



HAL
open science

**Etude des phénomènes électrothermiques liés à
l'amorphisation et à la cristallisation d'un matériau à
changement de phase pour application aux mémoires
non volatiles**

Vincent Giraud

► **To cite this version:**

Vincent Giraud. Etude des phénomènes électrothermiques liés à l'amorphisation et à la cristallisation d'un matériau à changement de phase pour application aux mémoires non volatiles. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00010963

HAL Id: tel-00010963

<https://theses.hal.science/tel-00010963>

Submitted on 14 Nov 2005

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

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

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE 1

Ecole Doctorale *Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal*

Spécialité : Micro et Nano Electronique

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'Université Joseph Fourier

Présentée et soutenue publiquement par

Vincent GIRAUD

Ingénieur I.N.P.G.

le 26 Octobre 2005

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

Composition du Jury :

Ahmad Bsiesy.....Président
Rachid Bouchakour.....Rapporteur
Jean-Louis Jorda.....Rapporteur
Véronique Sousa.....Examineur
François Mondon.....Examineur

Thèse préparée au sein du Laboratoire Mémoires, Nanodispositifs et Optique
du Département Intégration Hétérogène Silicium
CEA - LETI

A mes parents,

A Ludivine,

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier chaleureusement Messieurs Bouchakour, Bsiesy et Jorda qui ont accepté de participer au jury de cette thèse.

Merci également à Pierre Gaud et Xavier Hugon, les responsables des deux laboratoires successifs auxquels j'ai appartenu, et que j'ai dû mettre pas mal à contribution pour leur séance de signature d'autographe.

Je veux ici témoigner toute ma gratitude à Véronique Sousa et François Mondon, à la fois pour leur soutien pendant tout le déroulement de ces trois années, et pour la lourde tâche de lecture et re(re)lecture du manuscrit, quitte à prendre du temps sur leur vacances personnelles.

Je voudrais associer le Professeur Pierre Desré à la teinte thermodynamique qu'a pu prendre ce mémoire et particulièrement le chapitre 5. Nos discussions du mercredi matin m'ont été très profitables, et j'en garderai un excellent souvenir. Je suis également très reconnaissant à Alain Pasturel qui n'a pas hésité à mettre ses ordinateurs de modélisation ab initio de dynamique moléculaire à mon service au CNRS.

Que l'équipe « mémoires » du laboratoire LMNO soit vivement remerciée pour le soutien technique et technologique qu'elle a apportée à cette thèse, aussi bien pour la conception des filières, que pour la réalisation des échantillons. Je tiens tout spécialement à remercier Fabienne Ponthenier, Henri Sibuet et Alain Persico, sans oublier l'équipe du Département d'Optronique (Bernard Rolland, Cyril Dressler, Catherine Pellé, Marie-Françoise Armand) qui a toujours su être là au bon moment pour les dépôts des chalcogénures amorphes.

Un grand merci également à Mathieu Veille pour les conseils avisés qu'il a su me donner à propos des tests électriques et pour avoir pu confronter nos différents résultats et points de vue. Alain Toffoli a été d'un grand secours aussi pour les tests paramétriques. L'expérience des manip 3ω a été fort intéressante et n'aurait pas pu avoir lieu sans Alexandre Jacquot, Anne Dauscher et Bertrand Lenoir de l'ENS des Mines de Nancy, ainsi que Jacques Cluzel et Evangelina Exler au CEA.

Il me serait impossible de ne pas remercier comme il se doit toutes les personnes ayant contribué aux différentes caractérisations physico-chimiques, telles que François Pierre pour les analyses RBS et NRA, Philippe Holliger pour le SIMS, et Guy Rolland pour les diffractions X.

Enfin, je tiens à témoigner ici de la convivialité et de la bonne humeur qui régnait au sein du laboratoire LCMI et qui règne toujours dans le laboratoire LMNO¹jusqu'à la prochaine réorganisation du LETI. Les gâteaux de 10h ont peut-être légèrement fait déplacer mon centre de gravité, mais c'était l'occasion de retrouver de temps en temps les collègues, dont les derniers arrivés (Aurélie, Astrid, Bertrand, Jean-François) n'ont pas été les moins chaleureux.

