi d'Arrhenius décrivant le temps de cristallisation comme vu au chapitre 3, avec l'équation 3.1. Cette estimation

permet une première évaluation des performances en rétention des matériaux avant d'obtenir des valeurs plus fiables sur les dispositifs. Les graphes (figure 4.24) représentent le temps de rétention en fonction de la température pour le GeSb dopé azote. Les temps de cristallisation pour chaque isotherme ont été déterminés à partir des mesures de réflectivité. Les températures indiquées représentent la température de fonctionnement estimée pour 10 ans de fonctionnement en fonction de l'incorporation des éléments dopants. Une rétention de 10 ans est obtenue à 155°C pour le GeSb non dopé et 189°C pour 9% d'azote incorporé. Ces valeurs entrent dans les spécifications de notre cahier des charges, c'est-à-dire 10 ans de rétention à 150°C pour les applications mémoires embarquées.

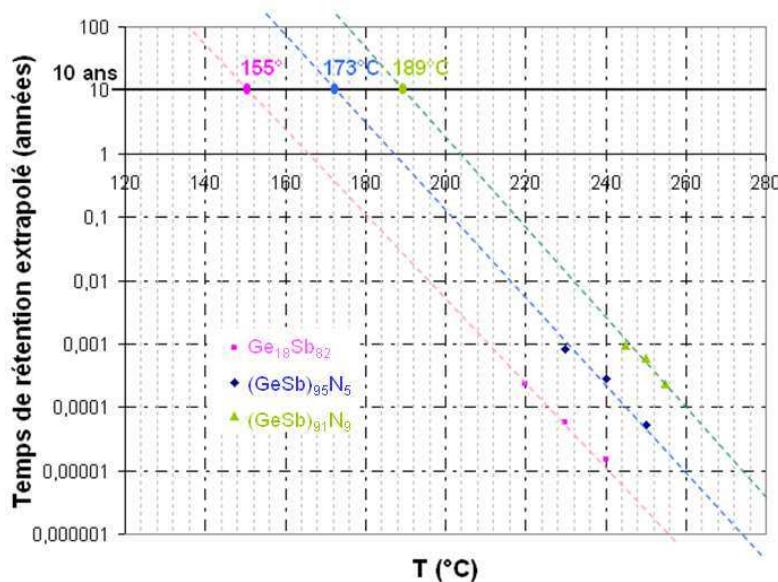


Figure 4.24 : Représentation de la température de rétention extrapolée à 10 ans pour les matériaux GeSb dopés azote déposés en pleine plaque.

Ces estimations sont prometteuses, mais elles sont déterminées à partir du matériau amorphe « tel que déposé ». Pour être plus fiable, il faut se baser sur les estimations du temps de rétention des dispositifs à partir de l'amorphe « fondu trempé ».

L'influence du dopant azote sur le mécanisme de cristallisation du GeSb a été étudiée dans la section suivante.

2.1.3 Rôle du dopant sur la cristallisation du matériau amorphe « tel que déposé » :

a) Modification de l'environnement du GeSb : Liaisons de l'élément dopant

Afin de localiser l'élément azote dans le matériau, une analyse des liaisons chimiques GeSb-N est nécessaire.

Le suivi de l'évolution des liaisons dans le matériau GeSb pendant la transition amorphe-cristal permet de comprendre le rôle de l'élément azote. Les échantillons initialement amorphes après dépôt, recuits après la cristallisation du Sb ($T = 270^\circ\text{C}$) et recuits après la cristallisation du Ge ($T = 370^\circ\text{C}$) ont ensuite été analysés par XPS. Tous les spectres ont été référencés en énergie par rapport au pic de carbone de pollution surfacique à 284,7 eV.

L'analyse du germanium a été réalisée sur les deux zones Ge 2p_{3/2} et Ge 3d. La figure 4.25 montre les spectres expérimentaux de la région Ge 2p_{3/2} des échantillons GeSb et (GeSb)₈₃N₁₇. Un pic est clairement visible vers 1218 eV. Cette énergie est typique du germanium métallique. Le spectre expérimental fait apparaître la contribution d'autres pics vers 1220 eV typique du germanium oxydé (GeO₂). L'ajout d'azote a pour effet de décaler le pic correspondant au germanium métallique vers les hautes énergies de 0,40 eV, 0,30 eV et 0,25 eV pour l'état amorphe, l'état cristallin basse température et l'état cristallin haute température respectivement. Le second effet est une diminution de l'intensité du pic pour la phase amorphe et la phase cristalline basse température (recuit à 270°C) de 0,8 et une augmentation pour la phase cristalline haute température (après la cristallisation du Ge à 370°C).

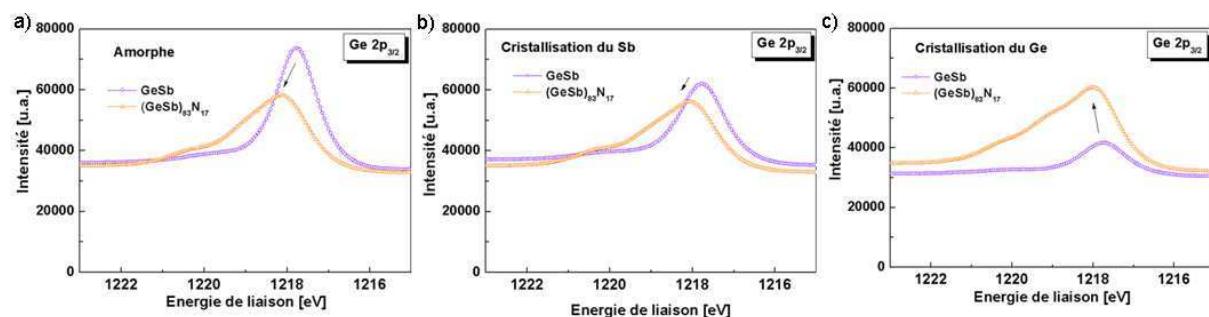


Figure 4.25 : Spectres XPS de la région Ge 2p_{3/2} obtenus à partir d'un échantillon de GeSb et d'un échantillon de (GeSb)₈₃N₁₇.

Les spectres expérimentaux de la zone Ge 3d pris entre 28 et 36 eV sont présentés sur la figure 4.26. Deux composantes secondaires à 32,2 eV et 33,4 eV sont attribuées au Sb 4d_{3/2}. L'azote diminue l'intensité des pics Sb métallique pour l'échantillon amorphe et recuit après la cristallisation du Sb. Pour l'échantillon recuit après la cristallisation du Ge, une diminution de l'intensité de tous les pics et un décalage de 0,1 eV vers les hautes énergies sont constatés. Concernant les pics du Ge à 29,5 eV et 30,2 eV plus faible en intensité on observe un décalage du pic vers les hautes énergies de 0,1 eV avec le dopage azote pour tous les échantillons.

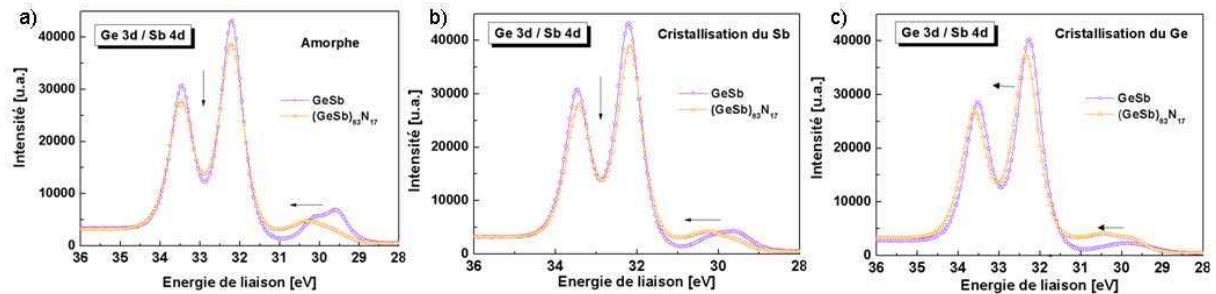


Figure 4.26 : Spectres XPS de la région Ge 3d/ Sb 4d obtenus à partir d'un échantillon de GeSb et d'un échantillon de $(GeSb)_{83}N_{17}$.

La simulation des spectres (figure 4.27(a) et (b)) dans la région $Ge\ 2p_{3/2}$ fait apparaître une contribution à 1220 eV correspondant à l'oxyde de germanium et une contribution à 1217,8 eV correspondant au germanium métallique. Afin de décrire au mieux l'évolution du spectre XPS du GeSbN, la position ainsi que la largeur du pic de Ge ont été fixées. Il a alors été nécessaire d'introduire une dernière contribution à 1218,9 eV qui est attribuée au germanium lié avec l'azote. Le décalage vers les hautes énergies par rapport à la position du pic de Ge métallique s'explique par la différence d'électronégativité (3,04 sur l'échelle de Pauling pour N et 2,01 pour Ge). De même, la simulation des spectres dans la région Ge 3d/Sb 4d (figure 4.27(c) et (d)) fait apparaître vers 30,3 et 31 eV une liaison Ge-N. Par contre, aucune liaison Sb-N n'est observée. Il faut noter que la formation de nitre de germanium est souvent mentionnée dans des études sur $Ge_2Sb_2Te_5$ dopé N [Jung07] [Sun08] [Lai05] et la formation de liaisons Ge-N dans le GeSb a été démontrée par [Fu09] [Zhang10].

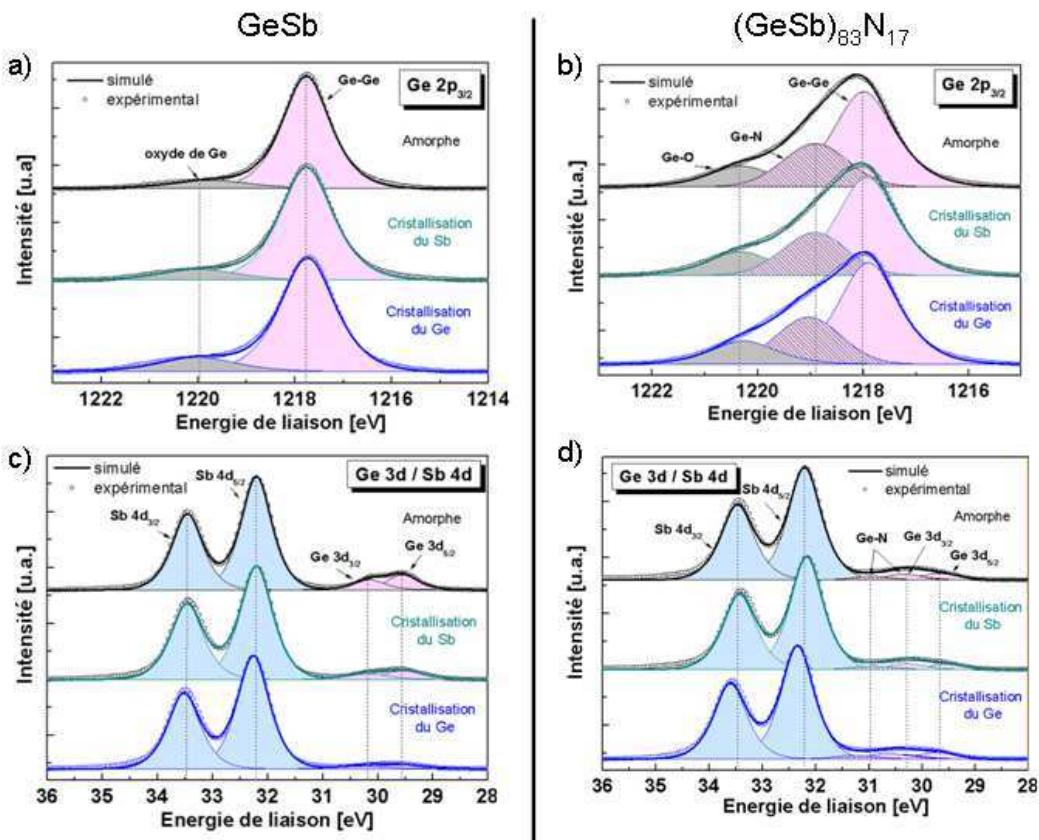


Figure 4.27 : Simulation des spectres XPS des régions (a)(b) Ge2p et (c)(d) Ge3d/Sb4d des échantillons de (a) (c) GeSb et (b) (d) (GeSb)₈₃N₁₇

Afin de confirmer la présence de liaisons Ge-N, le spectre de la région N 1s a été analysé pour le (GeSb)₈₃N₁₇. La simulation des spectres (figure 4.28) fait apparaître deux pics qui se décalent vers les hautes énergies après la cristallisation du germanium. Dans l'état amorphe et après la cristallisation du Sb, la position du pic le plus intense est 397,2 eV et un décalage vers les hautes énergies de 0,2 eV est noté lors de la cristallisation du Ge. Ainsi, un décalage de 0,9 eV vers les basses énergies par rapport à la position théorique du pic N 1s à 398,1 eV [Moulder92] est observé. Ce résultat est en accord avec l'existence de liaisons Ge-N au regard des différences d'électronégativité (3,04 pour N et 2,01 pour Ge). De plus, différentes études XPS réalisées sur le nitrate de germanium mettent en évidence un pic N 1s caractéristique des liaisons Ge-N dans Ge₃N₄ à des énergies tout à fait similaires : J. A. Taylor et col. reportent ainsi un pic à 397,4 eV [Taylor78] et L. Soukup et col., un pic à 397,2 eV [Soukup96]. Une seconde contribution de plus faible intensité a été ajoutée à plus haute énergie (environ 397,7 eV). Après la cristallisation du Ge, à 370°C, un décalage de 0,3 eV vers les hautes énergies et une augmentation de l'intensité de ce pic ont lieu. Ce pic pourrait correspondre à de l'azote atomique ou moléculaire piégé dans le matériau. En effet, des études du GeSb ont montré la précipitation du Ge, autour de 400°C [Cabral08], qui peut entraîner, pour un échantillon fortement dopé, la formation d'azote moléculaire. De plus, d'une part l'énergie est proche de la position théorique de N 1s, et, d'autre part, plusieurs études [Kim06] [Kolobov12] ont démontré la présence d'azote moléculaire dans

le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ou GeTe dopé N, le matériau étant élaboré de la même façon que dans cette étude, par pulvérisation réactive.

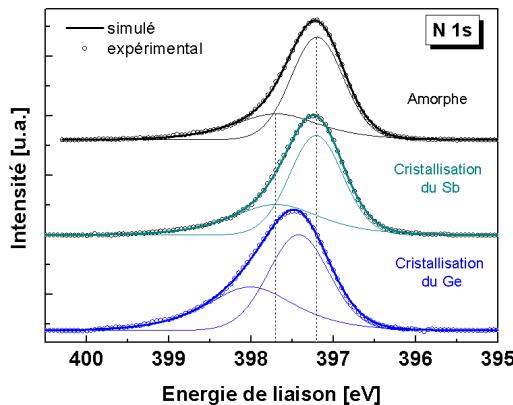


Figure 4.28 : Spectre XPS de la région N 1s obtenus à partir d'un $(\text{GeSb})_{83}\text{N}_{17}$ pour différents recuits isochrones.

Cette étude démontre que l'ajout d'azote dans le GeSb a pour effet la formation de liaisons chimiques Ge-N dans le matériau amorphe et cristallisé avec présence probable d'azote sous forme atomique ou moléculaire piégé dans le matériau.

Les phases cristallines mises en jeu vont être mises en évidence dans ce qui suit.

b) Phases cristallines en jeu

Les spectres de diffraction par rayons X du GeSb dopé azote recuit à 340°C (juste avant la cristallisation du Ge) et à 400°C sont présentés figure 4.29. Un retard à la cristallisation du Sb est remarqué pour les échantillons dopés azote recuits à 340°C (figure 4.29(a)). En effet, les aires des pics de diffraction sont inférieures aux aires des pics de diffraction du GeSb pur. Ceci montre qu'à budget thermique équivalent, la quantité de phase cristalline Sb est plus faible pour l'échantillon dopé azote. Dans les échantillons GeSb dopés azote, seule la réflexion principale du Ge cubique (111) émerge à 400°C avec une intensité faible (figure 4.29(b)). Ceci indique que la quantité de Ge cristallin diminue avec l'ajout d'azote. Ces résultats sont en accord avec les mesures de réflectivité qui montrent que la température à laquelle l'ensemble de la couche est cristallisée augmente avec l'ajout d'azote (cf. figure 4.22).

Ainsi, la cristallisation du Sb et du Ge est limitée par l'incorporation d'azote.

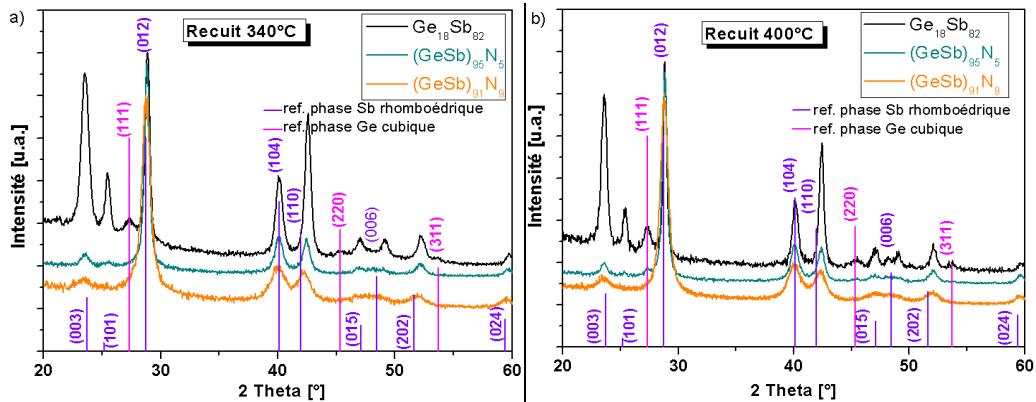


Figure 4.29 : Spectres de Diffraction par Rayons X en Incidence Rasante du $Ge_{18}Sb_{82}$ dopé 0%, 5% et 9% recuits à différentes températures (a) 340°C et (b) 400°C. Les réflexions issues des diagrammes de poudre du Sb en phase rhomboédrique et du Ge en phase cubique sont représentées en violet et rose respectivement.

La taille des grains du GeSb est déduite de l'équation de Scherrer présentée dans le chapitre 2 (équation 2.8). La taille des grains ou la taille du domaine cohérent diffracté est représentée en figure 4.30 en fonction des différents pourcentages d'azote incorporé sur des échantillons recuits à 400°C. La taille des grains évaluée à partir du pic (012) du Sb diminue avec l'augmentation du pourcentage d'azote incorporé. Pour le matériau GeSb non dopé des tailles de grains de 39 ± 4 nm ont été calculées. Pour le GeSb avec 17% d'azote incorporés, la taille de grains est de 8 ± 2 nm. En accord avec les études de réflectivité optiques, l'ajout d'azote mène à un blocage de la croissance des grains dans le matériau amorphe, ce qui provoque un retard à la cristallisation.

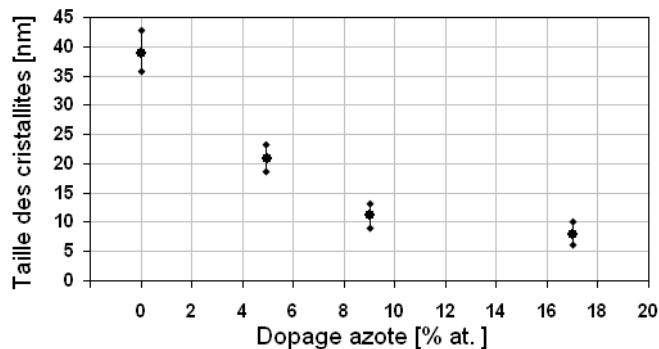


Figure 4.30 : Evolution de la taille des cristallites évaluée par Debye Scherrer à partir du pic à 28,7° du GeSb dopé azote.

Afin de confirmer les tailles de grains évaluées par l'équation de Debye Scherrer des observations MET du GeSb dopé azote ont été réalisées.

c) Structure morphologique

Des observations MET ont été réalisées sur la couche $(\text{GeSb})_{91}\text{N}_9$ de 100 nm d'épaisseur recuit à 380°C (figure 4.31). L'image en vue "sur la tranche" (figure 4.31(a)) présente une couche polycristalline de 110 ± 5 nm d'épaisseur. Les grains observés sont plus petits que ceux du GeSb non dopé. Les mesures des distances interatomiques des grains effectuées sur les images MEHR montrent principalement la présence de Sb avec une distance interatomique de 2,4 Å (Sb(104)) et 1,8 Å (Sb(202)). Les grains observés en vue plane ont une taille beaucoup plus petite que dans le matériau sans azote (16 nm au lieu de 54 nm) comme l'illustre la figure 4.31(c) et l'histogramme en figure 4.32. De petits « voids » de 2-5 nm de diamètre sont observés en vue plane probablement dus à de la porosité provenant de la densification du matériau lors de son recuit. Une étude préalable a montré une diminution de l'épaisseur accompagnée d'une augmentation de 10% de la densité du matériau $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ après cristallisation.

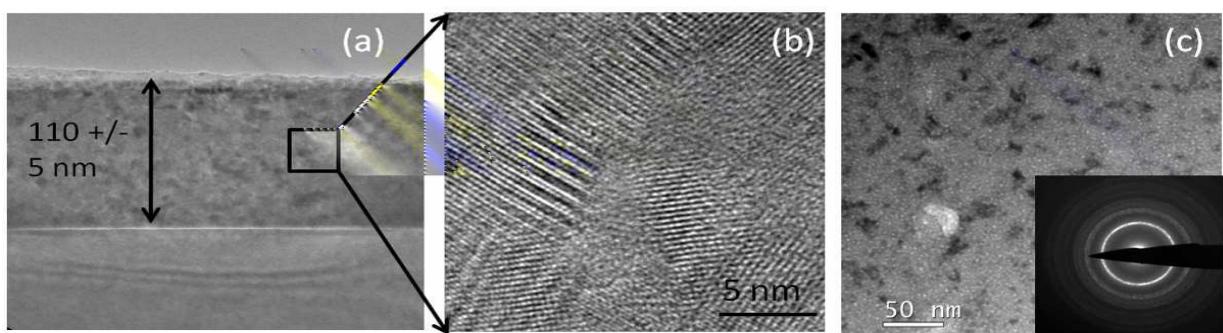


Figure 4.31 : Observations du $(\text{GeSb})_{91}\text{N}_9$ (100 nm) recuit à 370°C, (a) Image MET en champ clair en vue 'sur la tranche' (b) Image MEHR en 'vue sur la tranche', grains de Sb (c) Image MET en vue plane avec en insert la diffraction électronique associée.

Ces observations corroborent les résultats XRD. La diffraction électronique (en insert figure 4.31(c)) est composée de nombreux anneaux de points caractéristiques de la phase Sb rhomboédrique. Une faible signature du Ge cubique (111) est aussi détectée.

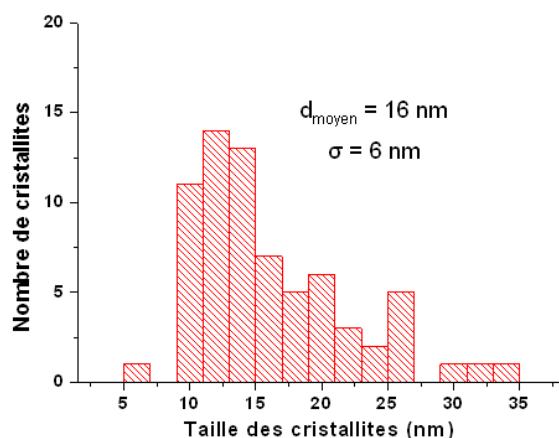


Figure 4.32 : Histogramme de la taille des cristallites (diamètre) mesurée en vue plane pour le $(GeSb)_{91}N_9$.

En conclusion, le matériau GeSb dopé azote cristallise en deux temps avec la cristallisation du Sb rhomboédrique entre 250°C et 270°C et la cristallisation du Ge cubique entre 340°C et 400°C pour une quantité d'azote entre 5 et 9%.

L'incorporation d'azote permet un retard à la cristallisation par la formation de petits grains (inférieurs à 10 nm), qui engendre une meilleure stabilité de la phase amorphe.

Les matériaux amorphes et cristallisés présentent des liaisons Ge-N et de l'azote sous forme moléculaire.