¹ *NDLR* : à la date de la rédaction, le sigle du laboratoire n'a toujours pas perdu son « O ». Nous déclinons toute responsabilité si cela intervenait après l'impression, et exprimons à nos lecteurs nos plus sincères excuses sur cette hypothèse indépendante de notre volonté.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....3

CHAPITRE 1 *Principe et fabrication des mémoires PC-RAM*.....9

I. Principe de fonctionnement des mémoires PC-RAM.....11

- 1) Choix du matériau à changement de phase..... 11
- 2) Procédé d'écriture..... 15
- 3) Procédé d'effacement..... 16
- 4) Procédé de lecture..... 18

II. Fabrication des mémoires PC-RAM.....19

- 1) Etat de l'art..... 19
- 2) Cas de notre étude..... 20

CHAPITRE 2 *Caractérisation électrique et thermique des phases cristalline et amorphe*.....29

I. Structures cristallographiques et diagrammes de bandes des deux phases.....31

- 1) Structures cristallographiques..... 31
 - a) Ordre à courte distance..... 31
 - b) Structure du cristal cfc..... 32
 - c) Structure de l'amorphe..... 33
 - i. Structure cristallographique..... 33
 - ii. Les chalcogènes Lone-Pair..... 34
 - iii. Singularités de coordinance dans l'état amorphe..... 35
 - iv. Les paires à valence alternative (VAP)..... 36
- 2) Diagrammes de bandes..... 37
- 3) Conclusion..... 39

II. Caractérisation électrique du cristal.....39

- 1) Caractéristique I(V)..... 39
- 2) Détermination de l'énergie d'activation de conduction..... 39
 - a) Réalisation des mesures sur échantillons pleine tranche..... 39
 - b) Résultats expérimentaux..... 41

III. Caractérisation électrique de l'amorphe.....43

- 1) Rappel de quelques régimes de conduction..... 43
 - a) Limitation par les charges d'espace..... 43
 - b) Régime de Poole-Frenkel..... 43
 - c) Ionisation par impact..... 44
- 2) Caractérisation expérimentale de l'amorphe..... 46
 - a) Echantillons..... 46
 - b) Caractéristique I(V)..... 48
 - i. Régime linéaire..... 48
 - ii. Régime exponentiel..... 49
 - iii. Régime hyperexponentiel..... 50
 - iv. Influence du diamètre, de l'épaisseur, et de la température..... 51
 - c) Détermination de l'énergie d'activation de conduction..... 52
 - i. Généralités sur l'énergie d'activation de conduction de l'amorphe..... 52
 - ii. Méthodologie..... 53
 - iii. Résultats expérimentaux..... 54
- 3) Les modèles de la littérature..... 56
 - a) Modèle de Davis..... 56
 - b) Modèle d' Afifi 60
 - c) Modèle d' Adler..... 63

IV. Caractérisation thermique du cristal et de l'amorphe.....67

- 1) Principe de la méthode 3ω 67
- 2) Protocole expérimental..... 70
- 3) Descriptif des lots utilisés..... 73
- 4) Résultats expérimentaux..... 74
- 5) Interprétation des résultats 74

CHAPITRE 3 *Etude de la transition OFF → ON*.....77

I. <u>Etude théorique de la transition OFF → ON</u>	79
1) Les semi-conducteurs amorphes présentant un basculement.....	79
2) Les deux types de basculement.....	79
3) La transition électronique.....	82
a) Mise en évidence.....	82
b) La tension de seuil.....	82
c) L'origine du basculement.....	84
d) Le filament conducteur.....	85
4) La transition thermique.....	87
II. <u>Etude expérimentale de la transition OFF → ON</u>	88
1) Introduction.....	88
2) Résultats expérimentaux.....	88
a) Méthode.....	88
b) Influence du diamètre.....	89
c) Influence de l'épaisseur.....	90
d) Influence de la température.....	92
e) Etude de l'amorphe conducteur.....	98
III. <u>Discussion</u>	100
1) A propos de l'hypothèse d'un filament conducteur.....	101
2) A propos de l'origine de la transition électronique.....	102

CHAPITRE 4 *Etude dynamique de points mémoires*.....105

I. <u>Les différents tests utilisés</u>	107
1) Tests paramétriques.....	107
2) Tests dynamiques.....	108
a) Principe.....	108
b) Appareillage.....	109
c) Limitations des tests dynamiques.....	112
3) Tests quasi-statiques.....	113
II. <u>Analyse des lots microniques</u>	114
1) Analyse des tests paramétriques.....	114
2) Amorphisation.....	115
a) Paramètres d'amorphisation.....	115
b) Mise en évidence d'une amorphisation partielle.....	116
c) Influence de l'amorphisation partielle sur l'étape de cristallisation ultérieure.....	119
3) Cristallisation.....	119
4) Cyclabilité.....	122
III. <u>Analyse des lots submicroniques</u>	123
1) Lot impliquant un masque en résine pour la lithographie du point mémoire.....	123
2) Lot impliquant un masque dur pour la lithographie du point mémoire.....	126
a) Analyse des tests paramétriques.....	126
b) Amorphisation.....	127
c) Cristallisation.....	128
d) Cyclabilité.....	130

CHAPITRE 5 Analyse électrothermique des mémoires PC-RAM.....133

I. Modélisation électrothermique d'un processus d'amorphisation.....136

- 1) Montée en température au point de fusion.....136
- 2) Processus de fusion à la température de fusion.....136
 - a) Cas de fuites thermiques constantes.....138
 - b) Cas d'un système adiabatique.....141
- 3) Conclusion.....145