2.1.4 Etude de la cristallisation de l'amorphe « fondu trempé » par recuit laser

Les matériaux GeSb dopé azote ont été étudiés au testeur statique. Cependant, de même que le $Ge_{18}Sb_{82}$ non dopé (cf. chapitre 3), le matériau n'a pas pu être amorphisé sous les conditions du banc optique utilisé, sensible à partir de 10 ns. Le matériau est considéré comme trop rapide pour observer la transition de phase cristal-amorphe. Siegel et col., ont reporté qu'il était possible d'amorphiser le matériau avec des impulsions d'environ 400 picosecondes avec un détecteur en temps réel [Siegel99]. On observe probablement l'état final recristallisé du matériau, passé par l'état liquide, la seule solution serait de travailler en temps réel (figure 4.33).

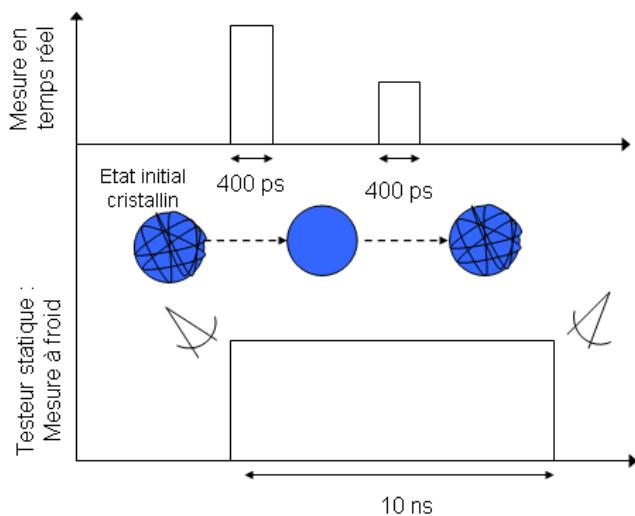


Figure 4.33 : Amorphisation et recristallisation par mesure en temps réel (laser picoseconde) et par testeur statique.

2.1.5 Performances électriques

Les dispositifs GeSb dopé azote ont été analysés. Cependant, l'amorphisation des dispositifs n'a pas pu être observée, probablement à cause de la transition trop rapide du matériau pour l'équipement utilisé qui a lui aussi une sensibilité de 10 ns, comme observé sur GeSb dans le chapitre 3.

2.1.6 Conclusion

Le matériau GeSb dopé azote présente un retard à la cristallisation et ainsi une meilleure stabilité de la phase amorphe. Il montre également une cristallisation en deux phases avec la formation de liaisons Ge-N et la présence d'azote moléculaire piégé dans le matériau. L'amorphisation de ce matériau n'a pas pu être étudiée au testeur statique. De même l'impulsion RESET n'a pas permis l'amorphisation du matériau intégré dans le dispositif dû à une réponse des équipements d'analyse trop lente pour observer le changement de phase (10 ns), d'après la littérature. L'étude amont sur le matériau amorphe « tel que déposé » est prometteuse : un retard à la cristallisation est noté, et le matériau semble être rapide. Une perspective d'étude de ce matériau sur des techniques d'analyse plus rapide permettrait une meilleure compréhension du matériau : notamment l'effet de la ségrégation de phases Sb et Ge sur l'amorphisation.

2.2 GeTe dopé N et dopé C

Nous allons maintenant nous intéresser au dopage du matériau GeTe par N et C. Le GeTe dopé azote est obtenu par pulvérisation réactive à partir d'une cible de stoechiométrie $Ge_{50}Te_{50}$. Afin d'obtenir un dopage azote en différentes concentrations dans le matériau, le gaz réactif (diazote mélangé à de l'argon) est introduit à des débits différents. Contrairement au GeTe dopé azote, le GeTe dopé carbone a été réalisé par co-pulvérisation d'une cible de graphite et d'une cible de $Ge_{50}Te_{50}$. Les différentes concentrations en carbone sont obtenues en jouant sur les puissances des deux cibles.

2.2.1 Mesures de composition

La composition en Ge et Te des matériaux a été évaluée par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy). Néanmoins, la sensibilité de la technique ne permet pas de quantifier les éléments légers. Elle a donc été complétée par des mesures NRA (Nuclear Reaction Analysis).

Les mesures de compositions des couches GeTe dopé azote pour cinq concentrations différentes en azote sont regroupées dans le tableau 4.3. Il faut noter que le rapport Ge/Te reste constant aux erreurs de mesures près, quelle que soit la quantité d'azote et est équivalent à celui du matériau non dopé. De plus, au vue de ces mesures, la cible $Ge_{50}Te_{50}$ ne permet pas d'obtenir du GeTe

stœchiométrique. Pour obtenir un matériau $Ge_{50}Te_{50}$, il est nécessaire de déposer le matériau en co-pulvérisation d'une cible Ge et d'une cible Te. La composition en azote est comprise entre 0 et 10%.

Débit N_2 (sccm)	Pourcentage atomique en Ge	Pourcentage atomique en Te	Rapport Ge / Te	Pourcentage atomique en 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 ($\pm 0,5$)

Tableau 4.3 : Paramètres de dépôt et résultats des analyses RBS et NRA pour les matériaux GeTe dopés azote déposés par pulvérisation. La puissance appliquée sur la cible $Ge_{50}Te_{50}$ est de 100W.

Les différentes compositions mesurées par RBS et NRA du matériau GeTe dopé carbone sont indiquées dans le tableau 4.4. Le rapport Ge/Te reste constant aux erreurs de mesure près, quelle que soit la quantité de carbone incorporée. La composition en carbone est comprise entre 0 et 13%.

Puissance appliquée sur la cible (W)		Pourcentage atomique en Ge	Pourcentage atomique en Te	Rapport Ge / Te	Pourcentage atomique en C
GeTe	C				
100	0	53,5 (± 3)	46,5 (± 3)	1,15 ($\pm 0,05$)	0
90	75	51,2 (± 3)	44,5 (± 3)	1,15 ($\pm 0,05$)	4,3 ($\pm 1,5$)
75	150	48,4 (± 3)	41,9 (± 3)	1,15 ($\pm 0,05$)	9,7 ($\pm 1,5$)
45	150	48 (± 3)	40,4 (± 3)	1,15 ($\pm 0,05$)	11,6 ($\pm 1,5$)
40	150	46,6 (± 3)	40,1 (± 3)	1,18 ($\pm 0,05$)	13,5 ($\pm 1,5$)

Tableau 4.4 : Paramètres de dépôt et résultats des analyses RBS et NRA pour les matériaux GeTe dopés carbone déposés par co-pulvérisation.

2.2.2 Etude de la cristallisation de l'amorphe « tel que déposé »

a) Evaluation de la température de cristallisation

Les matériaux GeTe dopés azote et carbone ont été étudiés au réflectomètre pour différentes rampes de température allant de 2 à 20°C/min pour le GeTeN et de 2 à 15°C/min pour le GeTeC

(figures 4.34 et 4.35 respectivement). Il s'agit de couches de 100 nm déposées sur substrat Si/SiO₂ (800 nm).

Les T_c correspondantes au dopage azote augmentent avec les rampes de température de 172 à 191°C pour le Ge₅₃Te₄₇, de 201°C à 211°C pour le (GeTe)₉₈N₂, de 228°C à 242°C pour le (GeTe)₉₆N₄, de 249°C à 259,5°C pour le (GeTe)₉₂N₈ et enfin de 256°C à 269°C pour le (GeTe)₉₀N₁₀.

Les T_c du GeTe dopé carbone augmentent aussi avec les rampes de température, de 172°C à 189°C pour le Ge₅₃Te₄₇, de 295°C à 300°C pour le (GeTe)₉₆C₄, de 347°C à 361°C pour le (GeTe)₉₀C₁₀, de 347°C à 363°C pour le (GeTe)₈₈C₁₂ et enfin de 362°C à 381°C pour le (GeTe)₈₆C₁₄.

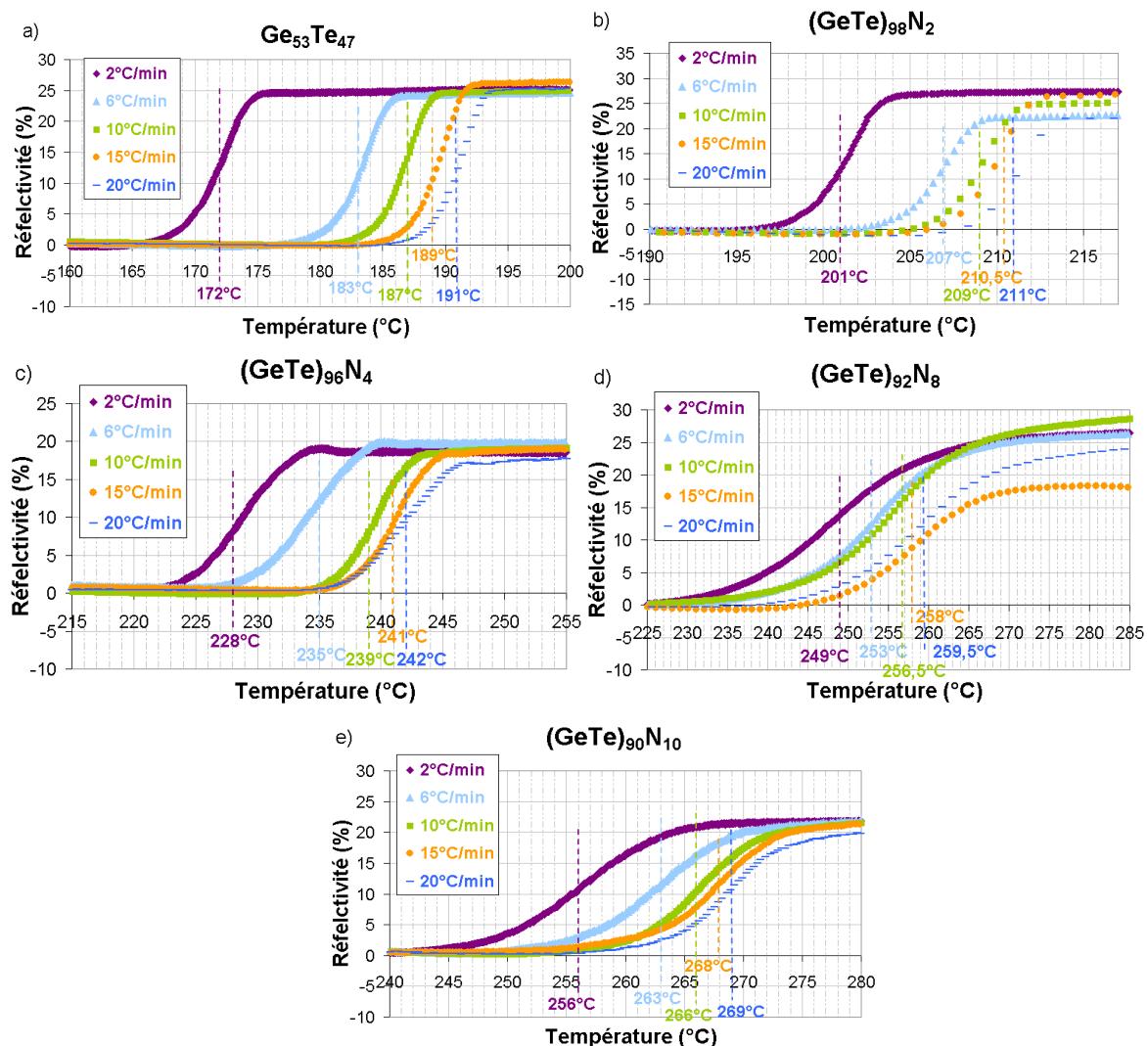


Figure 4.34 : Evolution de la température de cristallisation en fonction des différentes rampes de chauffage pour les matériaux GeTe dopés azote 0% (a), 2% (b), 4% (c), 8% (d) et 10% (e).

Trois observations peuvent être faites :

La température de cristallisation augmente avec la rampe de température comme cela a été constaté dans le chapitre 3, le système ayant plus de temps pour se ré-arranger.

La température de cristallisation augmente avec le dopage pour une rampe donnée avec cependant un léger effet de saturation pour les plus forts dopages.

Quelles que soient la nature et la quantité de dopants, un contraste élevé est observé entre les phases amorphe et cristalline. Cependant, la transition devient moins franche et le contraste devient aussi plus faible lorsque la quantité de dopant ajoutée augmente. Le dopant perturbe ainsi la cristallisation.

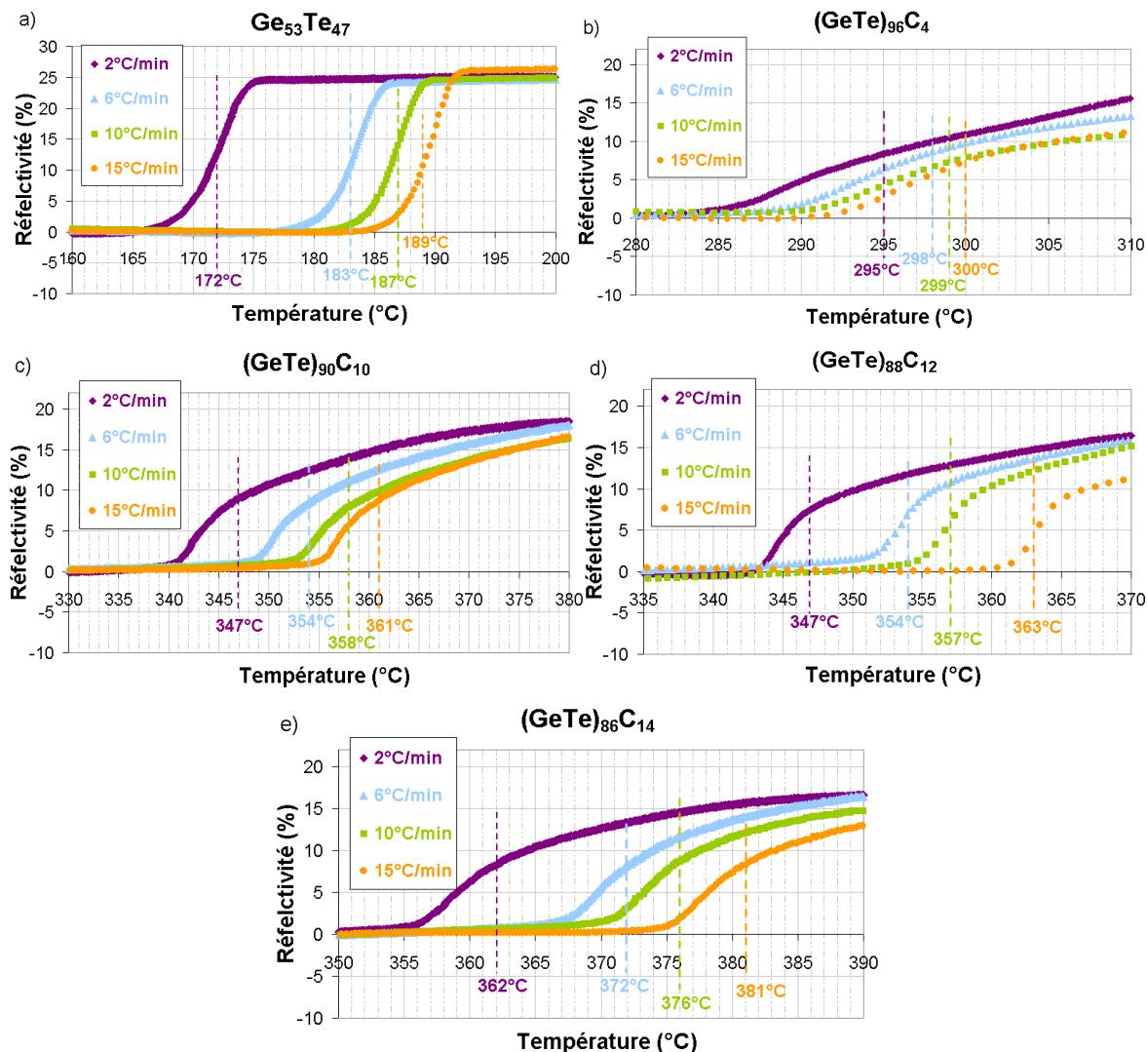


Figure 4.35 : Evolution de la température de cristallisation en fonction des différentes rampes de chauffage pour les matériaux GeTe dopé carbone 0% (a), 4% (b), 10% (c), 12% (d) et 14% (e).

L'augmentation de la température de cristallisation avec le dopage est aussi confirmée par les mesures de résistivité obtenues pour une rampe de 10°C/min sur les échantillons déposés sur Si/SiO₂ puis « cappés » (figures 4.36(c) pour le GeTeN et 4.36(d) pour le dopage GeTeC). Les valeurs des températures de cristallisation déterminées à 50% de la transition sont identiques aux caractérisations

optiques à $\pm 10^\circ\text{C}$ (figures 4.36(a) pour le GeTeN et 4.36(b) pour le dopage GeTeC). Cet écart est attribué à un effet du substrat comme montré dans le chapitre 3. La transition amorphe-cristal est plus graduelle pour les matériaux dopés surtout en fin de changement de phase où une deuxième pente apparaît. Cette cristallisation plus lente est fonction de la quantité de dopants et est plus nette sur les courbes de réflectivité. Or ici les échantillons sont protégés par une fine couche de 3 nm de ZnS-SiO₂ car il est nécessaire de mesurer la résistivité à haute température en l'absence d'atmosphère contrôlée. De plus, l'effet du dopage carbone est beaucoup plus important sur la transition que dans le cas du dopage azote.

Peu de travaux ont été publiés sur la cristallisation du GeTe dopé. Lee et col. [Lee06] ont mis en évidence l'augmentation de la température de cristallisation avec le dopage azote. Les transitions sont mesurées à 300 et 350°C lors de l'incorporation de 10 et 20 % d'azote pour une rampe de 20°C/min.

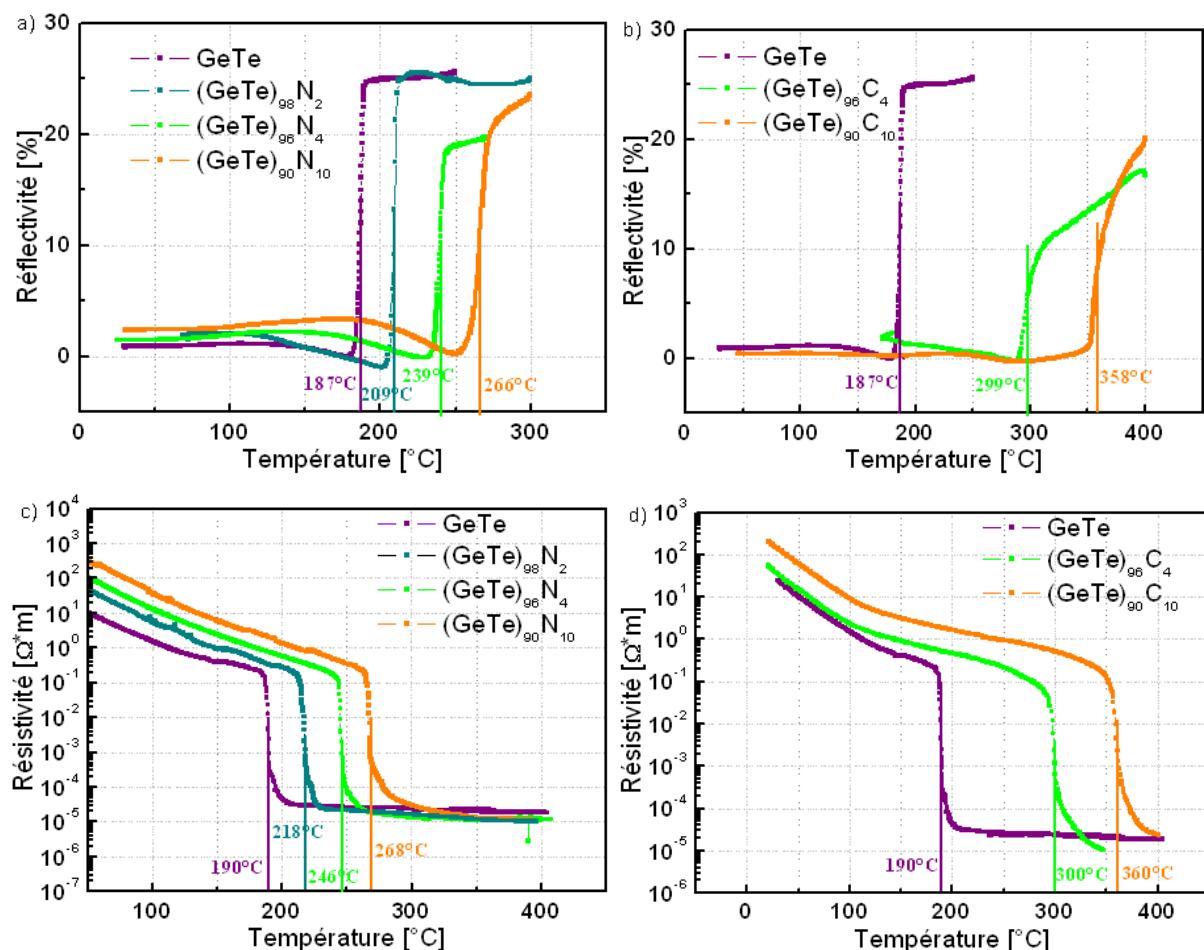


Figure 4.36 : Evolution de la réflectivité(a)(b) et de la résistivité (c)(d) du GeTe dopé azote (a)(c) et du GeTe dopé carbone (b)(d) en fonction de la température (rampe 10°C/min) pour différentes concentrations de dopants.

b) Estimation du temps d'archivage : énergie d'activation de la cristallisation

Les énergies d'activations de Kissinger ont été déterminées en fonction des mesures de réflectivité à différentes rampes en température (cf. figures 4.34 et 4.35). Sur les graphes sont reportées les différentes températures de cristallisation, en traçant $\ln(a/T_c^2)$ en fonction de $1/kT_c$ pour GeTe dopé azote (figure 4.37(a)) et GeTe dopé carbone (figure 4.37(b)). Les énergies d'activation sont extraites par régression linéaire.

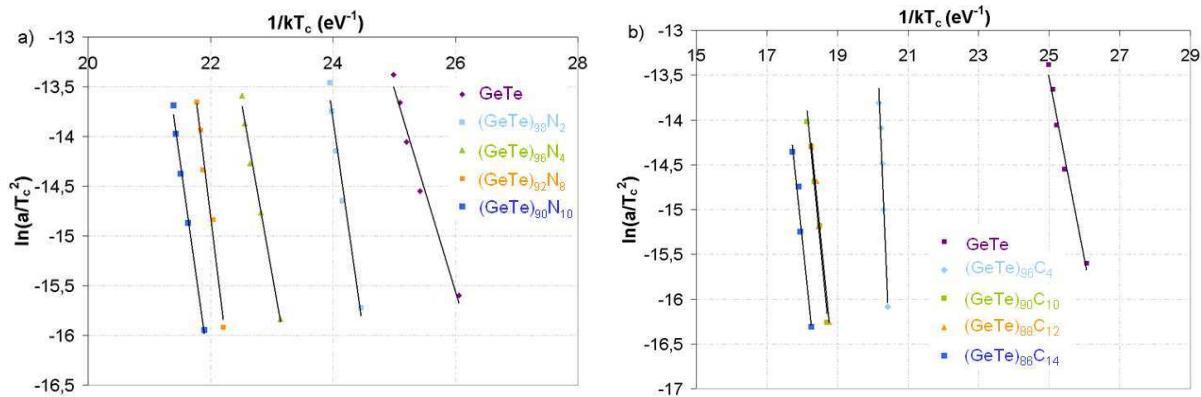


Figure 4.37 : Diagramme de Kissinger pour les différents matériaux (a) GeTe dopés azote et (b) GeTe dopés carbone. Les énergies d'activation de la cristallisation correspondent à l'opposé des pentes des régressions linéaires.

Les températures de cristallisation ainsi que les énergies d'activation de la cristallisation obtenues en réflectivité pour une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sont récapitulées dans le tableau 4.5 pour le GeTe dopé azote (tableau 4.5(a)) et le GeTe dopé carbone (tableau 4.5(b)). L'augmentation de la température de cristallisation induit une augmentation de l'énergie d'activation avec une saturation pour une incorporation importante d'éléments. Ainsi le $(\text{GeTe})_{92}\text{N}_8$ et le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ ont l'énergie d'activation la plus élevée avec une hausse de 143% et 340% respectivement par rapport au GeTe non dopé. La barrière d'activation à franchir pour que les matériaux dopés atteignent leur état cristallin stable est plus élevée que pour les matériaux GeTe non dopé. Le matériau dopé montre ainsi d'importants changements sur le mécanisme de cristallisation.