II. Simulation électrothermique d'un processus d'amorphisation.....146

- 1) Généralités sur les simulations numériques effectuées sous Femlab.....146
- 2) Principaux résultats obtenus lors de la simulation.....148
 - a) Tension, courant, et puissance d'amorphisation.....148
 - b) Surchauffe.....151
- 3) Conclusion.....152

III. Modélisation de la cristallisation.....153

- 1) Modélisation d'une cristallisation dynamique.....153
 - a) Méthode.....153
 - b) Résultats.....157
 - c) Discussion.....159
- 2) Prise en compte du changement de volume lors de la transformation de phase.....162
 - a) Décollement du matériau CP lors de la cristallisation.....163
 - b) Extension du réseau cristallin.....165
- 3) Conclusion.....168

CONCLUSION.....171

ANNEXE 1 *Principe de mesure de résistance carrée par méthode 4 pointes.....175*

ANNEXE 2 *Etude de quelques régimes de conduction.....179*

ANNEXE 3 *Modèle d'Adler pour la conduction de chalcogénures amorphes.....189*

ANNEXE 4 *Théorie de la cristallisation par germination et croissance...195*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....203

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Depuis quelques années, nous assistons à l'explosion du marché des mémoires, dans toutes sortes d'applications, qui, de discrètes il y a quelques temps, deviennent des objets de la vie courante pour une part toujours plus importante de la population.

Parmi ces mémoires, on distingue les mémoires volatiles et les mémoires non volatiles. Une mémoire volatile perd les informations lorsque la connexion électrique de l'appareil qui la contient est interrompue, alors que les mémoires non volatiles conservent les informations lorsque l'appareil est arrêté. Elles sont donc utilisées pour stocker les informations stables, comme les paramètres de configuration ou les micro-programmes de départ. Le problème des mémoires non volatiles est par contre de pouvoir effacer l'information et de la reprogrammer, lorsque cela s'avère nécessaire.

Parmi les mémoires **non volatiles**, on trouve :

- Les **ROM** (Read Only Memory) : ce sont des mémoires « mortes » qu'on peut seulement lire. Elles étaient autrefois utilisées sur les cartes mères pour y implanter le BIOS (Basic Input Output System) de l'ordinateur.
- Les **PROM** (Programmable ROM) : cette mémoire est programmable une seule fois par l'ordinateur, donc très peu utilisée en informatique.
- Les **EPROM** : (Erasable PROM) : cette mémoire est une PROM pouvant être reprogrammée plusieurs fois après effacement aux ultra-violets et est reconnaissable à sa fenêtre de quartz.
- Les **FLASH** : la technologie des mémoires " flash " est apparue vers le milieu des années 1980. Elle équipe actuellement 90% des ordinateurs (cartes sons, cartes graphiques, cartes réseaux, en tant que BOOT-ROM, et BIOS de la carte mère), et des téléphones cellulaires et environ 50% des modems, mais est aussi présente dans les répondeurs téléphoniques digitaux, les portables et dans les appareils photos numériques pour le stockage des photos.

Sa rapidité (d'où son nom), ses multiples fonctionnalités et son coût de fabrication relativement bas (grâce à une réduction d'un facteur 18 de la taille d'une cellule dans la dernière décennie) ont fait progresser son marché. La facilité de mise à jour rend la mémoire flash clairement plus flexible que la ROM. Elle est mise à jour directement sur le composant électronique et peut être programmée avant, pendant ou après la fabrication du composant ce qui la rend une alternative plus intéressante, moins chère et plus facile à utiliser que l'EPROM. D'autre part, les grands fabricants estiment que l'on peut effacer et reprogrammer une mémoire flash 10 000 à 100 000 fois sans que ses capacités en soient altérées, et qu'une mémoire flash de 4 Moctets est plus coûteuse qu'une ROM ou une EPROM.

L'élément de stockage de la flash-ROM est un transistor avec une grille isolée en silicium polycristallin capable de stocker des charges. La quantité de charges stockées modifie le comportement de la cellule mémoire du transistor. Ce changement de comportement est traduit en données stockées. La présence de charge est interprétée comme un 0 et l'absence de charge comme un 1.

Parmi les mémoires volatiles, on trouve les **SRAM** (Static Random Access Memory) **DRAM** (Dynamic Random Access Memory). Ces mémoires, d'accès très rapide, nécessitent un rafraîchissement constant pour conserver les données. La DRAM est un circuit intégré constitué de millions de « fils » verticaux et horizontaux entrecroisés, formant les lignes de

grille et de drain. A chaque croisement se trouve un tandem composé d'un transistor et d'un condensateur. C'est ce tandem qui permet de lire et d'écrire les informations binaires qui représentent les données. Le courant qui circule dans les fils est traité par le transistor qui fonctionne comme une porte logique, et le condensateur mémorise la différence de potentiel correspondante (0 ou 1). Le problème est que le condensateur ne retient pas la charge électrique plus de quelques millisecondes, et doit donc être rechargé en permanence. Lorsque la mémoire n'est plus alimentée, par exemple lorsqu'on éteint l'ordinateur, toutes les données qu'elle contient sont perdues.

Les DRAM sont utilisées dans les cartes graphiques et en tant que mémoires vives pour stocker de manière temporaire les informations nécessaires au bon fonctionnement des logiciels. Dès qu'on leur ôte leur énergie électrique, lors d'un simple redémarrage par exemple, elles s'effacent, ce qui explique qu'il faille à chaque démarrage d'un ordinateur, attendre plusieurs minutes avant de pouvoir utiliser ses logiciels. Cette contrainte est très frustrante et fait l'objet de recherche de la part de nombreux laboratoires, afin de remplacer à terme ces DRAM volatiles. Certes, la génération de DRAM actuelle est plus rapide et de plus grande capacité que les mémoires employées il y a cinq ans. Mais la technologie n'a guère évolué. Physiquement, la mémoire se présente toujours de la même façon : un entrecroisement de lignes fines. En modifiant les algorithmes ou la manière d'indexer les bits sur la grille, on a pu améliorer de façon significative les performances de la mémoire. Mais elle reste volatile, c'est-à-dire qu'elle nécessite toujours une alimentation continue en courant électrique pour conserver ses informations.

Les deux principales innovations qui permettraient de remplacer les DRAM dans les ordinateurs sont les MRAM (Magnetic RAM) et les PC-RAM (Phase-Change RAM), toutes deux non volatiles (ce qui permet de supprimer les temps de chargement au démarrage des ordinateurs), et rapides (ce qui permet d'envisager non seulement le remplacement des DRAM dans les applications fixes, mais aussi les FLASH dans les applications portables). Les MRAM utilisent un principe d'inversion de polarité d'un matériau actif magnétique, alors que les PC-RAM utilisent un principe de transition de phase.

Ces mémoires PC-RAM présentent de nombreux avantages par rapport à d'autres types de mémoires. Notamment, on peut citer, parmi leurs propriétés intéressantes [1] :

- une haute densité de stockage de l'information (qui augmentera avec l'amélioration des techniques de lithographie, vu que la taille d'une cellule PC-RAM n'est limitée que par le mode de lithographie utilisé).
- une très grande cyclabilité (de l'ordre de 10^{12} à 10^{13} en écriture/effacement)
- un temps de conservation des données très long (de l'ordre de 10 ans à 130°C)
- un temps de fonctionnement court (de l'ordre de la dizaine de ns)
- la possibilité de réécriture directe (« direct overwriting »)
- l'absence de difficulté technologique de fabrication (simplicité des procédés) donc un faible coût
- de faibles tensions d'utilisation, et, d'une façon générale, une faible consommation d'énergie, qui diminue d'ailleurs directement avec la taille de la cellule. Cette propriété permettra à terme d'envisager des applications portables.
- une bonne résistance aux rayonnements ionisants, ce qui permet d'envisager une application spatiale [2] .

Le tableau 0.1 permettra, conformément à ce qui vient d'être exposé, de comparer les performances de ces mémoires avec d'autres types, notamment celles qu'elles sont sensées remplacer, à savoir les FLASH (non volatiles) et les DRAM (volatiles) [3] . On considère

notamment que les mémoires PC-RAM sont de bons candidats pour remplacer les mémoires à grille flottante (*floating gate memories*) en dessous du node 45 nm [4] [5] .

Tableau 0.1 :
comparaison de
différentes mémoires

	DRAM	SRAM	FLASH	OUM
Taille de cellule (F ²)	6 à 12	50 à 80	7 à 11	5 à 8
Volume	17	80	1	0,028
Type	volatile	volatile	non volatile	non volatile
Cyclabilité en écriture / lecture	∞ / ∞	∞ / ∞	$10^6 / \infty$	$10^{12} / \infty$
Lecture	destructive	partiellement destructive	non destructive	non destructive
Possibilité de réécriture directe ?	oui	oui	non	oui
Energie de fonctionnement	moyenne	moyenne	haute	faible
Temps de écriture / effacement / lecture	50 ns / 50 ns / 50 ns	8 ns / 8 ns / 8 ns	1 μ s / 50 ms / 60 ns	10 ns / 50 ns / 20 ns
Transistors	faible performance	haute performance	haut voltage	haute performance
Compatibilité logique avec CMOS	mauvaise	bonne	OK	bonne
Nouveaux matériaux ?	oui	non	non	oui
Limites à la réduction de taille	capacité	6T	jonction tunnel oxyde/HV	lithographie
Stockage multi-bit ?	non	non	oui	oui
Potentiel 3D	non	non	non	oui
Coût par bit	faible	élevé	moyen	faible