Pourcentage atomique d'azote	Température de cristallisation ($^\circ\text{C}$) $\pm 1^\circ\text{C}$	Energie d'activation de Kissinger (eV) $\pm 0,15$ eV
0	187	2,04
2	209	4,29
4	239	3,43
8	256	4,95
10	266	4,36

a.

Pourcentage atomique de carbone	Température de cristallisation ($^\circ\text{C}$) $\pm 1^\circ\text{C}$	Energie d'activation de Kissinger (eV) $\pm 0,15$ eV
0	187	2,04
4	299	8,98
10	359	4,06
12	357	3,99
14	375	3,69

b.

Tableau 4.5 : Tableau récapitulatif des températures de cristallisation et énergies d'activation de cristallisation des matériaux pour (a) GeTe dopé azote et (b) GeTe dopé carbone. Les températures de cristallisation correspondent à la moyenne de celles obtenues par les différentes techniques pour une rampe de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

c) Estimation du temps d'archivage : Stabilité de la phase amorphe

La stabilité de la phase amorphe des matériaux est évaluée à partir de la loi d'Arrhenius décrivant le temps de cristallisation comme vu au chapitre 3, avec l'équation 3.1. Cette estimation permet de conclure à l'amélioration des performances des matériaux avant de les évaluer dans les dispositifs. Les graphes représentent le temps de rétention en fonction de la température pour le GeTe dopé azote (figure 4.38) et le GeTe dopé carbone (figure 4.39). Les temps de cristallisation pour chaque isotherme sont déterminés à partir des mesures de réflectivité. Les températures indiquées représentent la température estimée pour 10 ans de fonctionnement en fonction de l'incorporation des éléments dopants. Une rétention de 10 ans à 150°C est obtenue pour 10 % d'azote incorporé. Pour le GeTe dopé 4% de carbone, à 210°C , on obtient une rétention de 10 ans. Ces valeurs entrent dans les spécifications de notre cahier des charges, c'est-à-dire 10 ans de rétention à 150°C .

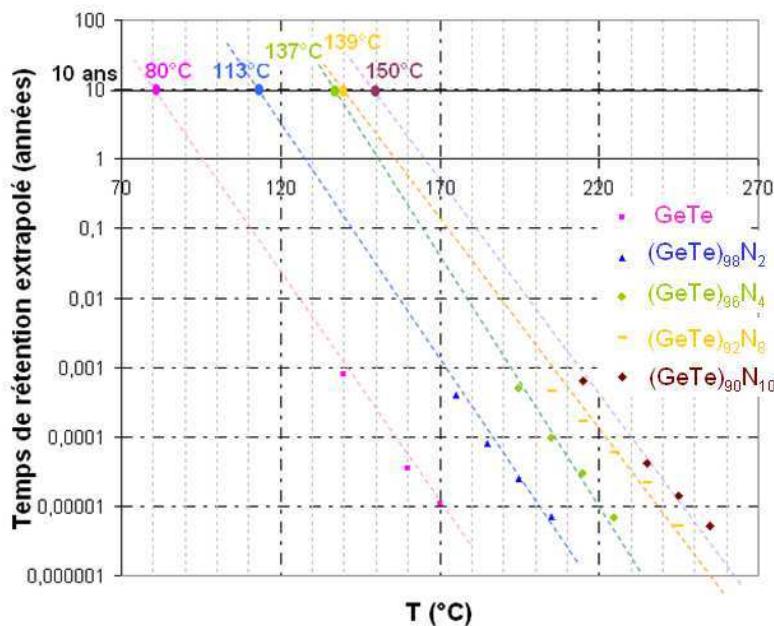


Figure 4.38 : Représentation de la température de rétention extrapolée à 10 ans pour les matériaux GeTe dopés azote déposés en pleine plaque.

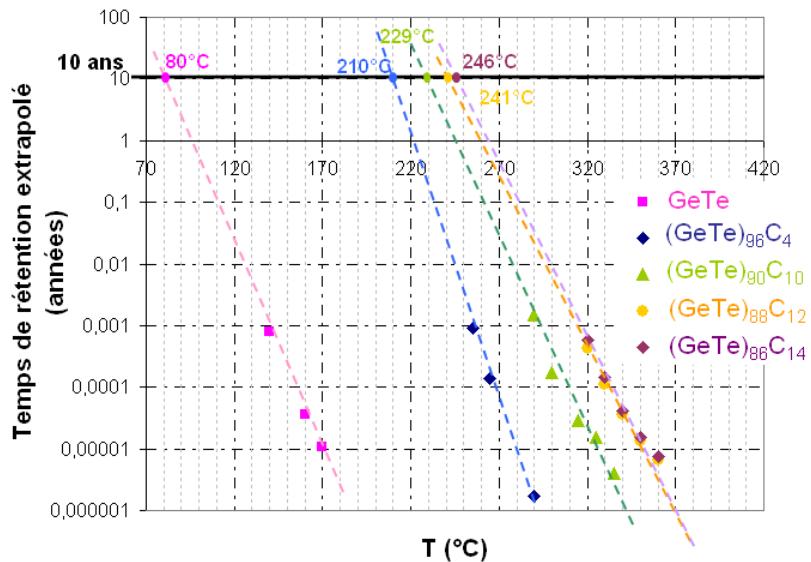


Figure 4.39 : Représentation de la température de rétention extrapolée à 10 ans pour les matériaux GeTe dopés carbone déposés en pleine plaque.

Ces estimations sont prometteuses, mais elles sont déterminées à partir du matériau amorphe « tel que déposé ». Pour plus de fiabilité, des estimations de la température de rétention devront être réalisées à partir de l'amorphe « fondu trempé » obtenu dans la cellule.

L'influence du dopant sur le mécanisme de cristallisation a été étudiée dans la suite de cette section.

2.2.3 Rôle du dopant sur la cristallisation de GeTe :

Pour comprendre l'effet du dopage sur la cristallisation, différentes études XRD et XPS sur GeTe dopé azote et carbone ont été menées [Gourvest10] [Biquard11]. Elles sont résumées dans cette section.

a) Phases cristallines en jeu

Les phases cristallines mises en jeu ont été analysées sous un rayonnement haute énergie du synchrotron pour une étude plus approfondie. L'évolution de la configuration de la maille cristalline avec l'ajout d'azote et de carbone est déterminée par des analyses de diffraction par rayons X menées à l'ESRF sur la ligne BM32. L'expérience s'est déroulée dans les mêmes conditions que l'étude sur le matériau GeTe détaillée dans le chapitre 3. Les matériaux GeTe dopés azote et carbone de 100 nm d'épaisseur sont déposés sur Si et protégés de l'oxydation par 10 nm de ZnS-SiO₂. L'évolution des spectres de diffraction a été suivie durant différents recuits *in situ* réalisés sous vide dans un four avec une rampe de température de 10°C/min.

Pour rappel, la figure 4.40 présente l'évolution des pics [104] et [110] du GeTe rhomboédrique ou [220] du GeTe cubique en fonction de la température pour le matériau GeTe analysé lors du refroidissement, par paliers de 50°C, de 450°C à la température ambiante. Le GeTe présente une phase cubique à partir de la température $T = 360^\circ\text{C}$ (cf. chapitre 3) un seul pic étant présent d_{220} à $18,6^\circ$, pour 20 compris entre 18 et 19°. On observe un doublement du pic quand l'échantillon est refroidit en-dessous de 250°C (cf. chapitre 3). Ceci indique une transformation cubique \rightarrow rhomboédrique réversible.

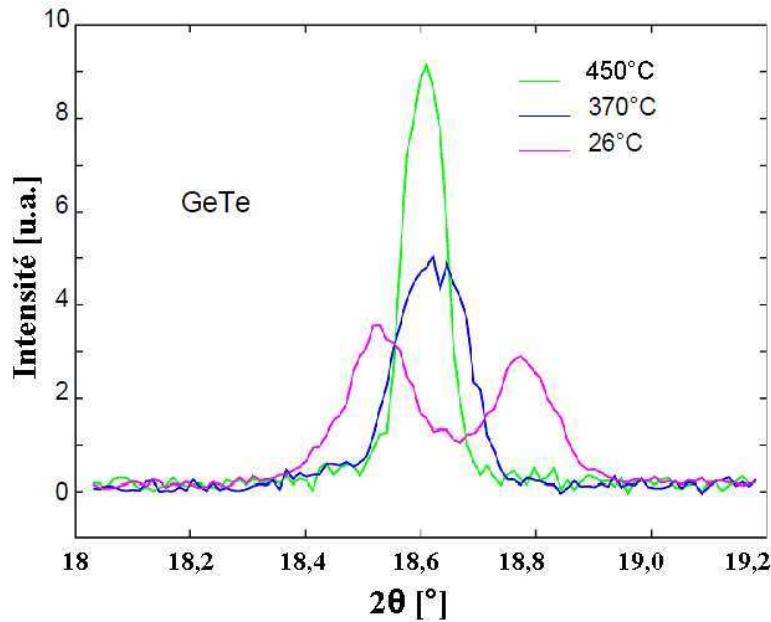


Figure 4.40 : Evolution des pics [104] et [110] de la phase rhomboédrique ou [220] de la phase cubique de GeTe en fonction de la température.

L'évolution des pics de cristallisation entre 18° et 19° en fonction de la température pour les matériaux GeTe dopés azote et carbone lors du refroidissement est présentée sur la figure 4.41 :

L'ajout de 2% d'azote n'influe pas sur l'apparition de la phase rhomboédrique à température ambiante. Par contre, lorsque 4% de dopant azote ou carbone est incorporé au matériau, il devient plus difficile de déterminer la contribution de chacun des pics. La phase rhomboédrique apparaît autour de la température ambiante.

L'ajout de dopant en grande quantité (~10%) entraîne la présence de la phase cubique à température ambiante.

La transition rhomboédrique – cubique a lieu à la température de Curie, qui entraîne une transformation entre un état ferroélectrique (ordonné) et paraélectrique (désordonné). La phase cristalline cubique des matériaux GeTe dopés est présente à des températures inférieures à celle du GeTe ($T_{\text{curie}} = 432^\circ\text{C}$) lors du refroidissement. Le comportement de cristallisation change de façon notable avec le dopage.

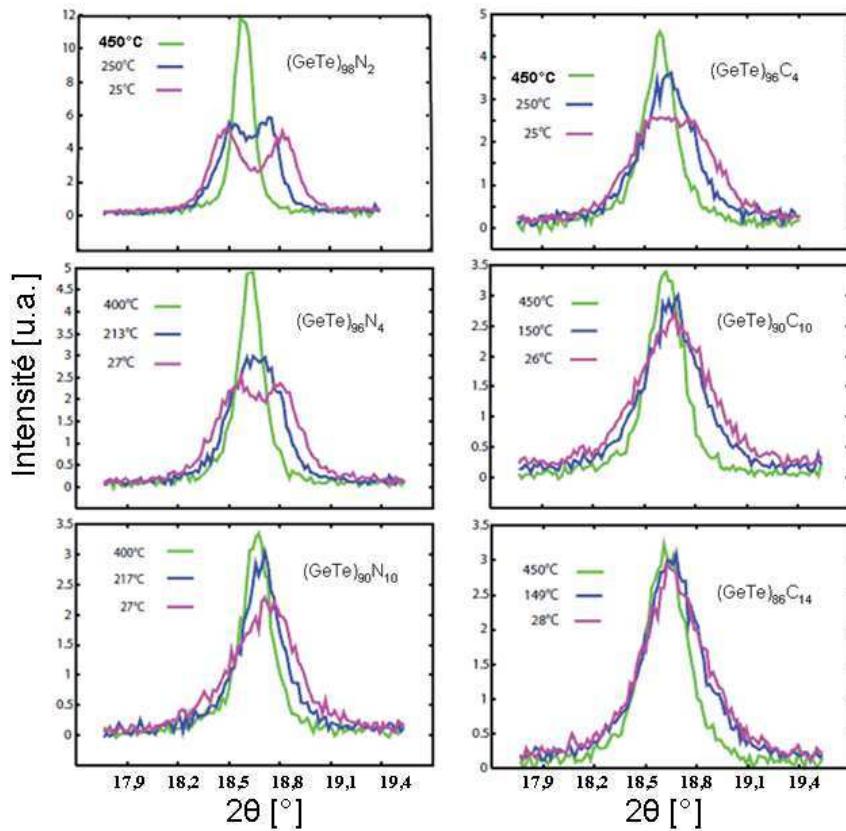


Figure 4.41 : Evolution des pics [104] et [110] de la phase rhomboédrique ou [220] de la phase cubique en fonction de la température pour différents dopages en azote et carbone [Biquard11].

La taille des cristallites des matériaux GeTe dopés azote et carbone a été estimée à l'aide de l'équation de Debye Scherrer et ceci à partir des spectres XRD d'échantillons de 100 nm d'épaisseur recuits ex situ sous vide à 400°C durant 15 min.

Pour le calcul, la raie présente à $2\theta = 30^\circ$ qui représente soit la raie (012) du GeTe rhomboédrique soit la raie (200) du GeTe cubique a été prise en compte. L'évolution de la taille des cristallites en fonction du dopage en azote et carbone est respectivement représentée sur les figures 4.42(a) et (b). Une diminution de la taille des cristallites est constatée en fonction du dopage. La taille moyenne est de $42,5 \pm 3,1$ nm pour le GeTe non dopé, de $16,3 \pm 1,1$ nm pour le GeTe dopé 10% d'azote et de $12,7 \pm 2,5$ nm pour le GeTe dopé 10% de carbone.

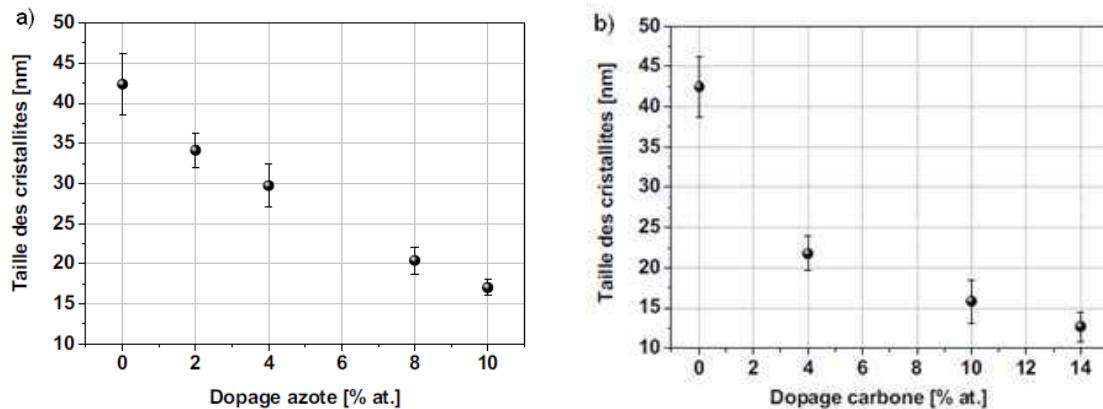


Figure 4.42 : Evolution de la taille des cristallites évaluée par Debye Scherrer à partir du pic à 30° pour (a) le GeTe dopé azote et (b) le GeTe dopé carbone [Gourvest10].

Les matériaux GeTe dopés présentent donc une structure cristallographique différente du GeTe non dopé en fonction de la température. En effet, à la température ambiante, la GeTe présente une structure rhomboédrique alors que pour un dopage de l'ordre de 10% la structure est cubique. Cependant quelle que soit le dopage azote ou carbone, la transition rhomboédrique → cubique → rhomboédrique a lieu avec l'augmentation de la quantité de dopants. Reste alors maintenant à répondre aux questions suivantes : Ont-ils le même environnement chimique ? L'estimation de la taille des grains est-elle en accord avec les observations morphologiques ?

b) Liaisons de l'élément dopant

Afin d'évaluer leurs environnements chimiques, les échantillons amorphes et cristallins (recuit à 400°C sous vide) du GeTe dopé azote et carbone ont été caractérisés par XPS. Les pics XPS à faibles énergies de liaison seront plus sensibles à l'environnement des liaisons chimiques du matériau en volume, alors que les pics à hautes énergies de liaisons seront eux plus sensibles à l'environnement de liaisons chimiques à la surface du matériau. Ainsi, les régions Te 4d et Ge 3d ont été étudiées autour de 39-43 eV et 29-31 eV respectivement afin de sonder le volume du matériau.

Le matériau GeTeN est analysé dans un premier temps et le matériau GeTeC sera comparé par la suite.

La figure 4.43 représente les différentes contributions des éléments Ge, Te et N dans l'enveloppe du spectre mesuré pour le GeTe amorphe et cristallin pour les régions Te 4d et Ge 3d. L'analyse montre que l'azote n'a aucun effet sur la position du pic Te 4d, que le matériau soit amorphe ou cristallin (figures 4.43(c) et (d)). Par contre, l'azote a un effet visible sur la position du pic Ge 3d avec un élargissement des pics et un décalage vers les hautes énergies. La formation de liaisons Ge-N

est démontrée aux énergies de liaisons de 30 et 30,6 eV pour les contributions $\text{Ge } 3d_{5/2}$ et $\text{Ge } 3d_{3/2}$ respectivement.

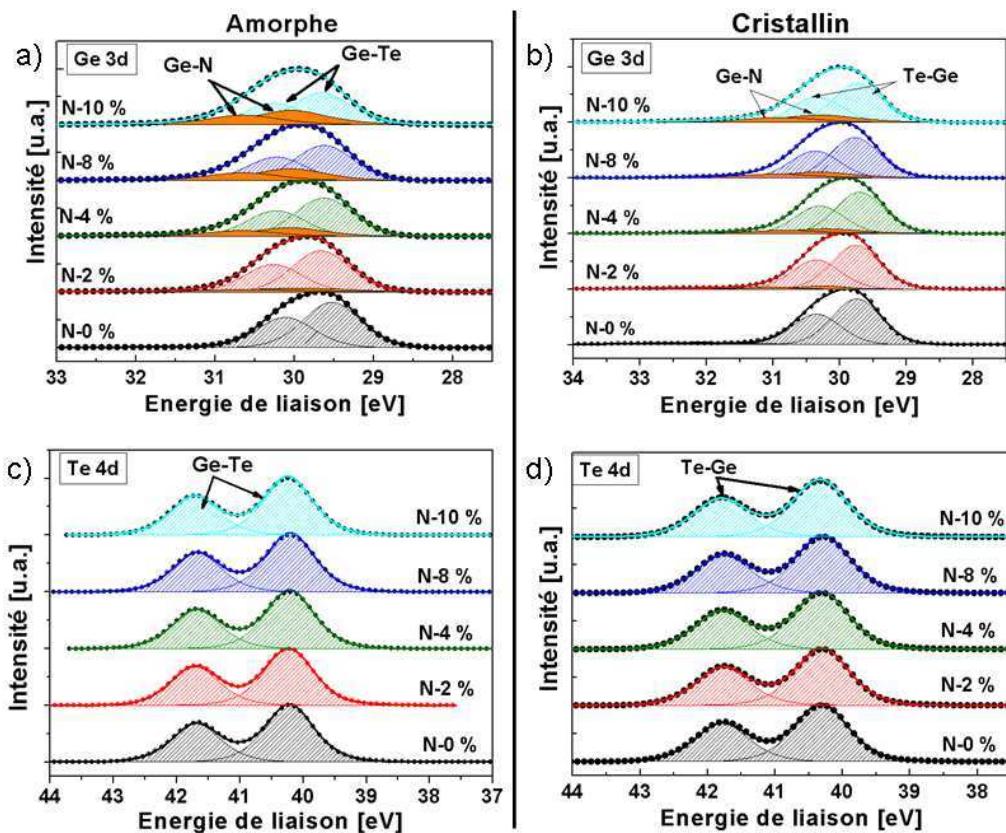


Figure 4.43 : Simulations des spectres XPS (a)(b) de la région $\text{Ge } 3d$ et (c)(d) de la région $\text{Te } 4d$ obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différentes concentrations d'azote dans l'état amorphe et cristallin [Gourvest10].

Le spectre de la région N 1s a été étudié pour 4 différentes concentrations en azote dans l'état amorphe (figure 4.44). Deux contributions sont constatées pour cette mesure à 397,3 eV et 398,3 eV : Le pic principal à 397,3 eV ne présente pas de changement de position mais une intensité augmentée avec le dopage en azote. Une phase Ge-N se forme proche de Ge_3N_4 reporté à des énergies similaires, à 397,4 eV [Taylor78], qui est conservée après cristallisation du matériau. La présence d'une phase Ge-N a été observée dans le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dopé azote par Washington et col. [Washington09]. La deuxième contribution à 398,3 eV dont l'intensité ne varie pas serait liée à la présence d'azote moléculaire dans la couche. Cette observation est supportée par les travaux de Sun et col. [Sun08] et Kolobov et col. [Kolobov12] qui reportent la présence d'azote moléculaire dans le matériau GeTe . Cette contribution est proche de la gamme d'énergie 398,9-400 eV généralement associée à l'azote moléculaire [Fukuda88].

Une expérience identique a été réalisée à partir d'échantillons recuits à 400°C, avec une couche cristalline. Elle montre des résultats très similaires avec la présence de la contribution GeN sur les spectres Ge 3d et des spectres Te 4d identique quelle que soit la concentration en azote.

Kolobov et col. [Kolobov12], ont ainsi montré, sur nos échantillons, que pour un matériau contenant 10% d'azote, la phase Ge-N est présente dans le matériau amorphe. Après cristallisation, il ne reste plus qu'une faible concentration d'azote (environ 1%) lié au Ge, le reste est présent sous forme moléculaire aux joints de grains, car la concentration en azote ne change pas suite à la cristallisation.

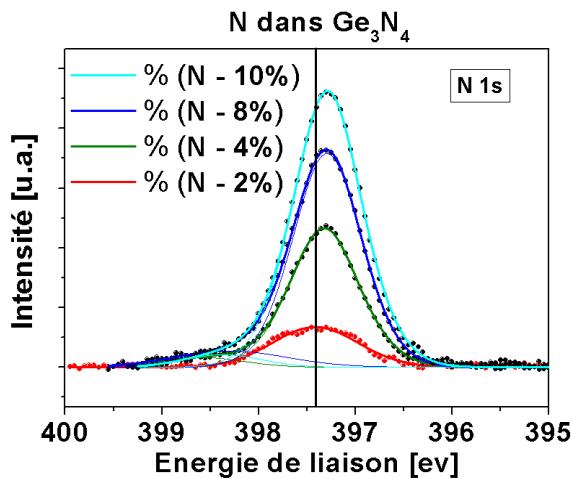


Figure 4.44 : Spectres XPS de la région N1s obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différentes concentrations d'azote en état amorphe [Gourvest10].

L'étude XPS du GeTe dopé carbone montre un comportement différent du GeTe dopé azote. La figure 4.44 représente les simulations des différentes contributions des spectres XPS du GeTe dopé carbone dans les régions Ge 3d et Te 4d. Les contributions observées sont des pics liés à des liaisons Ge-Te dans les hautes énergies, à 29,9 et 30,5 eV pour la région Ge 3d et à 40,4 et 41,9 eV pour la région Te 4d. Des pics sont attribués au Ge-C-Te dans les plus basses énergies à 29,2 et 29,9 eV pour la région Ge3d et à 40 et 41,3 eV pour la région Te 4d. Dans les deux régions, le doublet correspondant aux liaisons carbonées est décalé vers les basses énergies ce qui provient d'un effet de second voisin et montrerait une liaison du carbone avec les éléments Ge et Te (Ge-C-C → Ge-C-Te et Te-C-C → Te-C-Ge) [Gourvest10].