Le but de la thèse est de comprendre les mécanismes électrothermiques qui interviennent lors des étapes d'amorphisation et de cristallisation du matériau à changement de phase employé dans les mémoires PC-RAM. Nous traiterons notamment en détail de la transition OFF \rightarrow ON (cristallisation). Au niveau expérimental, l'objectif est d'observer l'effet mémoire, c'est à dire les basculements réversibles entre phases amorphe et cristalline, et en particulier d'étudier l'effet de la taille d'un point mémoire, à l'aide de points mémoires microniques et submicroniques. Du point de vue des modélisations et simulations, nous essaierons de comparer les structures fabriquées au LETI avec les structures de la littérature.

Dans ce mémoire, nous traiterons dans le premier chapitre du principe de fonctionnement et de la fabrication des mémoires PC-RAM. Dans le chapitre 2, nous explorerons les propriétés thermiques et électriques de la phase amorphe et de la phase cristalline du matériau intervenant dans ces mémoires. Au chapitre 3, nous traiterons spécifiquement de la cristallisation. Dans le chapitre 4, nous étudierons le fonctionnement dynamique des mémoires fabriquées au LETI. Dans le 5^{ème} chapitre, nous présenterons les modélisations et simulations numériques permettant d'expliquer dans une certaine mesure les résultats expérimentaux exposés dans le chapitre 4.

CHAPITRE 1

Principe et fabrication des mémoires PC-RAM

I. Principe de fonctionnement des mémoires PC-RAM.....	11
1) Choix du matériau à changement de phase.....	11
2) Procédé d'écriture.....	15
3) Procédé d'effacement.....	16
4) Procédé de lecture.....	18
II. Fabrication des mémoires PC-RAM.....	19
1) Etat de l'art.....	19
2) Cas de notre étude.....	20

CHAPITRE 1

Principe et Fabrication des mémoires PC-RAM

Introduction : Dans ce chapitre 1, nous allons étudier les éléments de choix d'un matériau à changement de phase, ainsi que le principe de fonctionnement des mémoires PC-RAM : notamment le procédé d'écriture (cristallisation), le procédé d'effacement (amorphisation), et le procédé de lecture. Nous présenterons également les éléments technologiques permettant la réalisation de dispositifs PC-RAM.

I. Principe de fonctionnement des mémoires PC-RAM

1) Choix du matériau à changement de phase

Le matériau actif d'une mémoire PC-RAM est un matériau à changement de phase qui présente la particularité de pouvoir passer réversiblement d'un état amorphe à un état cristallin, sous certaines conditions d'apport énergétique que nous allons détailler.

Les propriétés électriques et optiques des matériaux à changement de phase ont été étudiées par Stanford Ovshinsky et son équipe depuis les années 1950 [6].

A ce jour, leur principale application est le stockage optique de l'information (CD et DVD réinscriptibles) [7 à 10]. L'énergie nécessaire au changement de phase est apportée par une impulsion laser de puissance et de durée variables, et la lecture repose sur le changement de réflectivité.

Une application semblable est proposée avec le stockage haute densité sous micropoints [11] ; l'énergie est alors apportée par une impulsion électrique grâce à un réseau de micropoints du type de celle d'un microscope à force atomique (AFM), et la lecture de l'état du matériau utilise la variation de résistance.

Les innovations les plus récentes tendent à vouloir utiliser les propriétés des matériaux à changement de phase pour des applications de systèmes cognitifs qui seront sensés imiter le comportement synaptique des neurones du cerveau humain [12].

Enfin, dans les mémoires PC-RAM non volatiles, un volume micronique ou submicronique de matériau est encapsulé entre deux électrodes permettant d'appliquer les impulsions d'écriture, d'effacement, et de lecture [1], [3].

Les propriétés demandées aux matériaux à changement de phase correspondent au cahier des charges du stockage de l'information (électrique ou optique) :

- la non-volatilité nécessite la conservation des données pendant une période suffisamment longue, ce qui implique de choisir un matériau présentant une température de transition vitreuse T_g la plus élevée possible.
- le fonctionnement rapide des dispositifs demande une cinétique rapide des transitions de phases mises en jeu.

Parmi les matériaux à changement de phase, les composés du tellure, qui fait partie de la famille des chalcogènes, c'est à dire qui appartient à la colonne VI du tableau périodique (figure 1.1), sont les plus intéressants. Les études faites pour l'enregistrement optique ont montré que les composés ternaires germanium-antimoine-tellure (Ge-Sb-Te) offraient le meilleur compromis entre les deux critères précédents.