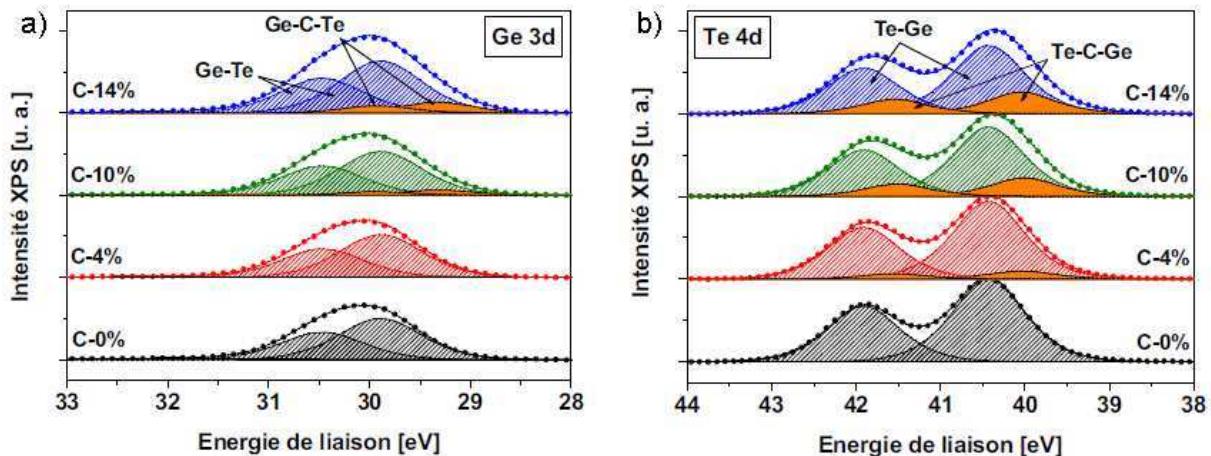


Figure 4.45 : Simulations des spectres XPS (a)(b) de la région Ge 3d et (c)(d) de la région Te 4d obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différentes concentrations de carbone dans l'état amorphe [Gourvest10].

Afin de vérifier la présence de liaisons Ge-C-Te dans la couche, une analyse de la région C 1s a été réalisée pour les différentes concentrations (figure 4.46). Le pic principal à 284,7 eV représente la pollution surfacique. On note une deuxième contribution à 283,5 eV qui augmente avec le pourcentage de carbone. Il représente les liaisons Ge-C-Te dans le volume de la couche.

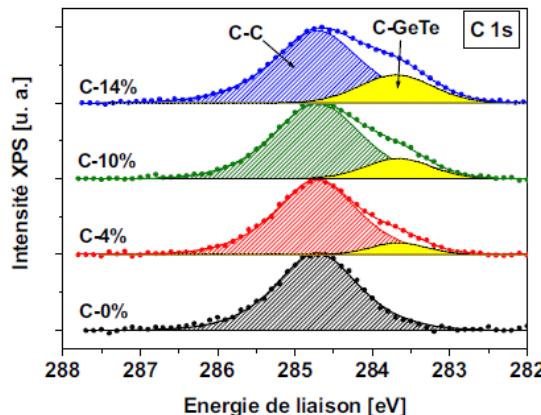


Figure 4.46 : Simulations des spectres XPS de la région C1s obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différentes concentrations de carbone dans l'état amorphe [Gourvest10].

Cette observation a été confirmée par une étude PARXPS (Parallel Angle Resolved XPS) qui indique la présence de liaisons Ge-C et Te-C dans le volume (figure 4.47). Un écart relatif important entre deux points signifie que l'on change de « niveau ». Ainsi, les points en haut correspondent à des liaisons en extrême surface alors que les points en bas correspondent à des liaisons caractéristiques du matériau dans le volume [Gourvest10].

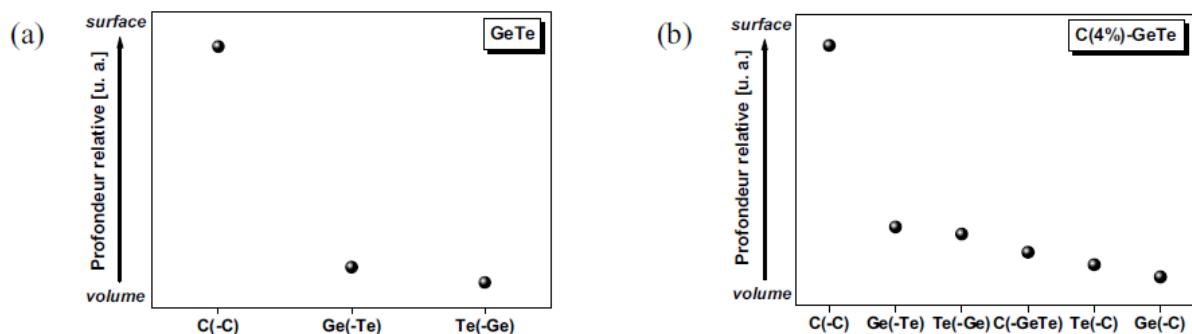


Figure 4.47 : Profils relatifs en profondeur des liaisons chimiques correspondant aux pics issus de la simulation des données XPS angulaires pour (a) GeTe non dopé et (b) C(4%)-GeTe [Gourvest10].

L'étude XPS du GeTe dopé carbone sur des échantillons cristallisés montre que les atomes de Ge et Te ont le même environnement chimique à l'état amorphe et cristallin.

Les matériaux GeTe dopés ont donc des environnements très différents suivant leur dopage. Le GeTe dopé azote est défini par des liaisons GeTe, un composé GeN et de l'azote moléculaire aux joints de grains alors que le GeTe dopé carbone forme un alliage GeTeC ainsi que des liaisons GeTe. Qu'en est-il de leur morphologie ? Pouvons-nous vérifier que les éléments dopants se mettent-ils aux joints de grains ?

c) Structure morphologique

La morphologie des matériaux GeTe dopés avec 10% d'azote et 14% de carbone a été étudiée en MET. Les matériaux ont été recuits jusqu'à 400°C sous vide. Les échantillons cristallisés ont ensuite été préparés mécaniquement pour des observations MET en vue "sur la tranche" (cf. chapitre 2).

L'observation en vue "sur la tranche" d'une couche de 80 ± 5 nm d'épaisseur de $(\text{GeTe})_{90}\text{N}_{10}$ déposée sur SiO_2 confirme la présence de grains plus petits que pour le GeTe non dopé, avec une moyenne de 14,4 nm pour une distribution statistique de 4,3 nm dans le sens de l'épaisseur et une moyenne de 20,7 nm pour une distribution statistique de 7,7 nm dans le sens de la longueur (figure 4.48). Ces résultats sont en accord avec le calcul de tailles de cristallites de $16,3 \pm 1,1$ nm par la formule de Scherrer. A titre de comparaison, le GeTe non dopé présente une taille de cristallites moyenne de 246 nm dans le sens de la longueur et de 62 ± 3 nm dans le sens de l'épaisseur (l'épaisseur de la couche) (cf. chapitre 3).

Une cartographie EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) a été réalisée sur la couche de $(\text{GeTe})_{90}\text{N}_{10}$ au seuil de 400 eV mais n'a pas pu mettre en évidence la présence d'azote. Ce résultat est surprenant car 10% d'azote ont en principe été incorporés dans le GeTe.

Cependant, la présence d'azote moléculaire dans une couche de GeTe cristallisée a été démontrée par les études XPS. Notre couche n'étant pas protégée et stockée à l'air, on peut faire l'hypothèse que la plupart de l'azote s'est dissipé durant la cristallisation ex situ ou pendant la préparation MET (lamelle affinée jusqu'à quelque dizaines de nm). La préparation d'amincissement est réalisée à une température maximale de 130°C, ce qui favorise la désorption de l'azote. La faible concentration d'azote restant liée au Ge n'est pas présente en quantité suffisante pour être détectée par la technique EFTEM.

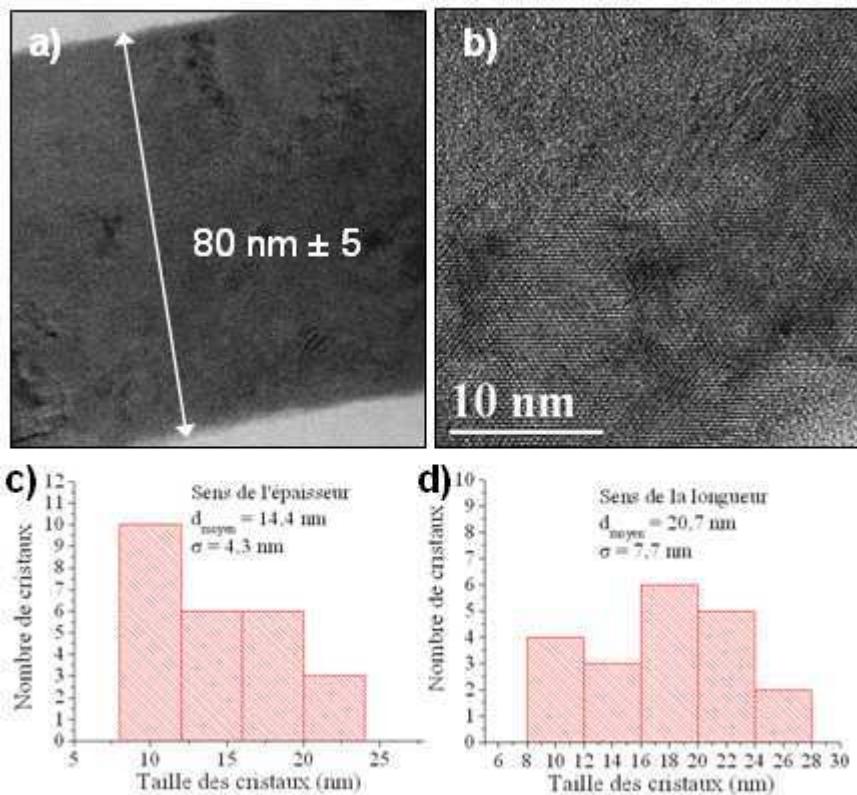


Figure 4.48 : (a) Image MET en champ clair, (b) Image MEHR et histogrammes de la taille des cristaux dans le sens (c) de l'épaisseur et (d) de la longueur pour le $(\text{GeTe})_{90}\text{N}_{10}$ recuit à 400°C sous vide, observé en "sur la tranche".

La diminution de la taille des grains par rapport au matériau non dopé est également constatée pour l'échantillon de $(\text{GeTe})_{86}\text{C}_{14}$, avec une moyenne de 11,3 nm pour une distribution statistique de 2,6 nm dans le sens de l'épaisseur et une moyenne de 16,9 nm pour une distribution statistique de 4,8 nm dans le sens de la longueur (figure 4.49). Ces résultats sont en accord avec le calcul de tailles de cristallites de $12,7 \pm 2,5$ nm obtenu par la formule de Scherrer. Un plus gros écart est cependant noté par rapport aux valeurs du GeTe dopé azote. Cela peut-être dû au fait que l'on détecte moins de grains sur les observations MET. Une taille de grains légèrement supérieure est notée pour le GeTe dopé azote. Les agrégats amorphes GeTeC semblent limiter plus sévèrement la croissance des grains que l'azote moléculaire.

La figure 4.50 représente la cartographie EFTEM du carbone réalisée sur la couche de $(\text{GeTe})_{86}\text{C}_{14}$ au seuil de 290 eV. La présence de carbone est détectée principalement aux joints de grains, en bon accord avec les résultats d'E. Gourvest sur les mêmes échantillons [Gourvest10] montrant la formation d'agrégats amorphes GeTeC localisés aux joints de grains par les techniques de spectroscopie de photoélectrons par rayons X et spectroscopie Raman.

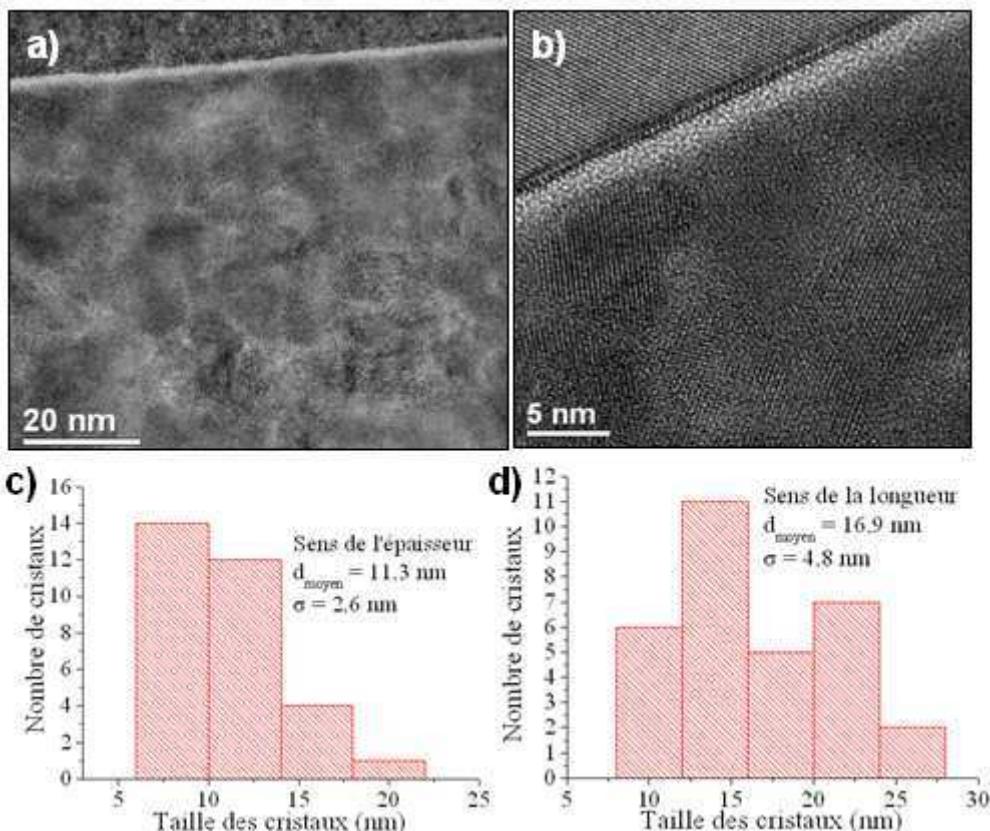


Figure 4.49 : (a) Image MET en champ clair, (b) Image MEHR et histogrammes de la taille des cristaux dans le sens (c) de l'épaisseur et (d) de la longueur du $(\text{GeTe})_{86}\text{C}_{14}$ observés 'sur la tranche' recuit à 400°C sous vide.

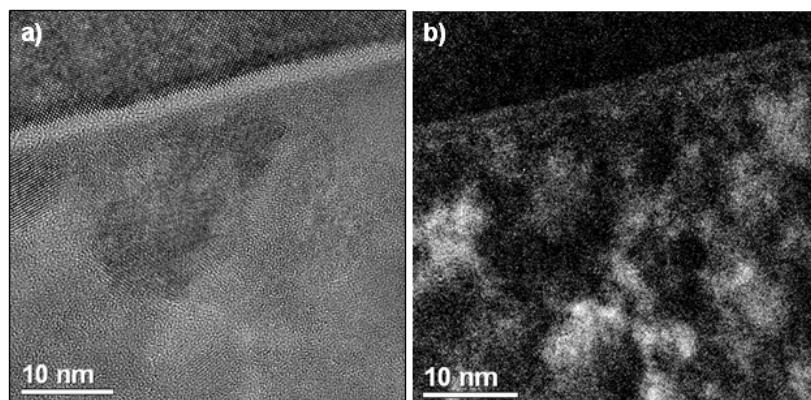


Figure 4.50 : (a) Image MEHR du $(GeTe)_{86}C_{14}$ et (b) cartographie EFTEM du carbone associée au seuil de 290 eV. Le carbone est représenté en clair sur la cartographie.

Une cartographie EFTEM du carbone (figure 4.51) a également été réalisée sur le matériau GeTe non dopé, pour comparaison. Etonnamment, la présence de carbone est là aussi détectée aux joints de grains. La contamination en carbone lors de l'observation en MET de lames minces est un phénomène bien connu. Ainsi, il est difficile d'utiliser cette technique pour détecter et cartographier la présence de carbone dans un échantillon.

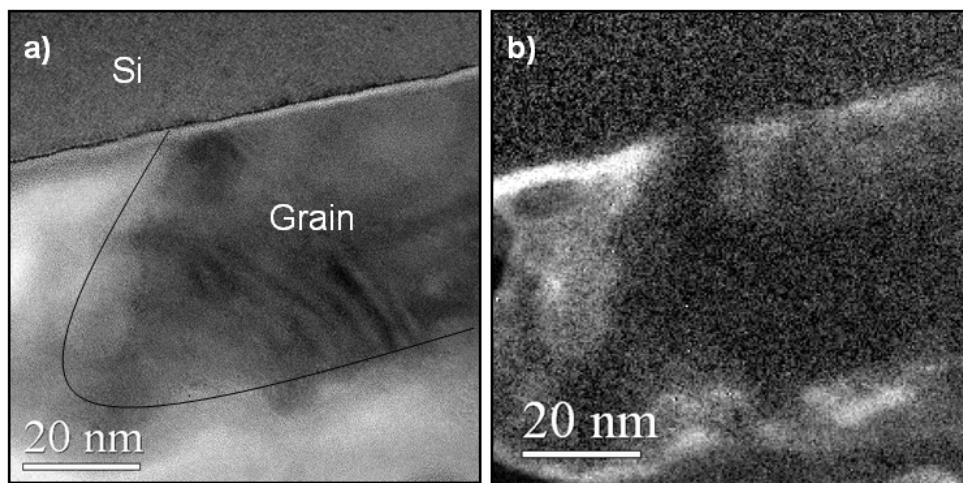


Figure 4.51 : (a) Image MEHR du GeTe non dopé et (b) cartographie EFTEM du carbone associée au seuil de 290 eV. Le carbone est représenté en clair sur la cartographie.

Il est donc difficile de déterminer la présence des éléments légers type azote ou carbone aux joints de grains dans nos matériaux en utilisant une observation par EFTEM.

En conclusion de l'étude de la cristallisation des matériaux GeTe dopé azote et carbone amorphes « tel que déposé », les matériaux présentent un retard à la cristallisation avec la formation de grains plus petits (autour de 10-20 nm pour les pourcentages élevés en azote et carbone). Ils cristallisent en une phase GeTe rhomboédrique ou cubique (pour les forts pourcentages) qui se transforme en phase GeTe cubique à haute température. Le GeTe dopé azote comprend des liaisons Ge-N et de l'azote moléculaire aux joints de grains. La phase Ge-N permettrait d'améliorer les performances de rétention du GeTe et l'azote moléculaire participerait à retarder la cristallisation par la formation de petits grains [Kolobov12]. Le GeTe dopé carbone est constitué de composés GeTeC et des liaisons Ge-Te. L'identification et la localisation des éléments dopants azote et carbone n'a pas pu être mise en évidence par l'étude MET.

L'étude des paramètres de cristallisation du matériau « fondu trempé », qui va être présentée dans la section qui suit, devrait nous éclairer sur le rôle des éléments dopant lors de la transition de phase.

2.2.4 Etude de la cristallisation de l'amorphe « fondu trempé » par recuit laser

La compréhension de la cristallisation de l'amorphe « fondu trempé » des matériaux permet de se rapprocher au mieux de l'étude des matériaux dans les dispositifs en fonctionnement. Le temps de cristallisation d'un point amorphe ainsi que son mécanisme de cristallisation ont été analysés afin de comprendre le rôle du dopant sur la cristallisation.

a) Vitesse de cristallisation de l'amorphe « fondu trempé »

Les matériaux $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ et $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ intégrés dans une structure « IPIM » (décrise dans le chapitre 2) ont été recuits jusqu'à 400°C sous vide. Une cartographie d'amorphisation pour chacun des échantillons est ensuite réalisée dans les mêmes conditions que pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ou le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ dans le chapitre 3 (figure 4.52). Ce qui signifie qu'une impulsion laser de temps et puissance variable est appliquée sur le matériau. La réflectivité du matériau est relevée avant et après l'impulsion afin d'obtenir le contraste.

L'amorphisation laser du $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ est comparée à celle de l'échantillon $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$. Le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ commence à s'amorphiser pour une impulsion de durée 30 ns contre seulement 45 ns pour le $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$.

Pour une impulsion de 70 mW et 300 ns, le $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ et le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ ont un contraste de 0,75-0,80. Pour une même impulsion, le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ a un contraste plus important de 0,7-0,75 (cf. chapitre 3).

En conclusion, le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ paraît s'amorphiser plus facilement que le $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$, à des puissances et temps plus faibles. Ce qui signifie que le courant de RESET à appliquer à la cellule serait plus faible pour le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ que pour le $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$.

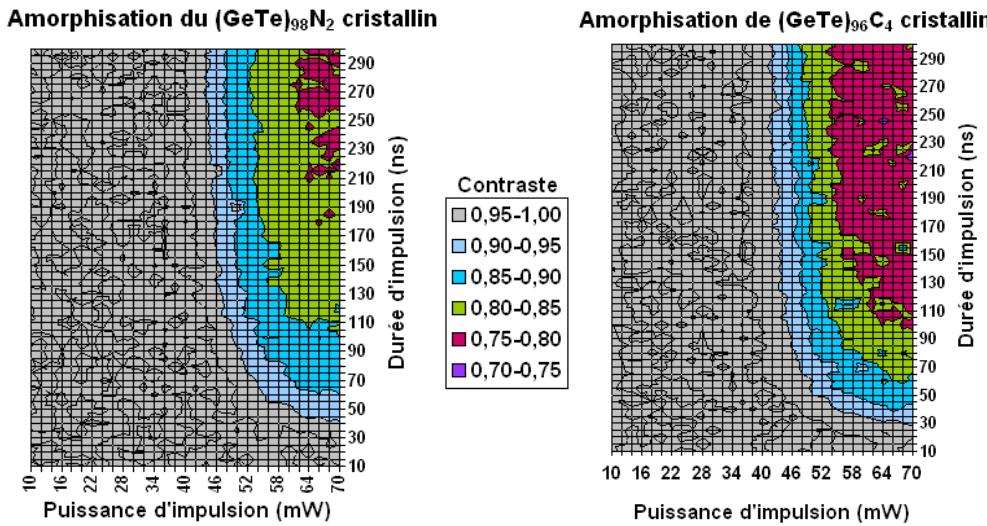


Figure 4.52 : Amorphisation des matériaux $(GeTe)_{98}N_2$ et $(GeTe)_{96}C_4$.

La recristallisation laser de l'amorphe « fondu trempé » du $(GeTe)_{98}N_2$ et $(GeTe)_{96}C_4$ est respectivement montrée sur les figures 4.53 et 4.54. Les deux cartographies ont des conditions d'amorphisation différentes, qui correspondent aux meilleures conditions pour amorphiser les matériaux, 70 mW et 235 ns pour le GeTe dopé avec 2% d'azote et 70 mW et 200 ns pour le GeTe dopé avec 4% de carbone. Cependant, pour ces conditions d'amorphisation, elles possèdent le même contraste d'amorphisation C_A .

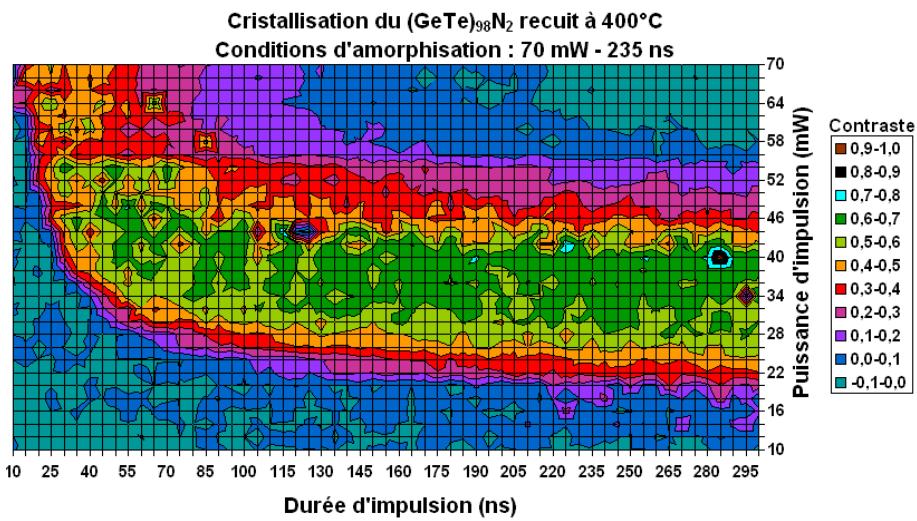


Figure 4.53 : Recristallisation laser du $(GeTe)_{98}N_2$ en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

Le $(GeTe)_{98}N_2$ semble recristalliser plus rapidement (30 ns pour un contraste de 0,5-0,6) et plus facilement que le $(GeTe)_{96}C_4$ (contraste de 0,5-0,6 non obtenu en 300 ns). Cependant, les deux matériaux commencent à recristalliser (contraste de 0,1-0,2) vers 15 ns. Ainsi le début de

cristallisation est aussi rapide pour l'un ou l'autre des matériaux, mais le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ nécessite un temps beaucoup plus long pour que la cristallisation soit quasi-totale (> 300 ns).

Ainsi, pour les applications optiques, les puissances optimales de cristallisation sont de 34 mW pour le $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ et 32 mW pour le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$. Cela signifie que c'est la puissance seuil à laquelle le contraste obtenu est maximum. Pour les applications PCRAM, le même comportement sera obtenu, il existe une impulsion de tension optimale pour laquelle le contraste RESET/SET est maximal.

Cependant, l'effet du dopage sur le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ a fait l'objet de quelques études [Privitera04] [Shelby09] et une transition de phase plus lente avec l'ajout d'éléments dopant a été observée. Ce phénomène est attribué à un taux de formation de nucléis plus faible au début de la cristallisation. L'ajout de ces éléments retarde ainsi la cristallisation.

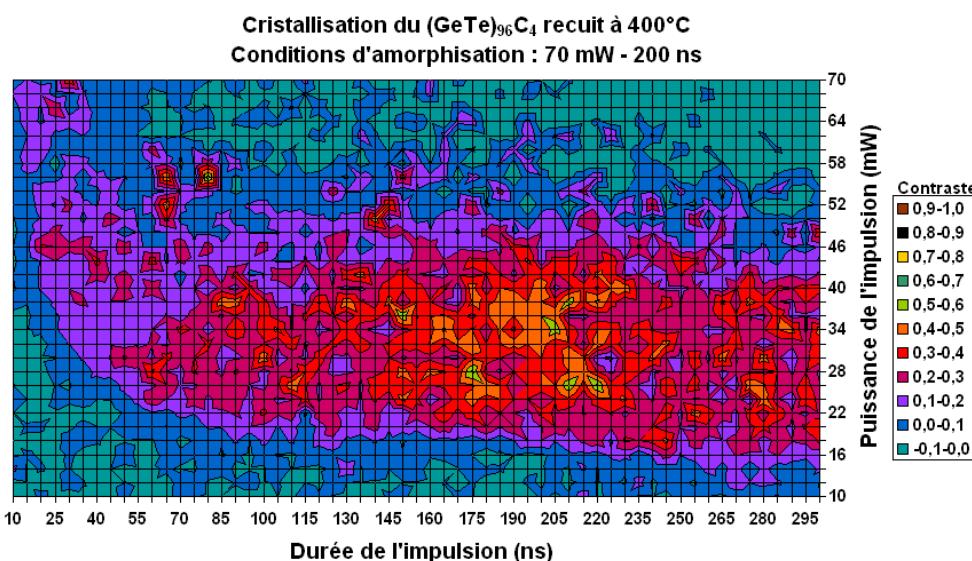


Figure 4.54 : Recristallisation laser du $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

Pour conclure, le processus d'amorphisation semble plus rapide pour le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ et le processus de recristallisation semble plus rapide pour le $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ à contrastes égaux. Nous allons tenter de définir si les différences entre vitesses d'écriture et d'effacement des deux matériaux sont caractéristiques d'un mécanisme de cristallisation différent.

b) Mécanisme de cristallisation

La puissance d'amorphisation (ie. la taille des points amorphes) obtenue au testeur statique est reportée en fonction du temps de début de cristallisation pour les matériaux $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ et $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ (figure 4.55). Leurs comportements sont comparés aux matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$. L'impulsion d'amorphisation a une durée de 200 ns pour le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ et 120 ns pour les autres matériaux, afin de

se placer dans le régime statique. Pour chaque matériau, la puissance de l'impulsion de cristallisation est la puissance optimale de cristallisation déterminée par les études de recristallisation précédentes (22 mW pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, 32 mW pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ et 34 mW pour le $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$).

Le comportement des matériaux $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ et $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ se différencie du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Pour de faibles puissances d'amorphisation (≤ 60 mW), la cristallisation des matériaux est dominée par la croissance au contraire du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ matériau typiquement à nucléation. En effet, le temps de début de cristallisation augmente lorsque la taille initiale des points amorphes augmente (correspondant à l'augmentation de la puissance d'amorphisation). Pour des puissances d'amorphisation laser élevées (supérieures à 60 mW), le mécanisme de cristallisation du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ et $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ tend à être dominé par la nucléation. En effet, le temps de début de cristallisation est identique quelque soit la taille initiale du point amorphes. Ceci s'explique par le fait qu'il existe une taille limite de point amorphes à partir de laquelle la vitesse de formation des nucléis est plus rapide que la vitesse de croissance.

En ce qui concerne les dispositifs PCRAM, on peut dire que dans le cas d'une architecture de type "champignon" comme étudié dans ce manuscrit, on sera préférentiellement en présence d'un mécanisme de recristallisation à partir de la croissance cristalline des grains depuis l'interface amorphe/cristal lorsque le matériau présente, bien sûr, une forte composante de cristallisation par « croissance ». Cette caractéristique s'explique par le fait que la répartition du champ électrique induite par l'impulsion électrique ainsi que l'élévation de température consécutive dans la structure se produit principalement au milieu de la couche à changement de phase. Ceci conduit à penser que le mécanisme de recristallisation se fera préférentiellement par une croissance des grains à partir de l'interface dans le cas du GeTe non dopé et dopé (qui sont des matériaux à « croissance dominante »), et non par nucléation au centre de la zone active.

Pour une structure confinée au-dessus de l'électrode inférieure, le mécanisme de cristallisation reste inchangé, il aurait lieu de la même façon à partir de l'interface amorphe/cristal.

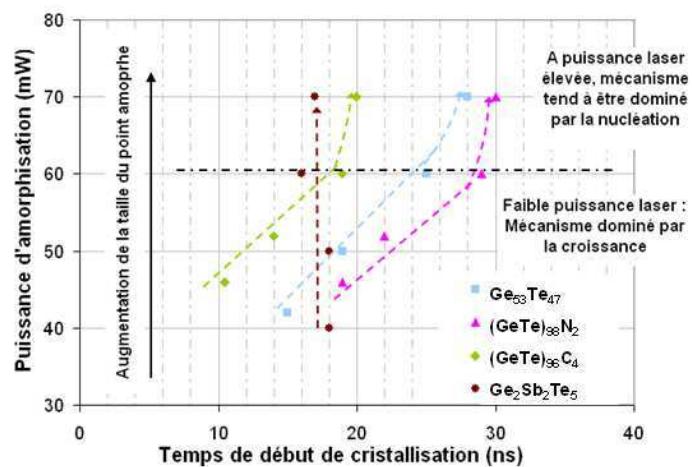


Figure 4.55 : Mécanisme de cristallisation des points amorphes de GeTe dopé azote et carbone comparé au GeSbTe et au GeTe non dopé.

Pour conclure, dans les conditions standards d'amorphisation, les matériaux GeTe non dopé et dopé azote ou carbone caractérisés dans cette étude ont un mécanisme de cristallisation de l'amorphe « fondu trempé » similaires : un mécanisme à croissance à faible puissances et un mécanisme qui tend vers la nucléation, comportement identique au $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, à fortes puissances.

Le rôle de ces éléments dopants dans la structure morphologique des matériaux est étudié dans le paragraphe suivant afin de valider les mécanismes de cristallisation.

c) Rôle du dopant sur la cristallisation : Structure morphologique

Un réseau de points amorphes de $6 \times 6 \text{ cm}$, ce qui représente plus d'un milliard de points, a été réalisé au testeur statique sur le matériau $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ comme l'illustre la figure 4.56(a). Les conditions d'amorphisation utilisées sont 70 mW et 120 ns afin d'obtenir un contraste de $0,8-0,85$ (cf. figure 4.52). Les points sont espacés de $1,5 \mu\text{m}$ dans chaque direction.

Après la formation du réseau de points, cette région du matériau a été préparée pour une observation au MET en vue "sur la tranche" comme le montre la figure 4.56. Les points amorphes présents dans le réseau ont une taille moyenne de 365 nm de diamètre avec une distribution statistique de 28 nm . Les points sont espacés de $1,34 \mu\text{m}$ dans une direction et $1,22 \mu\text{m}$ dans l'autre direction. L'image étant projetée, l'espacement et la taille des points ne correspondent pas à la réalité. Ces points amorphes sont entourés par le matériau cristallin composé de petits grains (cf. figure 4.44(b)).

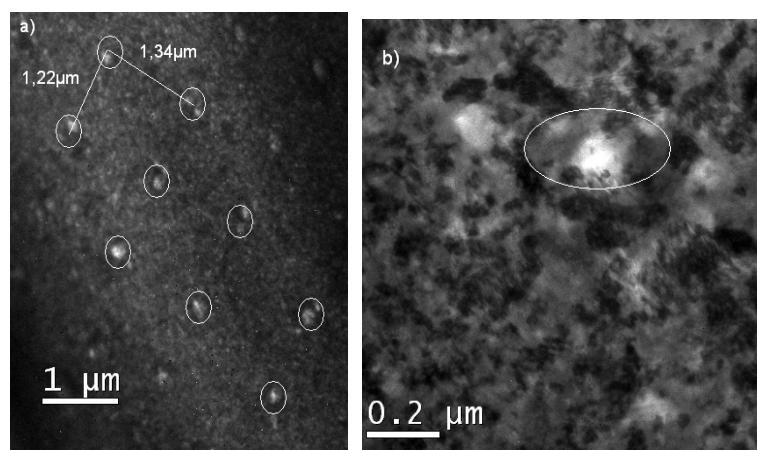


Figure 4.56 : Observations MET (a) à petit grandissement d'un réseau de points amorphes, (b) zoom à plus fort grandissement autour d'un point amorphe de $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$.

Sur un deuxième échantillon de $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$, un réseau de points amorphes partiellement recristallisés au testeur statique a été réalisé. Les mêmes conditions d'amorphisation que

précédemment ont été utilisées (70 mW et 120 ns). Pour la recristallisation, une impulsion de 30 mW de puissance durant 200 ns a été générée sur chaque point amorphe. Une puissance inférieure à la puissance de recristallisation optimale a été appliquée, ainsi seule une partie du point est recristallisée. Il était nécessaire d'appliquer une puissance assez élevée afin de visualiser le réseau de points pour l'observation MET. Les points amorphes recristallisés sont préparés et observés en MET en vue "sur la tranche" (figure 4.57(a)). Ils ont un diamètre d'environ 200 nm. Sur la figure 4.57(b), le point recristallisé est observé en champ sombre. On note la présence de grains cristallisés autour du point amorphe partiellement recristallisé. Des observations MEHR ont été effectuées en bord (fig. 4.57(c)) et à l'intérieur (fig. 4.57(d)) du point recristallisé. Sur les deux images, des cristallites d'environ 5 nm de diamètre sont apparents.

La cristallisation d'un point amorphe recristallisé observé en MET ex situ montre donc un mécanisme "à croissance" avec une diminution de la taille du point d'environ 150 nm, mais aussi un mécanisme de nucléation avec l'apparition de nucléis d'environ 5 nm dans toute la zone du point amorphe. Ainsi, les observations sont en accord avec les mesures effectuées au testeur statique : le point amorphe recristallisé a atteint dans ces conditions d'amorphisation (70 mW et 120 ns) une taille limite, avec deux types de mécanismes de recristallisation, à nucléation et à croissance.

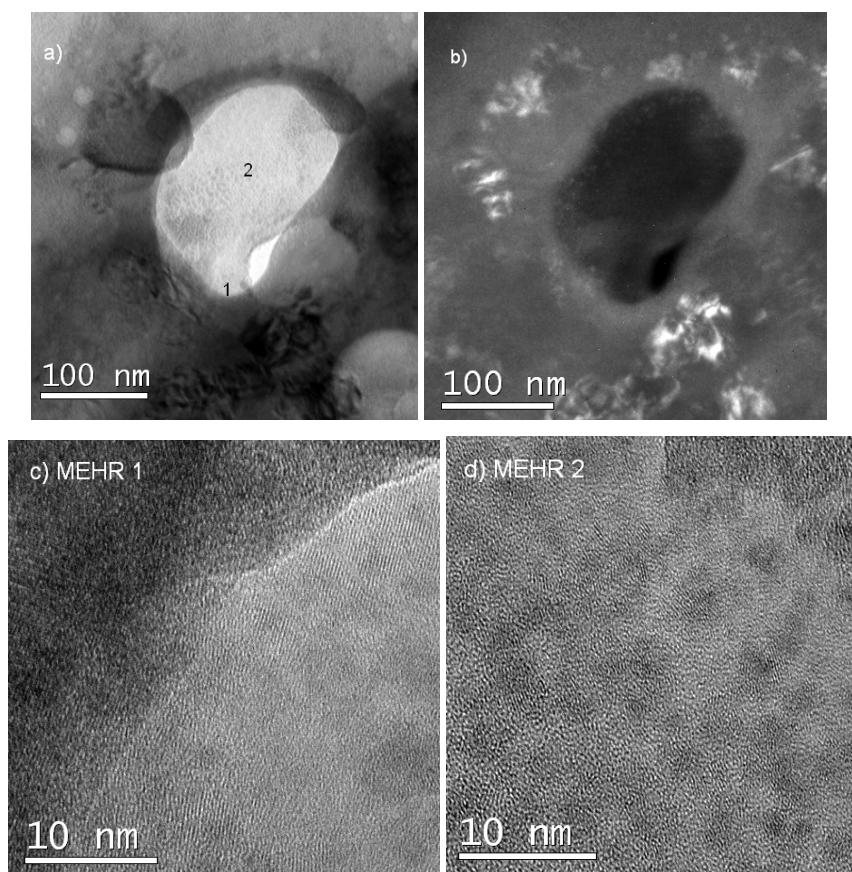


Figure 4.57 : Observations MET du (GeTe)₉₈N₂. (a) Image en champ clair d'un point amorphe recristallisé partiellement, (b) image en champ sombre du même point, (c) Image MEHR de la zone 1 du point et (d) de la zone 2 du point recristallisé.

Pour conclure, le mécanisme de cristallisation du GeTe dopé 2% d'azote est maintenant identifié. Il correspond au comportement prévu par l'analyse du suivi de puissance d'amorphisation en fonction du temps de début de cristallisation (cf. fig. 4.55) réalisée en utilisant le testeur statique. Ainsi, on est certain que le même comportement est observé pour tous les autres matériaux GeTe dopés azote ou carbone lors de la cristallisation, "à croissance" pour de faibles puissances et "à nucléation" pour de fortes puissances.

En conclusion sur l'étude de la cristallisation des matériaux GeTe dopé azote et carbone amorphe « fondu trempé », le GeTe dopé carbone semble s'amorphiser plus facilement que le GeTe dopé azote et inversement pour l'amorphisation. Un mécanisme "à croissance" est identifié pour les matériaux GeTe non dopé et dopé au testeur statique et vérifié par observations MET.

Une fois les mécanismes de cristallisation identifiés pour les différents matériaux, nous allons essayer de les corrélérer aux performances électriques des dispositifs qui vont être évaluées dans la section suivante.

2.2.5 Performances électriques

L'évaluation du courant de RESET et de la rétention de différents dispositifs GeTe dopés azote et carbone a été réalisée dans des cellules mémoires.

a) Evaluation du courant de RESET

La caractéristique R(I) observée pour les différents dispositifs PME1 des matériaux (GeTe)₉₈N₂ et (GeTe)₉₆N₄ de 100 nm d'épaisseur comparés aux Ge₂Sb₂Te₅ et Ge₅₃Te₄₇ est représentée en figure 4.58. La méthode de programmation est identique à celle utilisée dans le chapitre 3.3. Ce qui signifie qu'un algorithme de programmation des cellules est appliqué. Chaque impulsion de courant est précédée d'une impulsion SET afin de réinitialiser la cellule dans le même état SET à chaque mesure. Les impulsions de courant sont augmentées en amplitude et ont une durée de 100 ns. Après chaque impulsion, la résistance est mesurée. Les mesures sont moyennées sur 30 dispositifs pour chaque matériau. Le courant I_{RESET} est légèrement plus élevé (autour 25 mA) pour le GeTe dopé N. Le Ge₂Sb₂Te₅ et le Ge₅₃Te₄₇ ont un courant de RESET autour de 22 mA. Le contraste observé entre l'état

SET et l'état RESET est autour de 2 décades pour le GeTe dopé N, alors qu'il est de 3 décades pour le GeTe.

Un contraste inférieur au $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est ainsi observé pour les matériaux GeTe dopé. Ce contraste est légèrement plus important que le contraste du matériau de référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ qui présente moins de deux décades entre les états SET et RESET.

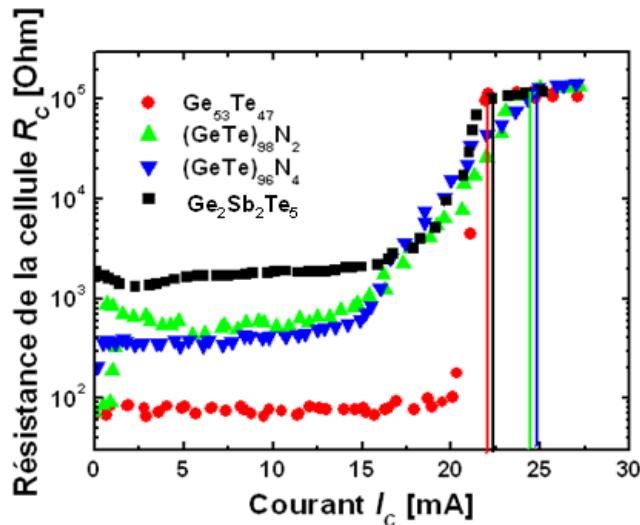


Figure 4.58 : Evaluation du courant I_{RESET} du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ et $(\text{GeTe})_{96}\text{N}_4$. Les droites verticales représentent le courant I_{RESET} .

La caractéristique $R(I)$ observée pour les différents dispositifs des matériaux $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ et $(\text{GeTe})_{90}\text{C}_{10}$ de 30 nm d'épaisseur comparés aux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ est représentée en figure 4.59. La méthode de programmation est identique que précédemment avec l'application d'une impulsion de 50 ns. Les mesures sont moyennées sur 10 dispositifs pour chaque matériau. Une diminution du courant I_{RESET} est observée pour les matériaux GeTe dopé carbone par rapport au $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ou $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$: diminution de 10% pour le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ et de plus de 30% pour le $(\text{GeTe})_{90}\text{C}_{10}$. Ceci est corrélé à l'observation d'un contraste plus faible qui avait été observé au testeur statique par rapport aux matériaux $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

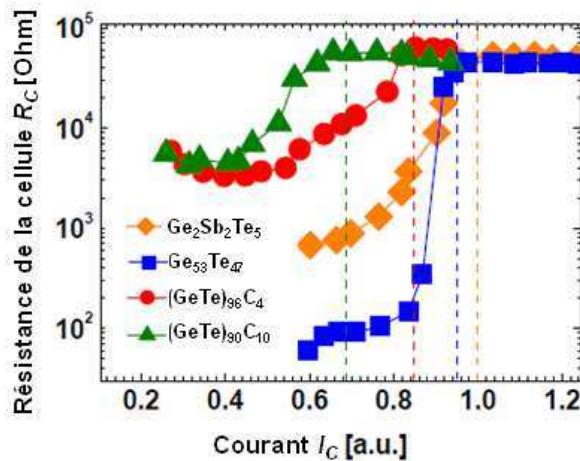


Figure 4.59 : Evaluation du courant I_{RESET} du $Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_{53}Te_{47}$, $(GeTe)_{96}C_4$ et $(GeTe)_{90}C_{10}$. Les droites verticales en pointillées représentent le courant I_{RESET} .

En conclusion, l'ajout de carbone dans GeTe est intéressant car il permet une diminution du courant I_{RESET} nécessaire à l'amélioration des performances des dispositifs. Par ailleurs nous avons constaté que l'effet de l'azote sur le courant de RESET est quasi nul. Comment ces dopants jouent-ils sur la rétention ?

b) Amélioration de la rétention

La rétention est évaluée en observant le temps de cristallisation de l'amorphe « fondu trempé » du dispositif à différentes températures. Une loi d'Arrhénius permet ensuite de déduire l'énergie d'activation de la cristallisation et la température pour une rétention de 10 ans de la cellule.

Des dispositifs PME1 intégrant les matériaux $Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_{53}Te_{47}$, $(GeTe)_{98}N_2$ et $(GeTe)_{96}N_4$ ont été étudiés. Les matériaux se présentant sous leur forme cristalline à la fin de la fabrication, une impulsion de 30 mA a été appliquée durant 100 ns afin de les amorphiser. Un recuit à différents isothermes a ensuite été réalisé sur chaque dispositif afin de connaître le temps de cristallisation. Le temps de cristallisation est défini comme le temps à 50% de la chute de résistance. Les mesures sont réalisées sur une moyenne de 40 dispositifs pour chaque matériau. La figure 4.60 représente les temps de cristallisation pour chaque température. Une loi d'Arrhénius est ensuite appliquée pour obtenir l'extrapolation de la rétention à 10 ans.

Les énergies d'activation de la cristallisation sont autour de 3 eV pour le GeTe non dopé et dopé. Elles sont plus élevées que pour le $Ge_2Sb_2Te_5$ (2,3 eV). Le dispositif de $Ge_2Sb_2Te_5$ a une rétention de 10 ans à 87°C alors que le $Ge_{53}Te_{47}$ a une température plus élevée, de 101°C. La température de rétention à 10 ans est augmentée avec une incorporation d'azote dans le GeTe, avec une température de 124°C pour le $(GeTe)_{96}N_4$ et de 154°C pour le $(GeTe)_{98}N_2$. Le dispositif $(GeTe)_{98}N_2$ répond ainsi au

cahier des charges pour les applications mémoires embarquées avec une température de rétention à 10 ans supérieure à 150°C.

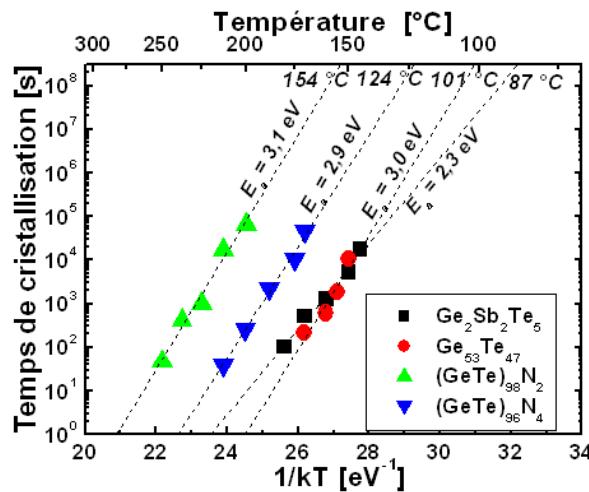


Figure 4.60 : Température de rétention extrapolée à 10 ans pour les dispositifs GeTe dopés azote dans leur état « fondu trempé ». Les symboles représentent les données et la droite, la régression linéaire.

Les mesures de rétention des dispositifs $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ et $(\text{GeTe})_{90}\text{C}_{10}$ dans leur état amorphe « fondu trempé » sont réalisées à 170°C sur la figure 4.61(a). Les mesures sont moyennées sur 30 dispositifs. Une légère dérive de la résistance amorphe avec le temps est observée sur tous les dispositifs. Ensuite, la cristallisation du matériau a lieu entraînant la chute de la résistance des matériaux (figure 4.61(a)). Notons que cette variation est abrupte pour le GeTe dopé carbone. Le temps de cristallisation est défini comme le temps à 50% de la chute de résistance. Le temps de cristallisation augmente avec la concentration de carbone. Le temps de cristallisation du $(\text{GeTe})_{90}\text{C}_{10}$ est deux décades plus long que celui du GeTe non dopé, soit de 10^4 s à 170°C contre 10^2 s pour GeTe.

Le temps de cristallisation moyen du $(\text{GeTe})_{90}\text{C}_{10}$ pour cinq températures différentes (155°C, 160°C, 170°C, 175°C et 180°C) est présenté en figure 4.61(b). L'extrapolation de la rétention à 10 ans est ensuite obtenue par une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation de la cristallisation extraite pour le $(\text{GeTe})_{90}\text{C}_{10}$ est de 4,3 eV. La température de rétention à 10 ans du dispositif est de 127°C.

En conclusion, le dopage carbone permet d'augmenter la température de rétention à 10 ans, mais cette température ne permet pas de répondre au cahier des charges de 10 ans à 150°C. Une modification du dopage ou encore des éléments environnants peut être étudié afin de répondre aux spécifications. Par contre, le $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ permet de répondre au cahier des charges avec une rétention de 10 ans à 154°C.