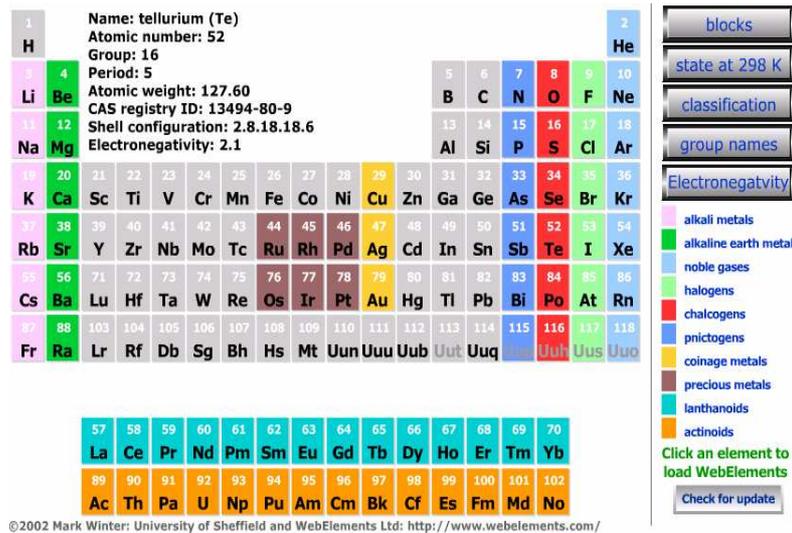


Fig 1.1 : tableau périodique des éléments. Le Te appartient au groupe VI des chalcogènes

Plus précisément, les trois composés définis disponibles le long de la ligne pseudo-binaire Sb_2Te_3 - $GeTe$ (figure 1.2), à savoir $Ge_1Sb_2Te_4$, $Ge_1Sb_4Te_7$, et $Ge_2Sb_2Te_5$ [13] sont particulièrement attractifs. Parmi ceux-ci, c'est $Ge_2Sb_2Te_5$ qui est le plus couramment utilisé car il présente une grande vitesse de cristallisation [14].

Dans notre étude, nous avons déposé le matériau par pulvérisation cathodique en utilisant des cibles de $Ge_{1,92}Sb_{2,43}Te_{5,65}$, proche du composé stoechiométrique $Ge_2Sb_2Te_5$.

Notons que dans la figure 1.2, les températures de cristallisation indiquées sont comparatives. En effet, il a été montré [15] que la température effective de cristallisation de ces matériaux dépend des conditions d'étude, comme nous le reverrons au chapitre 5. En régime dynamique (élévation très rapide de la température), la température de cristallisation est plus élevée qu'en régime quasi-isotherme (montée lente). Cet effet sera important dans le fonctionnement des mémoires

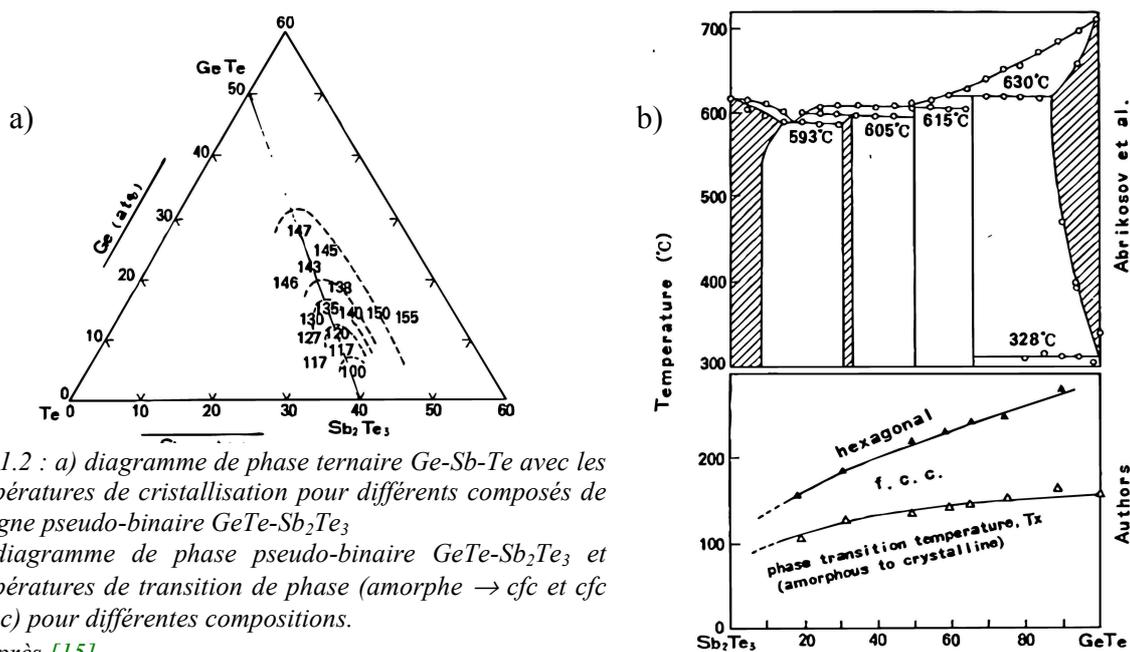


Fig 1.2 : a) diagramme de phase ternaire Ge-Sb-Te avec les températures de cristallisation pour différents composés de la ligne pseudo-binaire $GeTe$ - Sb_2Te_3
 b) diagramme de phase pseudo-binaire $GeTe$ - Sb_2Te_3 et températures de transition de phase (amorphe \rightarrow cfc et cfc \rightarrow hc) pour différentes compositions.
 D'après [15].

Les chalcogénures à changement de phase peuvent se présenter sous trois états :

- l'état amorphe : thermodynamiquement celui qui a la plus haute énergie donc qui est le moins stable. Cependant, la cinétique de transformation de phase depuis l'amorphe vers le cristal est très lente à la température ambiante, donc l'état amorphe est quand même considéré comme relativement stable.
- l'état cristallin dans sa phase cubique face centrée (cfc) : d'énergie moindre que celle de l'amorphe (phase métastable)
- l'état cristallin dans sa phase hexagonale compacte (hc) : d'énergie encore plus faible que celle du cristal cfc (phase stable)

La figure 1.3 montre les niveaux énergétiques respectifs des phases amorphe, cristalline cfc, et cristalline hc. Il est probable que la barrière énergétique à franchir pour passer de l'amorphe au cristal hc (ΔE_1 sur la figure 1.3) soit plus faible que celle qu'il est nécessaire de dépasser pour atteindre le cristal hc (ΔE_2). Les déplacements atomiques nécessaires en partant de la phase amorphe sont en effet moins importants pour aboutir à la phase métastable que pour aboutir à la phase stable. Puisqu'il faut fournir plus d'énergie pour arriver à la phase hc que pour arriver à la phase cfc, la température de cristallisation correspondante sera donc plus élevée ($T_{c2} > T_{c1}$).

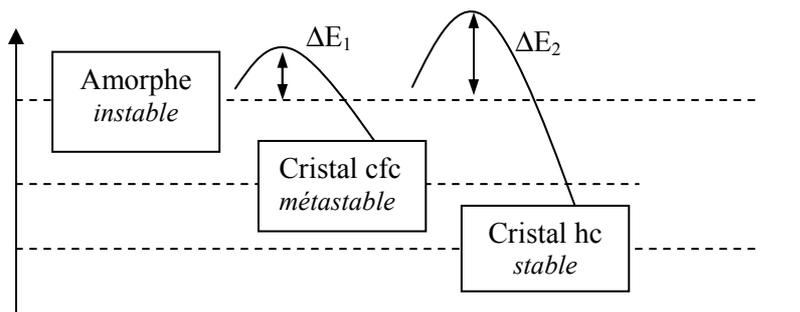


Fig 1.3 : représentation schématique des niveaux énergétiques respectifs des trois phases possibles pour les chalcogénures à changement de phase.

A ce propos, la figure 1.4 et le tableau 1.1 récapitulent les différents paramètres cristallographiques obtenus à l'aide de diffraction des rayons X sur un échantillon de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sorti de dépôt, et recuit à 180°C ou 250°C . On y voit qu'un recuit à 180°C déclenche une cristallisation de la phase cfc (avec un paramètre de maille de $5,34 \text{ \AA}$, déterminé avec la loi de Bragg en utilisant le pic $\langle 440 \rangle$), et qu'un recuit à 250°C permet d'observer un début de phase hc. Ces résultats sont en bon accord avec les références [14] et [15] alors que les références [16] et [17] prévoient un passage de la phase cubique faces centrées à la phase hexagonale compacte à plus de 300°C .

A noter : la forte différence de densité entre le matériau dans son état amorphe et son état cristallin cfc (4% ici, mais plus proche de 7% dans la littérature, comme nous le reverrons dans le chapitre 5 lors de la modélisation du processus de cristallisation).