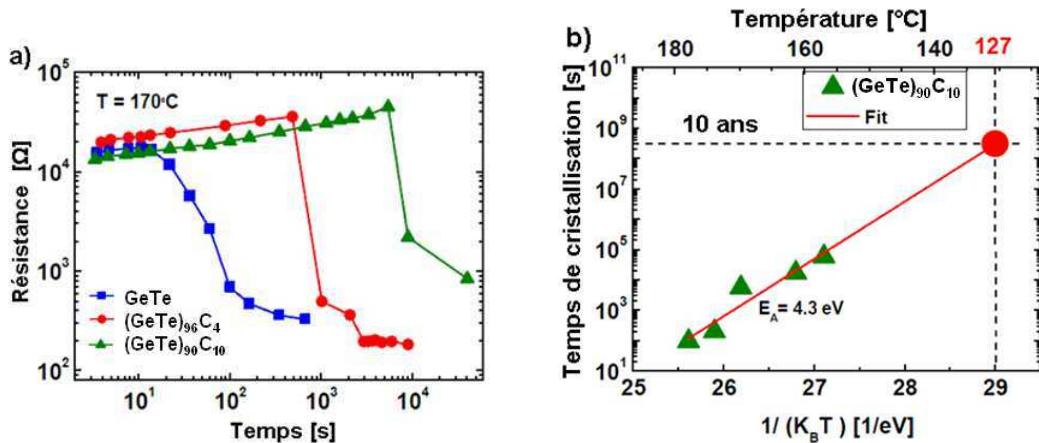


Figure 4.61 : (a) Mesures de rétention effectuées sur des dispositifs de GeTe dopés carbone à $T = 170^{\circ}\text{C}$. (b) Température de rétention extrapolée à 10 ans pour les dispositifs GeTe dopés azote dans leur état « fondu trempé ». Les symboles représentent les données et la droite, la régression linéaire associée.

c) Origine du claquage dans le dispositif (GeTe)₉₈N₂

Afin d'étudier l'origine du claquage dans les dispositifs, une cellule intégrant le (GeTe)₉₈N₂ a été étudiée par STEM-EDS (Scanning Transmission Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Un premier dispositif a préalablement été amorphisé une fois, pour obtenir l'état amorphe « fondu trempé ». Puis il a été préparé par FIB et observé (figure 4.62(a)). L'empilement « IPIM » décrit dans le chapitre 2 est observé. Le deuxième dispositif a été cyclé 10^7 fois. Un claquage de type court-circuit est observé. Le dispositif a été préparé et observé de manière identique (figures 4.62(b) et (c)). Les images se composent de 500x500 pixels pour un temps d'acquisition de chaque pixel de 1000 μs.

En comparant les dispositifs cyclés une fois et 10^7 fois, on peut noter une certaine dégradation avec la formation de « voids » comme observé également sur le dispositif Ge₅₃Te₄₇ dans le chapitre 3. Nous notons également la diffusion du W de l'électrode inférieure vers l'électrode supérieure. Enfin une ségrégation d'éléments dans la couche est observée (figure 4.63). En particulier, le germanium ségrége aux interfaces entre matériau à changement de phase et électrodes.

Nous en concluons que la présence d'azote n'empêche pas la diffusion du W qui entraîne le court circuit (en état fermé) de la cellule. La formation de « voids » dans les dispositifs cyclés est due aux effets de dilatation thermique et mécanique engendrées par le changement de phase. La ségrégation des éléments est probablement due à la présence d'azote qui provoque la formation des liaisons Ge-N, et ainsi la ségrégation du Ge. En effet, cette ségrégation n'était pas observée sur les dispositifs Ge₅₃Te₄₇ (cf. chapitre 3).

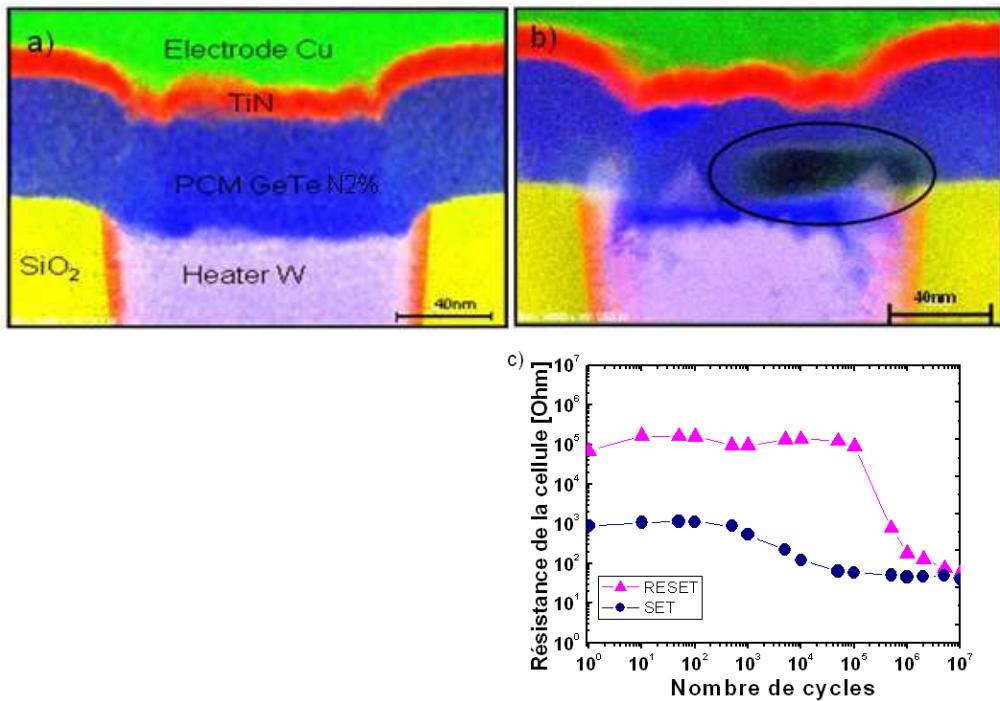


Figure 4.62 : Image STEM-EDS du $(GeTe)_{98}N_2$ (a) après une amorphisation et (b) après 10^7 cycles.
(c) Endurance du dispositif cyclé 10^7 fois.

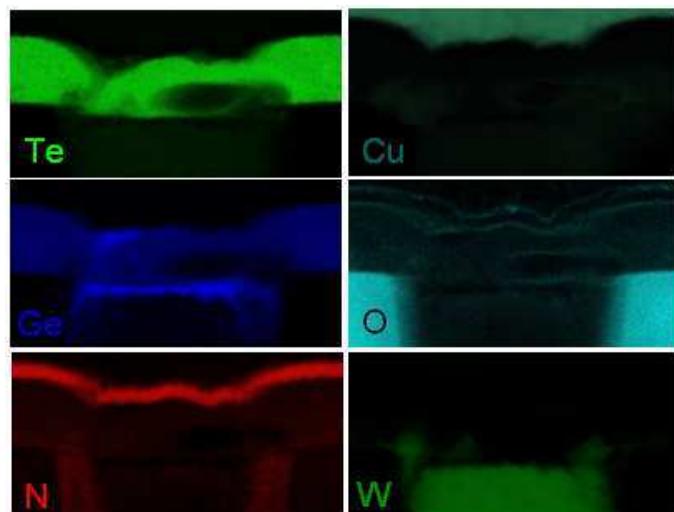


Figure 4.63 : Image STEM-EDS des différents éléments composant le dispositif $(GeTe)_{98}N_2$ cyclé 10^7 fois.

Nous pouvons donc conclure que l'origine du court-circuit provient de la diffusion du W, qui ne permet plus l'amorphisation : il y a formation de chemin de conduction. Le design de la cellule semble donc à modifier. L'intégration doit être améliorée avec des couches barrières évitant la diffusion ou permettant la stabilisation en température de la couche de W.

Pour conclure, les performances électriques des dispositifs avec GeTe dopé azote et carbone en matériaux intégrés sont intéressantes avec une rétention améliorée par l'incorporation d'azote ou carbone au GeTe et un courant I_{RESET} diminué avec l'ajout de carbone. Cependant l'endurance des dispositifs n'est pas améliorée suite à l'ajout de dopants. Un court-circuit est observé dû à la diffusion du W qui n'est pas évité par la présence d'azote.

2.2.5 Conclusion

Les éléments dopants azote et carbone permettent un retard à la cristallisation avec la formation de grains plus petits. Le comportement "à croissance" du $Ge_{53}Te_{47}$ n'est pas modifié avec l'incorporation d'azote et carbone. Les dopants permettent de meilleures performances électriques avec un courant I_{RESET} diminué par l'incorporation de carbone et une rétention améliorée lors de l'ajout d'azote et carbone au $Ge_{53}Te_{47}$. Cependant, l'incorporation de dopants ne permet pas l'amélioration de l'endurance des mémoires.

Il est de ce fait nécessaire d'évaluer d'autres matériaux afin d'améliorer les cellules mémoires en termes de rétention, mais aussi d'endurance. C'est ce que nous allons faire dans ce qui suit, à travers l'étude du GeTe dopé bore.

2.3 GeTe dopé bore

Le dopage bore n'a pas été étudié jusqu'à présent pour les applications mémoires dans la littérature. L'intérêt de ce dopage réside dans le fait qu'il s'agit d'un élément léger chimiquement stable qui modifierait les propriétés de l'alliage sans se lier aux éléments composant le matériau à changement de phase, contrairement à l'azote ou au carbone.

2.3.1 Mesure de composition

Le GeTe dopé bore a été réalisé par co-pulvérisation d'une cible de bore et une cible de $Ge_{50}Te_{50}$. Les différentes concentrations en bore sont obtenues en jouant sur les puissances des deux cibles. La composition en Ge et Te des matériaux a été évaluée par RBS et la quantité de bore par mesures NRA.

Le tableau 4.6 présente les mesures de compositions des couches GeTe dopé bore pour cinq concentrations différentes en bore. Il faut noter que le rapport Ge/Te reste constant aux erreurs de mesures près, quelle que soit la quantité de bore et est équivalent au matériau non dopé.

Puissance appliquée sur la cible (W)		Pourcentage atomique en Ge	Pourcentage atomique en Te	Rapport Ge / Te	Pourcentage atomique en N
GeTe	B				
100	0	53,5 (\pm 3)	46,5 (\pm 3)	1,15 (\pm 0,05)	0
62	150	51,4 (\pm 1)	45,7 (\pm 1)	1,13 (\pm 0,05)	2,0 (\pm 0,1)
25	150	48,8 (\pm 1)	43,7 (\pm 1)	1,12 (\pm 0,05)	5,1 (\pm 0,1)
/	150	47,7 (\pm 1)	43,2 (\pm 1)	1,10 (\pm 0,05)	8,3 (\pm 0,1)

Tableau 4.6 : Paramètres de dépôt et résultats des analyses RBS et NRA pour les matériaux GeTe dopés bore déposés par pulvérisation.

2.3.2 Etude de la cristallisation de l'amorphe « tel que déposé » par recuit thermique

a) Etude des températures de cristallisation

Les matériaux GeTe dopés bore ont été étudiés au réflectomètre pour différentes rampes de température allant de 2 à 20°C/min (figure 4.64) sur des échantillons de 100 nm déposés sur substrat Si/SiO₂ (800 nm).

Les T_c correspondantes au dopage bore augmentent avec les rampes de température de 172 à 191°C pour le Ge₅₃Te₄₇, de 212 à 224°C pour le (GeTe)₉₈B₂, de 234 à 253°C pour le (GeTe)₉₅B₅ et enfin de 248 à 267°C pour le (GeTe)₉₀B₁₀.

Les observations sont identiques aux matériaux GeTe dopé azote ou carbone :

La température de cristallisation augmente avec la rampe de température comme cela a été constaté dans le chapitre 3, dû au temps de réarrangement du système.

La température de cristallisation augmente avec le dopage pour une rampe donnée avec un effet très visible de saturation pour les plus forts dopages.

Quelle que soit la nature et la quantité de dopants, un contraste élevé est remarqué entre les phases amorphe et cristalline. De plus, la transition devient moins franche avec un contraste plus faible lorsque la quantité de dopant ajoutée augmente. Le dopant perturbe ainsi la cristallisation.

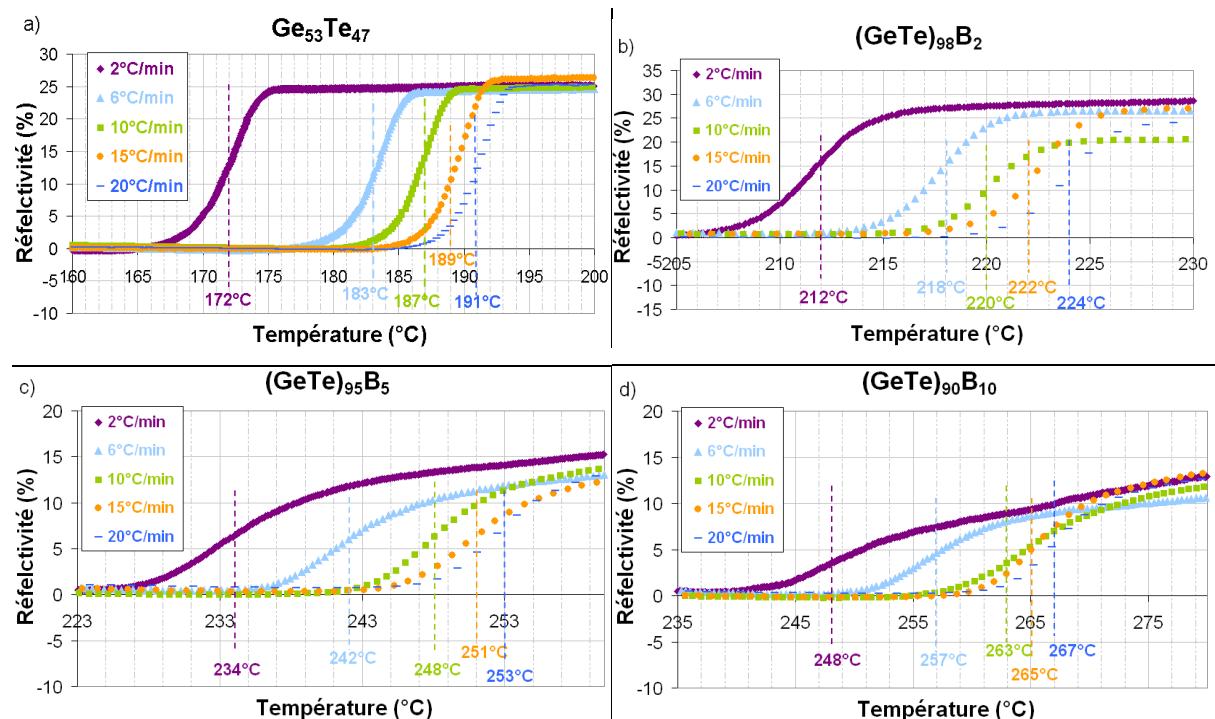


Figure 4.64 : Evolution de la température de cristallisation en fonction des différentes rampes de chauffage pour les matériaux GeTe dopé Bore 0% (a), 2% (b), 5% (c) et 10% (d).

L'augmentation de la T_c avec le dopage est aussi confirmée par les mesures de résistivité obtenues pour une rampe de 10°C/min sur les échantillons déposés sur Si/SiO₂ (800 nm) puis « cappés » par une fine couche de 3 nm de ZnS-SiO₂ (figure 4.65). Les valeurs des températures de cristallisation déterminées à 50% de la transition sont identiques aux caractérisations optiques à $\pm 10^\circ\text{C}$ dû à un effet du substrat comme observé dans le chapitre 3. La transition amorphe-cristal en résistivité est plus graduelle pour les matériaux dopés surtout en fin de changement de phase où une deuxième pente apparaît (figure 4.65(b)).

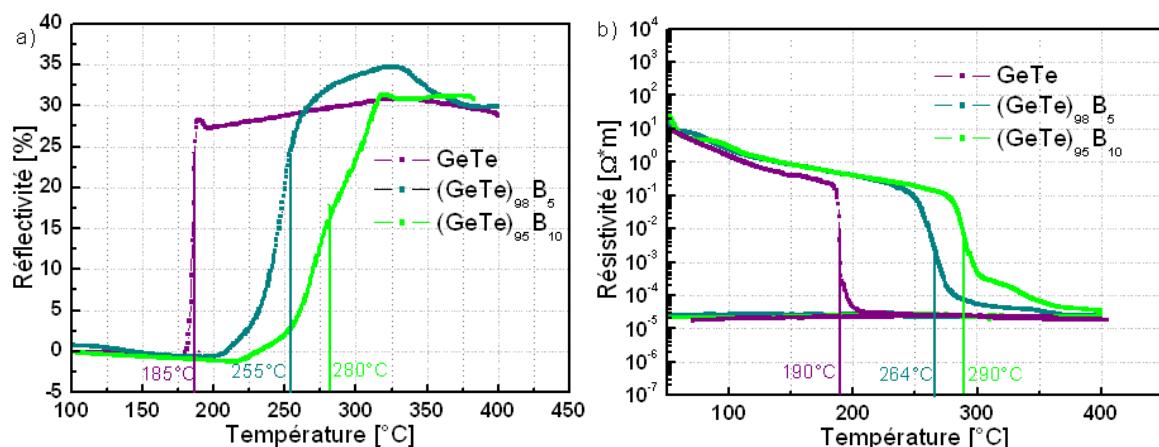


Figure 4.65 : Evolution de (a) la réflectivité et de (b) la résistivité de GeTe dopé bore en fonction de la température pour différentes concentrations de dopants pour une rampe de 10°C/min.

b) Estimation du temps d'archivage : Energie d'activation

Les énergies d'activations de Kissinger ont été déterminées en fonction des mesures de réflectivité à différentes rampes de températures (figure 4.64). Sur les graphes sont reportées les différentes températures de cristallisation, en traçant $\ln(a/T_c^2)$ en fonction de $1/kT_c$ pour GeTe dopé bore (figure 4.66). Les énergies d'activation sont extraites par régression linéaire.

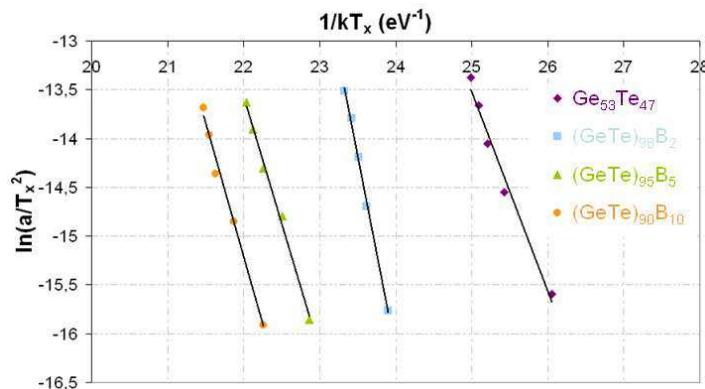


Figure 4.66 : Diagramme de Kissinger pour les différents matériaux GeTe dopés bore. Les énergies d'activation de la cristallisation correspondent à l'opposé des pentes des régressions linéaires.

Le tableau 4.7 récapitule les températures de cristallisation ainsi que les énergies d'activation de la cristallisation obtenues en réflectivité pour une rampe de 10°C/min pour le GeTe dopé bore. L'augmentation de la température de cristallisation induit une hausse de l'énergie d'activation avec une saturation pour une incorporation de 2% de bore. Ainsi le $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ montre une augmentation de l'énergie d'activation de 96% par rapport au GeTe non dopé alors que le $(\text{GeTe})_{95}\text{B}_5$ et le $(\text{GeTe})_{90}\text{B}_{10}$ présentent une hausse de 27% et 35% respectivement par rapport au GeTe non dopé. Le matériau dopé bore montre ainsi d'importants changements sur le mécanisme de cristallisation. En effet la barrière d'activation à franchir pour que les matériaux dopés atteignent leur état cristallin stable est plus élevée que pour les matériaux GeTe non dopé.

Pourcentage atomique de bore	Température de cristallisation (°C) $\pm 1^\circ\text{C}$	Energie d'activation de Kissinger (eV) $\pm 0,15 \text{ eV}$
0	187	2,04
2	220	4,00
5	248	2,60
10	263	2,76

Tableau 4.7 : Tableau récapitulatif des températures de cristallisation et énergies d'activation de cristallisation des matériaux GeTe dopé bore. Les températures de cristallisation correspondent à la moyenne de celles obtenues au travers des différentes techniques pour une rampe de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

c) Estimation du temps d'archivage : Stabilité de la phase amorphe

La stabilité de la phase amorphe du GeTe dopé bore est évaluée à partir de la loi d'Arrhenius décrivant le temps de cristallisation comme vu au chapitre 3, avec l'équation 3.1. Cette estimation permet de conclure à l'amélioration des performances des matériaux avant de les intégrer dans les dispositifs. Le graphe représente le temps de rétention en fonction de la température pour le GeTe dopé bore (figure 4.67). Les temps de cristallisation pour chaque isotherme sont déterminés à partir des mesures de réflectivité. Les températures indiquées représentent la température estimée pour 10 ans de fonctionnement en fonction de l'incorporation des éléments dopants. La température de rétention à 10 ans augmente avec le pourcentage de bore incorporé. Une rétention de 10 ans à 175°C est obtenue pour 10 % de bore incorporé. Cette valeur entre dans les spécifications de notre cahier des charges pour les applications mémoires embarquées, c'est-à-dire 10 ans de rétention à 150°C .

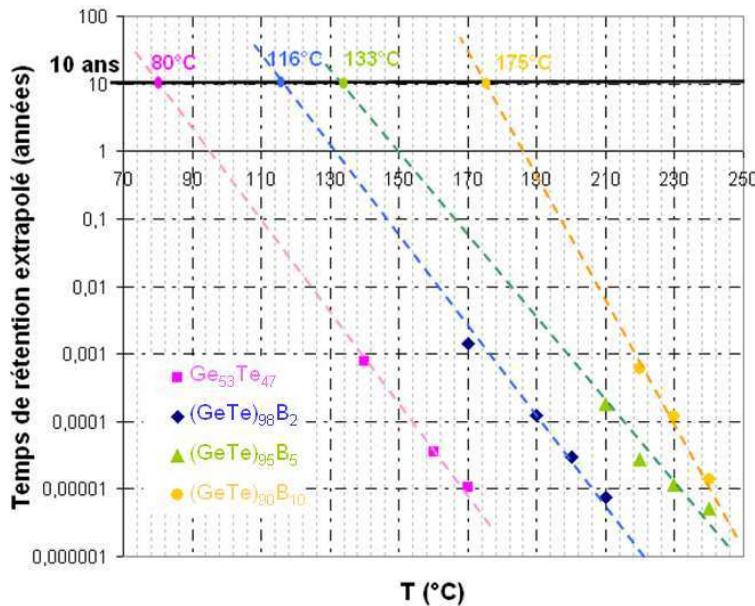


Figure 4.67 : Représentation de la température de rétention extrapolée à 10 ans pour les matériaux GeTe dopés bore déposés en pleine plaque.

Ces estimations sont prometteuses, mais elles sont déterminées à partir du matériau amorphe « tel que déposé » comme cela a déjà été mentionné. Pour plus de fiabilité, des estimations de la température de rétention devront être réalisées à partir de l'amorphe « fondu trempé » obtenu dans la cellule.

d) Environnement chimique dans GeTe dopé bore

Pour comprendre l'effet du bore sur la cristallisation du GeTe, une étude XPS a été menée sur des échantillons de 100 nm d'épaisseur déposés sur Si. Les spectres Ge 3s et B 1s des échantillons cristallins de GeTe non dopé et dopé bore sont présentés en figure 4.68. Un très léger décalage du pic GeO_x vers les hautes énergies (0,20 eV) est noté et un décalage du pic Ge métal vers les faibles énergies (0,4 eV) est observé pour les échantillons avec le dopage bore. Une contribution est observée à 187,7 eV pour le $(\text{GeTe})_{95}\text{B}_5$ qui n'est pas identifiée. Elle peut être représentative d'une liaison B-Ge. Une liaison B-Ge n'a pas été mise en évidence de façon claire par notre analyse. La liaison B, attendue autour de 189-190 eV [Moulder95], semble ici absente. Le bore ne semble pas former de liaisons avec le Ge ou le Te. La structure du film GeTe est ainsi différente de celle obtenue après introduction d'azote ou de carbone.

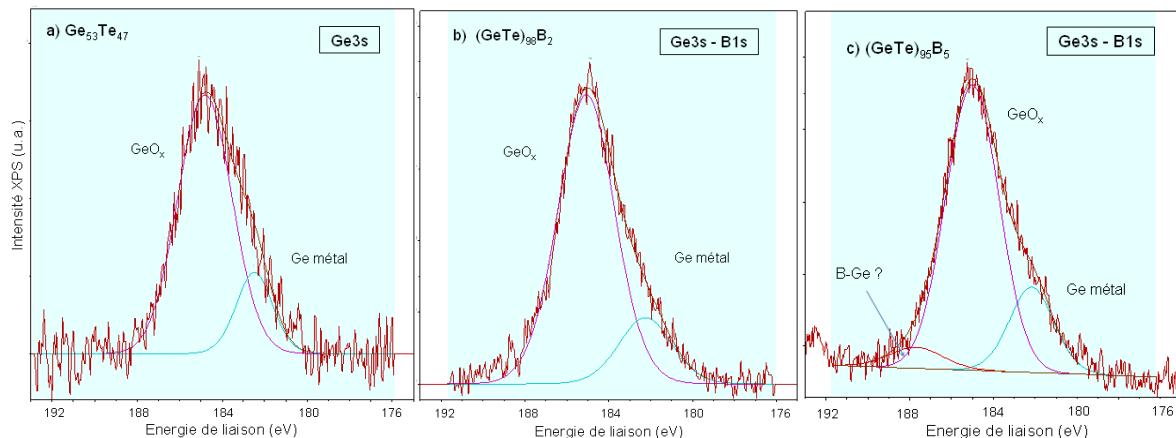


Figure 4.68 : Simulation des spectres XPS du Ge3s/B1s des échantillons cristallins du a) $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, b) $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ et c) $(\text{GeTe})_{95}\text{B}_5$.

Pour conclure sur l'étude de la cristallisation du matériau GeTe dopé bore amorphe « tel que déposé », un retard à la cristallisation est également noté suite à l'ajout de bore. La liaison Ge-B n'a pas été mise en évidence. Le bore agit peut-être différemment sur la cristallisation du GeTe.

2.3.3 Etude de la cristallisation de l'amorphe « fondu trempé » par recuit laser

La compréhension de la cristallisation de l'amorphe « fondu trempé » des matériaux permet de se rapprocher au mieux de l'étude des matériaux dans les dispositifs en fonctionnement. Le temps de cristallisation d'un point amorphe ainsi que son mécanisme de cristallisation ont été analysés afin de comprendre le rôle du dopant sur la cristallisation.

a) Vitesse de cristallisation de l'amorphe « fondu trempé »

Le matériau $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ intégré dans une structure « IPIM » (décrise dans le chapitre 2) a été recuit jusqu'à 400°C sous vide afin qu'il cristallise. Une cartographie d'amorphisation est ensuite réalisée dans les mêmes conditions que pour le GeTe dopé azote et carbone.

L'amorphisation laser du $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ est présentée sur la figure 4.68. Le $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ commence à s'amorphiser pour une impulsion de durée 30 ns comme le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$. Pour une impulsion de 70 mW et 300 ns, le $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ a un contraste autour de 0,70-0,80. Le GeTe dopé azote ou carbone a, pour la même impulsion, un contraste 0,75-0,8. Le dopage bore conduit donc à une amorphisation équivalente au dopage carbone et azote.

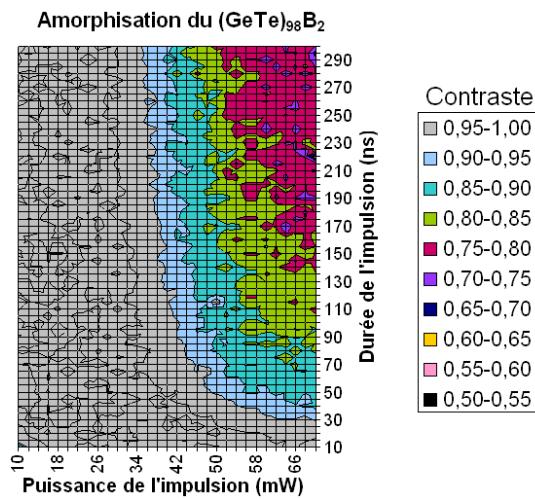


Figure 4.69 : Amorphisation laser du $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

La recristallisation laser de l'amorphe « fondu trempé » du $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ est présentée sur la figure 4.70. La cartographie a le même contraste d'amorphisation C_A que les cartographies du GeTe dopé azote et carbone décrits dans la section précédente.

Le $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ commence à recristalliser (contraste de 0,1-0,2) vers 35 ns alors que les matériaux GeTe dopés azote et carbone recristallisent à partir de 15 ns. Ainsi le GeTe dopé bore cristallise plus lentement que le GeTe dopé azote ou carbone. La puissance optimale de cristallisation du $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ est 26 mW.

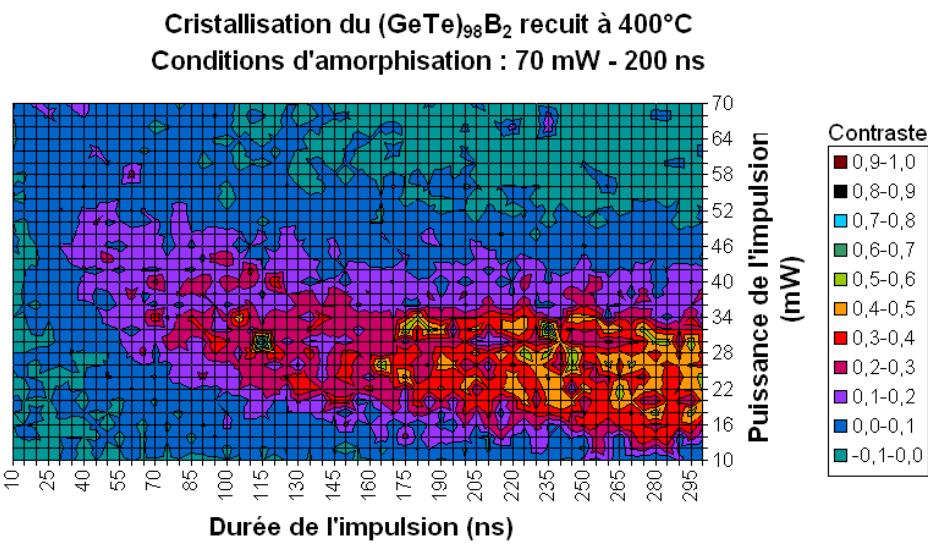


Figure 4.70 : Recristallisation laser du $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ en fonction de la puissance et du temps de l'impulsion laser.

Le processus d'amorphisation du $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ semble équivalent à celui du $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ mais sa recristallisation est plus lente que pour les "dopages" azote et carbone. Nous allons voir dans ce qui suit comment évolue son mécanisme de cristallisation.

b) Mécanisme de cristallisation

Sur la figure 4.71, la puissance d'amorphisation (ie. la taille des points amorphes) est reportée en fonction du temps de début de cristallisation pour le matériau $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$. Son comportement est comparé aux matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ et $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$. L'impulsion d'amorphisation du $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ a une durée de 200 ns (identique au $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ et 120 ns pour les autres, afin de se placer dans le régime statique. Pour chaque matériau, la puissance de l'impulsion de cristallisation est la puissance optimale de cristallisation (22 mW pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, 32 mW pour le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, 34 mW pour le $(\text{GeTe})_{98}\text{N}_2$ et le $(\text{GeTe})_{96}\text{C}_4$ et 26 mW pour le $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$). Le $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ a un comportement "à croissance" identique au GeTe et au GeTe dopé azote et carbone, pour de faibles puissances laser. Cependant, la vitesse de croissance apparaît beaucoup plus lente que ces derniers. Par ailleurs, de la même façon, que pour les autres dopages, le matériau $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ présente une taille critique de point amorphe (correspondant aux fortes puissances laser d'amorphisation $> 60\text{mW}$) au-delà de laquelle la recristallisation du domaine se fait principalement et nécessairement par nucléation.

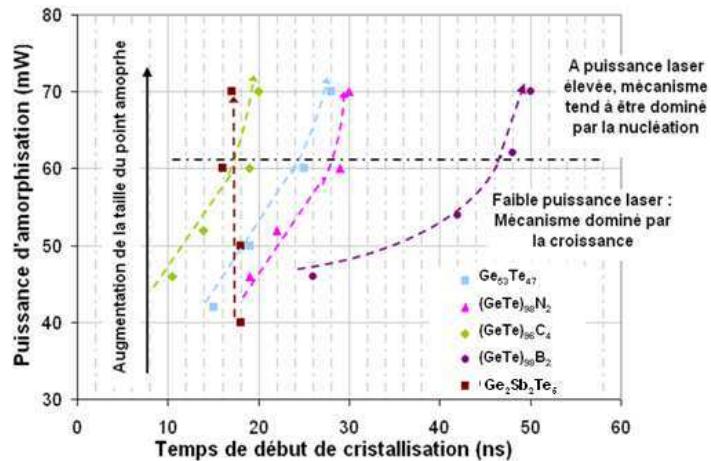


Figure 4.71 : Mécanisme de cristallisation d'un point amorphe de GeTe dopé bore comparé au GeTe non dopé, dopé azote et dopé carbone.

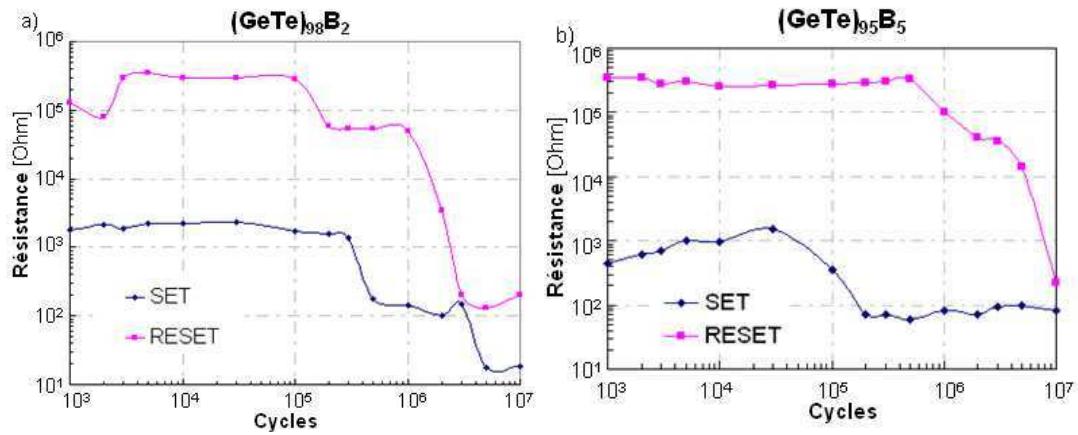
En conclusion, le GeTe dopé bore permet une amorphisation équivalente au dopage carbone mais une recristallisation plus lente que les dopages azote et carbone. Dans des conditions standards d'amorphisation, le GeTe dopé bore est donc un matériau dont le mécanisme de cristallisation est dominé principalement par la croissance, avec tout de même une croissance plus lente que celle des matériaux dopés N et C. Cette caractéristique va-t-elle avoir un effet sur les performances électriques des dispositifs ? C'est ce que nous allons voir dans le paragraphe suivant.

2.3.4 Performances électriques

L'endurance, le courant de RESET et l'origine du claquage des dispositifs GeTe dopés bore sont évalués.

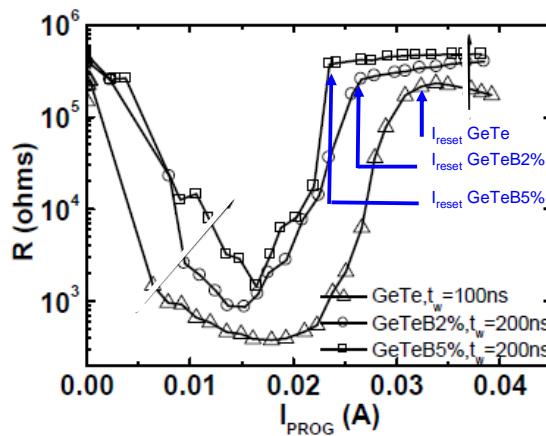
a) Endurance améliorée

L'évaluation du nombre de cycles SET/RESET des dispositifs (GeTe)₉₈B₂ et (GeTe)₉₅B₅ est présentée figure 4.72. Une tension de 6 V durant 25 ns est appliquée pour les impulsions RESET et une tension de 3 V durant 50 ns est appliquée pour les impulsions SET. Un contraste de deux décades est obtenu entre les deux états durant 10⁶ cycles. L'endurance est améliorée pour un dopage bore de 5% de 8.10⁶ cycles par rapport à un dopage de 2% (figure 4.72(b)). Des valeurs limites quasi-identiques de 10⁷ cycles sont obtenues pour des dopages bore, carbone et azote.


 Figure 4.72 : Cycles d'endurance du (a) $(GeTe)_{98}B_2$ et (b) $(GeTe)_{95}B_5$.

b) Réduction du courant de RESET

La figure 4.73 présente la caractéristique $R(I)$ des matériaux $Ge_{53}Te_{47}$, $(GeTe)_{98}B_2$ et $(GeTe)_{95}B_5$. Une réduction du courant I_{RESET} est notée pour les matériaux dopés bore. Ce résultat est intéressant pour les applications mémoires dont l'un des points clefs est la consommation électrique et par conséquent la réduction des courants d'effacement. Il est à remarquer que les résistances dans l'état SET et RESET des matériaux GeTe dopés bore sont aussi plus élevées que celles du matériau non dopé.


 Figure 4.73 : Evaluation du courant I_{RESET} du $Ge_{53}Te_{47}$, $(GeTe)_{98}B_2$ et $(GeTe)_{95}B_5$.

c) Origine du claquage dans les dispositifs

Afin de comprendre l'origine du claquage, des cellules intégrant le $(GeTe)_{98}B_2$ ont été étudiées par STEM-EDS. Un premier dispositif a préalablement été amorphisé une fois, pour obtenir l'état amorphe « fondu trempé », puis préparé par FIB et observé (figure 4.74(a)). L'empilement « IPIM » est observé. Le deuxième dispositif a été cyclé 100 fois et un troisième 10^7 fois. Le deuxième dispositif a

un contraste en SET/RESET inchangé (fig. 4.74(b)) alors que le dispositif cyclé 10^7 fois présente un claquage de type court-circuit (fig. 4.74(c)). Ces deux dispositifs ont été préparés et observés de façon similaire au premier. Les images STEM-EDS se composent de 500×500 pixels pour un temps d'acquisition de chaque pixel de $1000 \mu\text{s}$. Après 100 cycles ou même 10^7 cycles, aucune dégradation du dispositif n'est reportée. L'origine du claquage du troisième dispositif observé figure 4.74(e) n'est pas clairement mise en évidence ici. L'étude STEM-EDS ne permet pas d'observer la cartographie des éléments légers comme le bore ni de montrer la présence de traces d'éléments lourds comme la W. On peut faire l'hypothèse que l'origine du claquage peut être due à une diffusion du W au cours des cycles avec formation de "filaments" conducteurs comme observé avec $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et GeTe dopé azote, mais ceci reste à confirmer par une étude STEM-EELS, qui devrait permettre de réaliser une cartographie du dopant et du W dans le dispositif.

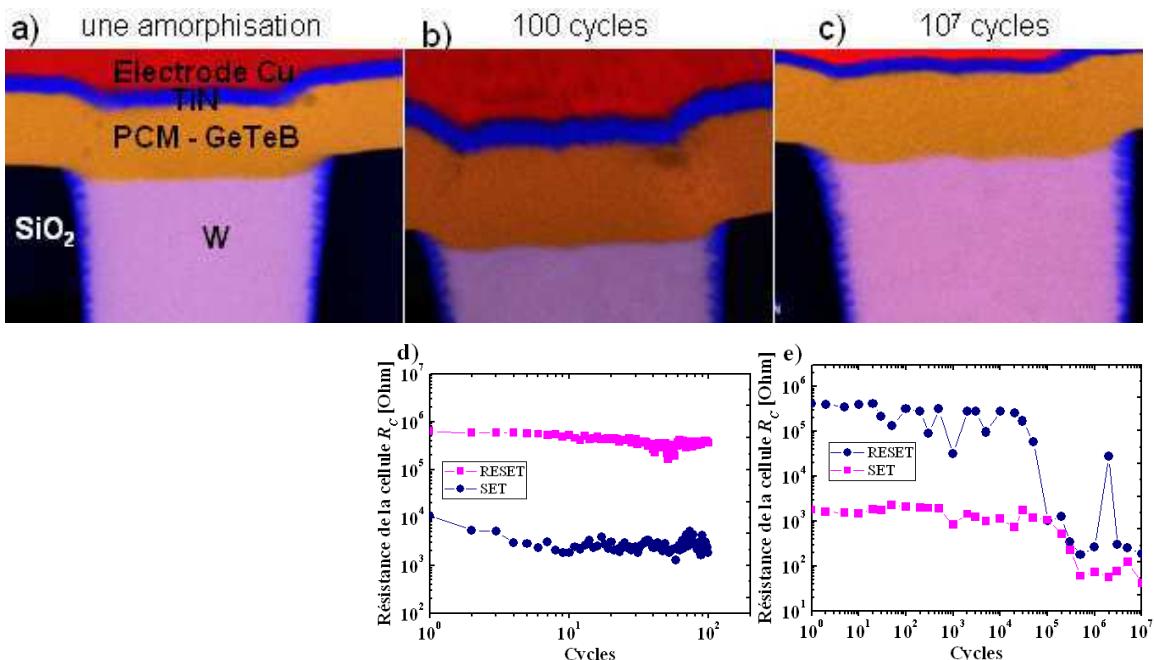


Figure 4.74 : Représentation STEM-EDS du $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ (a) après une amorphisation, (b) 100 cycles et (c) après 10^7 cycles. (d) Endurance du dispositif cyclé 100 fois. (e) Endurance du dispositif cyclé 10^7 fois.

Pour conclure sur les performances électriques du dispositif intégrant le GeTe dopé bore, une opération SET plus lente et une opération RESET plus rapide que pour les dopants azote et carbone sont observées ce qui est en accord avec les observations au testeur statique. Une endurance intéressante de 10^7 cycles est obtenue. Cependant, l'origine du claquage n'est pas clairement mise en évidence.

2.3.5 Conclusion

Nous avons vu que l'élément dopant bore entraîne un retard à la cristallisation. Ainsi, le comportement "à croissance" du GeTe est légèrement modifié avec une croissance plus lente. Ceci qui se traduit en termes de performances électriques par une opération SET plus lente, propriété intéressante pour les mémoires 'multi-bits', avec un courant SET qui augmente typiquement de 50% pour le $(\text{GeTe})_{98}\text{B}_2$ et 100% pour le $(\text{GeTe})_{95}\text{B}_5$. Cependant, on observe une amorphisation (opération RESET) plus rapide que le GeTe, ce qui entraîne un courant de RESET plus faible. De plus, un contraste de deux décades est maintenu pendant au moins 10^6 cycles pour les dispositifs GeTe dopés bore.

Ce matériau montre des performances très intéressantes pour les applications mémoires embarquées pour le stockage 'multi bits'.

Conclusion du chapitre 4

Pour conclure, différents dopages du GeSb et GeTe ont été étudiés dans ce chapitre.

Les éléments dopants lourds GaSb et InSb considérés présentent une cristallisation complexe, avec différentes phases mises en jeu durant la cristallisation. L'impulsion électrique permettant la transition SET/RESET du GeTeGaSb est très longue (environ $1\mu\text{s}$), bien trop pour une application PCRAM. De même, le dispositif GeTeInSb présente une vitesse de fonctionnement plus rapide que le GeTeGaSb, mais nécessite des temps de SET et RESET très longs, incompatibles avec une application PCRAM. Les matériaux GeTe dopés par éléments lourds étudiés dans ce manuscrit ne conviennent ainsi pas aux applications mémoires embarquées. Un changement de composition (notamment moins de Ge et plus de Sb) pourrait peut-être mener à de meilleures performances.

Le dopage du GeSb par l'azote, un élément léger, permet aussi un retard à la cristallisation, ce qui entraîne l'application possible de ce matériau à des températures élevées. Il présente également une cristallisation en deux phases comme le GeSb non dopé. Nous avons aussi observé la formation de GeN durant la cristallisation.

Néanmoins, le comportement à l'amorphisation n'a pas pu être étudié dans ce manuscrit, dû à sa cristallisation trop rapide pour être détecter par nos techniques de caractérisation. Ce matériau est donc potentiellement très intéressant.

Le dopage du GeTe par des éléments légers tels que l'azote, le carbone ou le bore permet un retard à la cristallisation avec la formation de grains plus fins. Les mécanismes de cristallisation "à croissance" semblent peu modifiés suite à l'ajout de dopant, excepté une croissance plus lente pour le GeTe dopé bore.

Les performances des dispositifs sont très intéressantes. Le carbone et le bore permettent une diminution du courant de RESET. La rétention est améliorée, atteignant les 10 ans à 150°C , pour l'azote. Elle est également améliorée pour les dispositifs avec dopage carbone mais elle n'atteint pas les spécifications du cahier des charges. Ces résultats montrent des performances prometteuses pour les applications mémoires embarquées. En effet, l'un des verrous à lever pour ce type d'application concerne la consommation électrique et par conséquent la réduction des courants d'effacement (I_{RESET}). L'endurance de nos dispositifs est également intéressante étant donné que 10^7 cycles ont été démontrés pour les dispositifs GeTe non dopé, dopé azote et dopé bore.

Références bibliographiques

[Abiko01] T. Abiko, A. Konishi, T. Kanesaka, H. Shimomuki, *U.S. Patent N°.00036528*, (2001)

[Cabral08] C. Cabral, L. Krusin-Elbaum, J. Bruley, S. Raoux, V. Deline, A. Madan, T. Pinto, *Applied Phys. Lett.* 93, 071906 (2008)

[Chang11] P.-C. Chang, S.-C. Chang, T.-S. Chin, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, 4 (2011)

[Cheng07] H.Y. Cheng, K.F. Kao, C.M. Lee, T.S. Chin, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, 43, 2, (2007)

[Cheng08] H.Y. Cheng, K.F. Kao, C.M. Lee, T.S. Chin, *Thin Solid Films* 516, 5513–5517 (2008)

[Biquard11] X. Biquard, M. Krbal, A. V. Kolobov, P. Fons, R. E. Simpson, B. Hyot, B. André, J. Tominaga, and T. Uruga, *Appl. Phys. Lett.* 98, 231907 (2011)

[Fu09] J.H. Fu, K.Y. Wang, K.H. Lee and L.H. Chou, *Thin Solid Films* 517, 2813–2819 (2009)

[Fukuda88] Y. Fukuda and M. Nagoshi, *Surf. Sci.* 203, L651 (1988).

[Gourvest10] E Gourvest, PhD Thesis, *Université de Grenoble* (2010)

[Inoue01] H. Inoue, H. Hirata, T. Kato, H. Shingai, H. Utsunomiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 1641 (2001)

[Ito04] K. Ito, H. Tashiro, M. Harigaya, E. Suzuki, K. Tani, N. Yiwata, N. Toyoshima, A. Kitano and K. Kato, *Material Research Society Symposium Proceeding*, Vol. 803, HH5.2 (2004)

[Jung07] M.-C. Jung et al, *Appl. Phys. Lett.* 91, 083514 (2007)

[Kato02] T. Kato, H. Hirata, T. Komaki, H. Inoue, H. Shingai, N. Hayashida, H. Utsunomiya, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 1664 (2002)

[Kim06] K. Kim et al, *Appl. Phys. Lett.* 89, 243520 (2006)

[Kolobov12] A. Kolobov et col., *Applied Physics Letters (en soumission)* (2012)

[Lai05] Y. Lai et al, *J. Electron. Mater.* 34, 2 (2005)

[Lin01] H.C. Lin, H.Y. Huang, K.L. Hsieh, *MRL, Taiwan, Republic of China, ICDD Grant-in-Aid* (2001).

[Lin07] S-S. Lin, *Ceramics International* 33, 1161–1164 (2007)

[Lee06] S.-J. Lee, S.-G. Yoon, K.-J. Choi, S.-O. Ryu, S.-M. Yoon, N.-Y. Lee and B.-G. Yub, *Electroc. and Solid-State Letters*, 9, 12 G364-G368 (2006)

[Lee08] M.L. Lee, X.S. Miao, L.H. Ting, L.P. Shi, *Appl. Phys. A* 90, 629–632 (2008)

[Lee09] S. Y. Lee, H. K. Kim, J. H. Kim, J. S. Roh and D. J. Choi, *J Mater Sci* 44:4354–4359 (2009)

[Mirgalovskaya59] M.S. Mirgalovskaya, E.V. Skudnova, *Zh. Neorg. Khim.*, 4, 506 (1959)

[Morikawa07] T. Morikawa, K. Kurotsuchi, M. Kinoshita, N. Matsuzaki, Y. Matsui, Y. Fujisaki, S. Hanzawa, A. Kotabe, M. Terao, H. Moriya, T. Iwasaki, M. Matsuoka, F. Nitta, M. Moniwa, T. Koga et N. Takaura, *Electron Devices Meeting, 2007. IEDM 2007. IEEE International*, 307-310 (2007)

[Moulder92] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (1992)

[Moulder95] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Physical Electronics Inc.*, (1995).

[Porter92] D. A. Porter and K. E. Easterling: *Phase Transformations in Metals and Alloys 2nd ed.*, Chap 5 (Chapman & Hall, New York, 1992)

[Power99] P. P. Power, *Chem. Rev.*, 99, 3463-3503 (1999)

[Privitera04] S. Privitera et al, *Appl. Phys. Lett.* 85, 15 (2004)

[Quadri83] S. B. Qadri et al, *J. Appl. Phys.* 54, 3609 (1983)

[Raoux07] S. Raoux, M. Salinga, J.L. Jordan-Sweet, A. Kellock, *J. Appl. Phys.* 101, 044909 (2007)

[Reed-Hill92] R. E. Reed-Hill: *Physical Metallurgy Principles, 3rd ed., Chap 13* (1992)

[Shelby09] R. M. Shelby & S. Raoux, *J. Appl. Phys.* **105**, 104902 (2009)

[Siegel99] J. Siegel, C.N. Afonso and J. Solis, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 20 (1999)

[Soukup96] L. Soukup et al, *Surf. Coat. Technol.* **78**, pp. 280-283 (1996)

[Sun08] Z. Sun *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 241908 (2008)

[Taylor78] J. A. Taylor et al, *J. Electron. Spectroscop. Relat. Phenom.* **13**, 435 (1978)

[VanPieterse03] L. Van Pieterson, M. Van Schijndel, J.C.N. Rijpers and M. Kaiser, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1373 (2003)

[VanPieterse05] L. Van Pieterson, M.H. Lankhorst, M. Van Schijndel, A.E. Kuiper and J.H. Roosen, *J. Appl. Phys.* **97**, 083520 (2005)

[Wang05] K. Wang, C. Steimer, D. Wamwangi, S. Ziegler and M. Wuttig, *Appl. Phys. A* **80**, 1611–1616 (2005)

[Washington09] J. S. Washington *et al*, *MRS Symp. Proc.* (2009) 1160-H13-08

[Yeh04] T-T Yeh, T-E Hsieh and H-P D. Shieh, *Japanese Journal of Applied Physics* *Vol. 43, No. 8A*, pp. 5316–5320 (2004)

[Yeh05] T-T Yeh, T-E Hsieh and H-P D. Shieh, *Thin Solid Films* **488**, 211 – 216 (2005)

[Zhang10] Y. Zhang, J. Feng and B. Cai, *Applied Surface Science* **256** 2223-2227 (2010)

Conclusion

Ce manuscrit se concentre sur le développement de matériaux à changements de phase à base d'alliages GeTe et GeSb pour les applications PCRAM embarquées.

Les mémoires PCRAM se sont imposées récemment comme l'un des candidats les plus prometteurs en vue de remplacer la technologie 'Flash' qui atteint ses limites en termes de miniaturisation. Cependant, les applications embarquées sont exigeantes en termes de performances. Les mémoires PCRAM à base du matériau standard $Ge_2Sb_2Te_5$ ont un temps de rétention de l'information trop court à des températures de fonctionnement élevées. Le dépassement de cette limite requiert le développement de nouveaux matériaux à changement de phase présentant la stabilité de leur phase amorphe à haute température.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse avaient pour but de définir de nouveaux matériaux à changement de phase permettant de répondre aux spécifications des applications mémoires embarquées, avec un focus visant à établir si leur mode de cristallisation était adapté à l'application visée.

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux matériaux binaires GeTe et GeSb. La composition choisie pour GeTe est légèrement excédentaire en Ge, Ge_xTe_{1-x} , proche du matériau stoechiométrique $Ge_{50}Te_{50}$ qui présente la meilleure stabilisation après cristallisation d'après des études préliminaires. Quant au GeSb, notre choix s'est porté sur une composition proche de l'eutectique ($Ge_{15}Sb_{85}$) avec une teneur en germanium supérieure à 15% afin d'être dans les caractéristiques optimales de contraste mais aussi de cyclage au regard de la littérature, soit $Ge_{18}Sb_{82}$.

Ces matériaux ont été étudiés lors de la cristallisation du matériau amorphe 'tel que déposé' mais également durant la cristallisation de l'amorphe 'fondu trempé'. Une première analyse des matériaux dans leur état amorphe 'tel que déposé' indique des températures de cristallisation de 186 et 261°C et des énergies d'activation de 2 et 4,4 eV respectivement pour le $Ge_{53}Te_{47}$ et pour le $Ge_{18}Sb_{82}$. Ces premiers résultats font de ces matériaux des alternatives intéressantes au $Ge_2Sb_2Te_5$ pour les applications mémoires embarquées. Les mécanismes de cristallisation des matériaux binaires étudiés dépendent non seulement de la température de recuit mais aussi de l'encapsulation potentielle des matériaux. L'estimation de la stabilité de la phase amorphe révèle que le $Ge_{18}Sb_{82}$ répond aux exigences du cahier des charges avec une température de cristallisation de 155°C pour 10 ans.

La cristallisation du matériau amorphe 'fondu trempé' intégré dans une structure simplifiée proche de l'architecture d'une cellule, a été analysée dans un second temps afin d'évaluer au mieux le mécanisme de cristallisation du matériau à changement de phase. Ceci a été réalisé par test optique et par MET in situ, en observant la cristallisation d'un point amorphe 'fondu trempé' par recuit laser dans le premier cas et par recuit thermique dans le second cas. Le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ est un matériau dont l'amorphisation est très rapide, autour de 400 ps d'après la littérature. Ainsi, étant donné la sensibilité de notre équipement (10ns), l'amorphisation de ce matériau n'a pas pu être étudié dans ce manuscrit. L'étude du mécanisme de cristallisation du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ révèle un matériau à "croissance" par rapport au matériau référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dont le processus de cristallisation dominant est la nucléation.

Les performances électriques présentées sur les dispositifs $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ montrent un contraste de 3 décades et une rétention de 10^7 cycles, améliorés par rapport aux dispositifs références $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. L'étude réalisée par STEM-EDS de dispositifs cyclés électriquement met en évidence la formation de trous dans la couche active dès le premier cycle et l'origine du claquage après 10^7 cycles est identifiée comme étant un court-circuit dû à la diffusion du matériau de l'élément chauffant, le tungstène. Les dispositifs $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ n'ont pas pu être analysés dû à une sensibilité trop faible, 10 ns, de nos équipements de tests électriques.

Nos analyses montrent ainsi que le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ a un processus de cristallisation dominé par la croissance différent du matériau référence $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Les performances des dispositifs $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ sont améliorées par rapport au matériau référence mais ne remplissent pas les spécifications du cahier des charges. Les propriétés optiques et physico-chimiques du $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ sont intéressantes, cependant l'étude des dispositifs n'a pas pu être réalisée.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'amélioration des propriétés de la stabilité thermique des phases amorphes de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$. Dans la littérature, les éléments dopants des matériaux à changements de phase tel l'azote ou l'oxygène sont utilisés afin d'améliorer la stabilité thermique des matériaux. Pour cette raison, nous nous sommes axés sur l'étude du dopage des couches précédemment étudiées. Nous nous sommes intéressés aux éléments lourds tel l'InSb et le GaSb et à des éléments légers tel l'azote, le carbone et le bore incorporés dans $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ ou $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ par pulvérisation réactive et par co-pulvérisation (cible GeTe + cible graphite ou bore) respectivement.

Nous avons ainsi montré que les différents pourcentages des éléments pré-cités incorporés dans $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ et $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ permettaient d'augmenter la stabilité thermique de la phase amorphe des matériaux. Par exemple, le dopage par éléments lourds tel 25% de GaSb permet d'augmenter la température de cristallisation de 170°C par rapport au $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ non dopé. L'ajout de 15% d'InSb permet une augmentation de 20°C. Ces incorporations complexifient la cristallisation et permettent

ainsi un retard à la cristallisation. Cependant l'étude des performances électriques des dispositifs des matériaux quaternaires montre des vitesses de fonctionnement très lentes par rapport au $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$. En effet un temps supérieur à 1 μs est nécessaire à l'amorphisation du $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ avec 25% de GaSb alors que 25 ns suffisent au $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$. Le quaternaire GeTeInSb présente des caractéristiques d'amorphisation et de cristallisation plus rapides que le GeTeGaSb, mais insuffisantes pour répondre au cahier des charges : une impulsion de 500 ns est nécessaire au matériau pour s'amorphiser.

L'ajout de 9% d'azote dans le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ retarde la cristallisation de $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ qui se produit en deux temps. La cristallisation du Sb est retardée de 20°C et celle du Ge cubique de 60°C. Des liaisons Ge-N sont formées et de l'azote moléculaire semble présent dans le matériau. Ceci est probablement la raison de la formation de petits grains, 4 fois plus petits que pour des films sans azote et conduit ainsi à une meilleure stabilité de la phase amorphe. Les performances du matériau sont ainsi améliorées par l'ajout d'azote. Cependant, de même que le $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{82}$ non dopé, les dispositifs n'ont pas pu être étudiés. Ils sont trop rapides devant la sensibilité de l'équipement.

L'incorporation d'éléments légers dans le $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$, de type azote, carbone ou bore permet également un retard à la cristallisation, avec la formation de grains plus petits. Nous notons des différences de constitution des couches minces suivant le dopage considéré. Pour le GeTe dopé azote, la cristallisation du film s'effectue sous la forme de GeTe rhomboédrique ou cubique (suivant le dopage et la température) et on observe également la présence de composés GeN et d'azote moléculaire. Le GeTe dopé carbone cristallisé est composé de GeTe rhomboédrique ou cubique et un composé de GeTeC. Quant au GeTe dopé bore, il cristallise en GeTe rhomboédrique ou cubique. La présence de liaisons Ge-B ou Te-B n'a pas été démontrée. Nous notons que l'ajout de dopants modifie peu les mécanismes de cristallisation des matériaux, qui restent tous dominés par la "croissance".

Les dispositifs à base de dopants présentent des caractéristiques très intéressantes. En effet, le carbone et le bore permettent une diminution du courant de RESET et l'azote et le carbone permettent une rétention améliorée. Cependant, seul l'azote répond aux spécifications du cahier des charges en termes de rétention. Ces résultats semblent prometteurs pour les applications mémoires embarquées, en permettant de baisser la consommation électrique, tout en conservant l'information à haute température. Les différents dispositifs avec $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$ non dopé, dopé azote et dopé bore montrent également une endurance élevée de 10^7 cycles. L'origine du claquage pour des dispositifs claqués en court-circuit a pu être identifiée et est attribuée à la présence d'une diffusion de tungstène au travers de la cellule. Ainsi les procédés d'intégration de notre cellule basique d'étude doivent être revus pour approfondir les études de mécanismes de claquage.

Les matériaux ainsi analysés en détail permettent d'aiguiller nos choix en vue des applications mémoires dans le futur. Dans notre étude, nous avons vu que les matériaux ont un mécanisme de cristallisation dominé par la croissance excepté $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, pour une puissance d'amorphisation pas trop élevée. Si la puissance d'amorphisation est élevée, on note alors la présence de nucléation. Dans le cas des dispositifs PCRAM avec une architecture de type 'champignon' comme nous l'avons étudiée dans ce manuscrit, on sera préférentiellement en présence d'un mécanisme de recristallisation à partir de la croissance cristalline des grains depuis l'interface amorphe/cristal pour un matériau avec une forte composante de cristallisation par « croissance ». Cela s'explique par le fait que la répartition du champ électrique a principalement lieu au milieu de la couche à changement de phase. Dans le cas d'une structure confinée au-dessus de l'électrode inférieure, le mécanisme serait inchangé, il aurait lieu de la même façon à partir de l'interface amorphe/cristal.

Pour une amélioration du courant I_{RESET} , le choix devra se porter sur des cellules de type confiné, ce qui impliquera probablement de passer à une synthèse des couches par MOCVD. Il faudra alors étudier la modification du processus de cristallisation pour des matériaux déposés par ce type de technique.

Annexe A : Théorie de cristallisation

La cristallisation d'un liquide met en jeu deux mécanismes. Premièrement la cristallisation commence par un processus de nucléation (A.1 Nucléation). Ensuite, un germe stable croît jusqu'à une certaine taille macroscopique (A.2 Croissance cristalline).

La théorie de la cristallisation a été largement étudiée dans la littérature. Elle est décrite en détail dans ce document [Christian75] et est résumée plus spécifiquement aux matériaux à changement de phase dans ce chapitre de livre [Kalb08].

A.1 Nucléation

Suivant le matériau, l'un ou l'autre de ces phénomènes domine durant le processus de cristallisation. La nucléation peut se produire préférentiellement à l'intérieur du matériau amorphe. Dans ce cas on parlera de **nucléation homogène**. Ou bien, elle peut se produire en présence d'une surface préexistante, ou encore avec la participation d'une impureté dans le matériau, on parlera là de **nucléation hétérogène**.

Dans la théorie de la cristallisation, il est fait état du calcul de la distribution des germes (nucléi) se formant durant l'ajout ou la perte d'atomes à un nucleus, en fonction de la température et du travail de formation de ce germe. Ce travail contient la différence d'énergie libre de Gibbs $\Delta G_{lc,V}$ entre la phase amorphe/liquide et la phase cristalline ainsi qu'un terme d'énergie pour la création d'interface σ_{LS} (cf. figure A.1). Le travail réversible de formation d'un germe est donné par l'équation A.1 suivante :

$$\Delta G_{germe}(r) = \Delta G_{lc,V} \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma_{LS} 4 \pi r^2 \quad \text{Eq. A.1}$$

Pour un germe de petit rayon ($r < r^*$, rayon critique décrit par l'équation A.2, les germes étant supposés sphériques), le travail de formation du germe est positif et les petits germes se dissolvent.

$$r^* = -\frac{2\sigma_{LS}}{\Delta G_{lc,V}} \quad \text{Eq. A.2}$$

Pour une taille de germe supérieure au rayon critique de nucléation ($r > r^*$), le travail est négatif et les germes croissent. ΔG^* (cf. équation A.3), l'énergie critique, peut ainsi être considérée comme

une barrière d'activation s'opposant à la cristallisation. Après quelques temps, une distribution d'états permanents de ces germes se forme.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{LS}^3}{(\Delta G_{lc,V})^2} \quad \text{Eq. A.3}$$

On suppose par ailleurs que la distribution de nucléi dont le rayon est inférieur au rayon critique reste non nulle, que le germe de petit rayon ($r < r^*$) peut toujours se décomposer avec une certaine probabilité et que les germes critiques croissent et se dissolvent avec une probabilité équivalente. Ces hypothèses sont prises en compte par un pré-facteur au taux de nucléation, Γ_z .

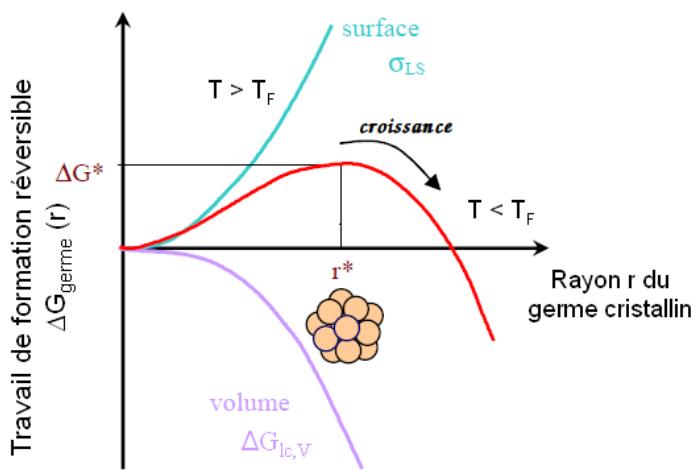


Figure A.1 : Travail réversible $\Delta G_{germe}(r)$ pour la formation d'un germe cristallin de rayon r dans la phase amorphe ($T < T_F$). Les germes se décomposent pour $r < r^*$ et croissent pour $r > r^*$.

De plus, pour les matériaux à changement de phase, la cristallisation est supposée être à diffusion limitée qui réfère à un réarrangement des liaisons durant la cristallisation à partir de la frontière amorphe-cristal. Le taux de nucléation I de l'état permanent final est donné par l'équation A.4:

$$I = s^* \cdot \frac{2k_B T}{\eta \pi a^3} \cdot N_o \cdot \Gamma_z \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}} \quad \text{Eq. A.4}$$

s^* est le nombre d'atomes en surface des germes critiques, k_B est la constante de Boltzmann, N_o est le nombre total d'atomes dans la phase amorphe par unité de volume, ΔG^* est le travail réversible pour la formation d'un germe au rayon critique, η est la viscosité du liquide et a est la distance interatomique moyenne.

Le taux de nucléation dépend du temps jusqu'à ce qu'une distribution stable de germe soit atteinte : la nucléation transitoire. Le taux de nucléation dépend essentiellement du nombre de germes critique. Ainsi il existe un temps caractéristique τ avant lequel la nucléation ne peut être observée expérimentalement. Cela signifie que la probabilité de nucléation dans un certain volume est trop faible pour être observé (cf. figure A.2) [Christian75]. τ est le temps de retard à la nucléation. Ensuite, pour $\tau < t < t_{inc}$, la nucléation est observée, le taux de nucléation augmente avec le temps jusqu'à ce que l'état permanent soit atteint. t_{inc} est le temps d'incubation de la nucléation.

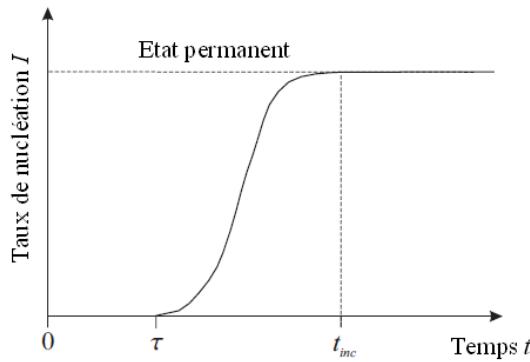


Figure A.2 : Taux de nucléation en fonction du temps. Pour $t < \tau$, la nucléation n'est pas observée. Le taux de nucléation à l'état permanent est atteint après un temps d'incubation t_{inc} écoulé.

A.2 Croissance cristalline

Une fois que le nucléus stable s'est formé, la cristallisation se poursuit par la croissance à partir du front cristallin. Dans le cas d'un matériau à changement de phase, il n'y a pas de changement de composition du liquide ou cristal lors de la cristallisation. Ainsi, la croissance est à interface contrôlée [Christian75]. Cela signifie qu'elle est contrôlée par un processus de réarrangement à partir de l'interface amorphe-cristal. Et la vitesse de croissance u est indépendante du temps (équation A.5).

$$u = f_s \cdot \frac{2k_B T}{\eta \pi a^3} \cdot \frac{\Delta G_{lc,atome}}{k_B T} \quad \text{Eq. A.5}$$

f_s est la fraction de sites où un nouvel atome peut être incorporé et $\Delta G_{lc,atome}$ est la différence d'énergie libre entre les phases amorphe et cristalline par atome.

De plus, u est proportionnelle à la diffusion étant donné que la croissance a lieu par sauts d'atomes qui diffusent à partir de la frontière amorphe-cristal. La vitesse de croissance dépend fortement de la température et possède un maximum à une température comprise entre la température

de transition vitreuse T_g et la température de fusion T_F . Le maximum de la vitesse de croissance est généralement atteint à plus haute température que le taux de nucléation (cf. figure A.3).

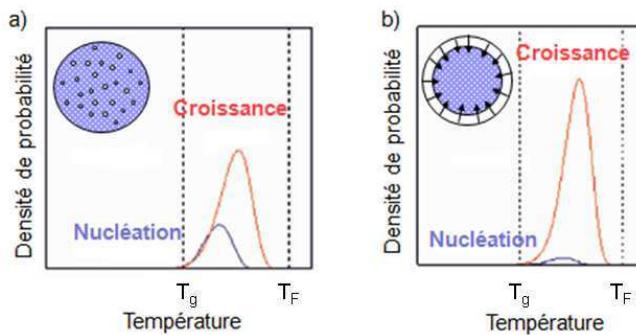


Figure A.3 : Probabilité de nucléation et croissance en fonction de la température d'un point amorphe dans un matériau cristallin. a. Mécanisme dominé par la nucléation et croissance. b. Cristallisation dominé par la croissance des cristaux à partir de l'interface amorphe-cristal.

La figure A.3 représente les probabilités de nucléation et de croissance d'un point amorphe dans un matériau cristallin pour les deux types de matériaux. En ce qui concerne les matériaux à changement de phase, le taux de nucléation possède un maximum entre la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion T_F . Pour le matériau dont la cristallisation est dominée par la nucléation et croissance (cf. A.3a), la densité de probabilité de nucléation est plus importante que dans le matériau dont la cristallisation est dominée par la croissance (cf. A.3b).

Références bibliographique :

[Christian75] J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* (Pergamon Press, Oxford, 1975)

[Kalb08] J. Kalb, *Phase Change Materials: Science and Applications, Crystallization kinetic chapter* (2008)

[Wu97] D.T. Wu, *Nucleation theory, Solid State Physics*, 50:37, (1997)

Résumé :

Les mémoires à changement de phase (PCRAM) sont l'un des candidats les plus prometteurs pour la prochaine génération de mémoires non-volatiles du fait de leurs excellentes vitesses de fonctionnement et endurance. Cependant, deux inconvénients majeurs nécessitent une amélioration afin de permettre leur percée sur le marché des mémoires, à savoir un temps de rétention court à hautes températures et une consommation électrique trop importante.

Cette thèse s'intéresse au développement de nouveaux matériaux à changement de phase afin de remplacer le matériau standard $Ge_2Sb_2Te_5$, inadapté aux applications mémoires embarquées fonctionnant à hautes températures.

Le comportement des matériaux binaires GeTe et GeSb a ainsi été évalué et comparé au matériau référence lors de la cristallisation de l'amorphe 'tel que déposé' mais aussi de l'amorphe « fondu trempé ». En effet, il est important d'étudier le matériau dans son état amorphe 'fondu trempé' pour être au plus près de l'état du matériau cyclé dans les dispositifs. Ainsi, le mécanisme de cristallisation du GeTe déterminé par l'étude de la cristallisation de l'amorphe « fondu trempé » par recuit laser est en accord avec l'observation MET in situ (recuit thermique) de la cristallisation.

L'incorporation d'éléments 'dopants' dans ces matériaux binaires a également été évaluée afin d'augmenter à nouveau la stabilité thermique des matériaux non dopés. Certains éléments 'dopants' permettent une diminution du courant de reset, ou un retard à la formation de « voids » au cours des cycles.

Mots clés : Cristallisation, Mémoires à Changement de Phase, GeTe

Abstract :

Phase Change Memories are suitable for the next generation of non volatiles memories due to high programmation speed and endurance. However, two major improvements need to be made in order to enter memories market, the short retention time at high temperature, and the important electric consumption.

This thesis focuses on the development of new phase change materials to replace the reference material, $Ge_2Sb_2Te_5$, unsuitable for embedded memories applications working at high temperatures.

The behavior of binary compounds GeTe and GeSb has been investigated and compared to the reference material during both the crystallization of the « as deposited » amorphous and the « melt quenched » amorphous materials. Indeed it is important to study the « melt quenched » amorphous state of the material to be as close as possible to the cycled material in the devices. So, the crystallization mechanism of GeTe checked by the crystallization study of the amorphous « melt quenched » by laser annealing is in agreement with the in situ TEM observation (thermal annealing) of the crystallization.

The addition of “doping” elements in the binary compounds has also been performed to improve the thermal stability of amorphous undoped materials. These “doping” elements allow a current reset decrease, or a later formation of « voids » during cycling.

Key Words : Crystallization, Phase Change Memories, GeTe