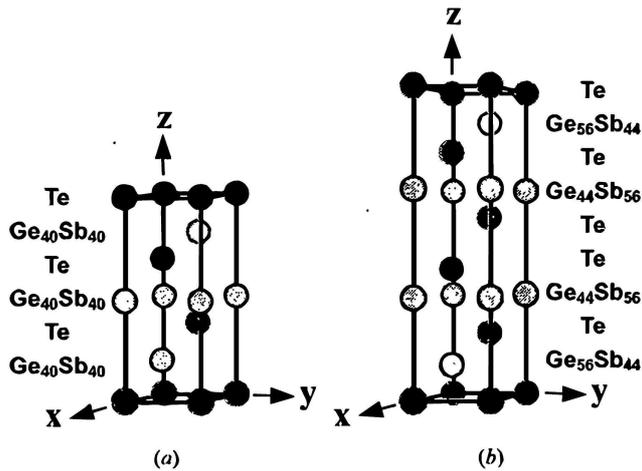


Fig 1.5 : structure cristalline schématique et en perspective du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin dans la phase :

- a) métastable (cfc)
- b) stable (hc)

D'après [18]

Notons que dans les mémoires PC-RAM, les points issus d'impulsions de cristallisation réussie sont constitués de la phase cfc, car c'est la phase métastable qui cristallise le plus vite [14].

La figure 1.6 montre des clichés pris au microscope électronique à transmission (MET) sur un chalcogénure déposé en couche mince, dans sa phase cristalline et dans sa phase amorphe. Les propriétés structurales fondamentalement différentes de ces deux phases s'accompagnent de propriétés physiques, notamment électroniques, tout à fait différentes également, ce que nous verrons en détail au chapitre 2.

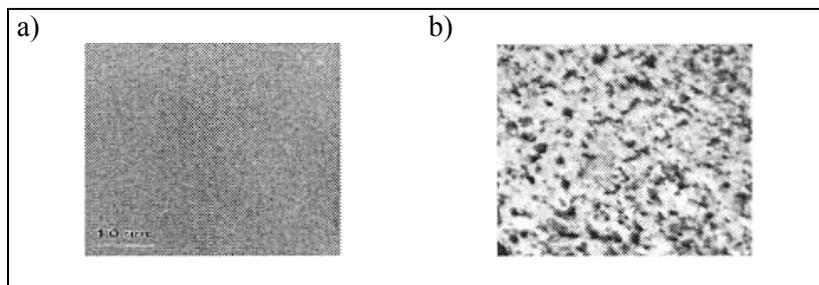


Fig 1.6 : clichés MET d'un alliage Ge-Sb-Te dans sa phase :

- a) amorphe
- b) cristalline

D'après [20]

2) Procédé d'écriture

Dans une mémoire PC-RAM, l'écriture correspond à l'étape de cristallisation, c'est à dire à la transformation de phase amorphe (OFF) → cristal (ON) pour le point mémoire considéré. Il faut pour cela appliquer une impulsion de tension entre les électrodes qui encapsulent le matériau à changement de phase, pendant un temps relativement long (de l'ordre de la centaine de ns) et avec un palier de tension de faible valeur, pour échauffer le matériau à changement de phase par effet Joule. Lorsque la température au sein du matériau à changement de phase dépasse la température de cristallisation, qui est d'environ 150°C en conditions statiques, la transition de phase a lieu. Ceci est représenté sur la figure 1.7. Comme expliqué plus haut, la phase cristalline cfc est normalement obtenue ; cependant, si l'impulsion d'écriture permet d'atteindre la température de formation de la phase hc (240°C contre 150°C), celle-ci sera obtenue.

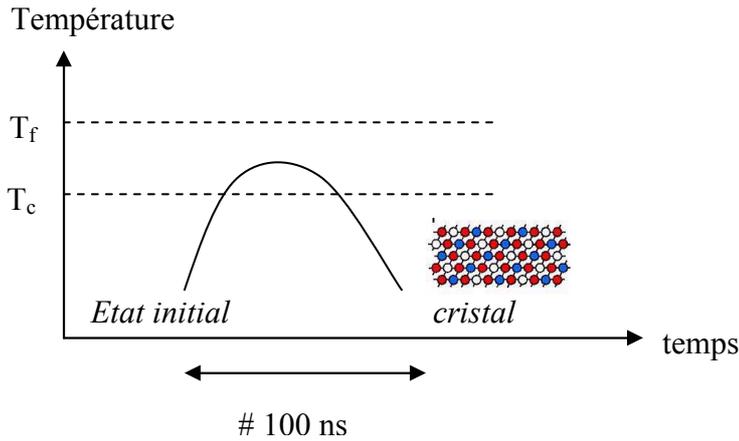


Fig 1.7 : représentation de l'histoire thermique du matériau à changement de phase soumis à une étape d'écriture (cristallisation). T_f est la température de fusion et T_c la température de cristallisation

Notons également que le processus de cristallisation décrit ici, qui consiste à passer de la phase amorphe à la phase cristalline grâce à l'élévation de température du matériau CP entre la température de cristallisation et le point de fusion, n'est pas le seul mécanisme possible. En effet, on peut aussi envisager un passage par la phase liquide de la façon suivante : amorphe \rightarrow liquide \rightarrow cristal. Pour cela, il faut que, comme on le verra dans le diagramme Température-Temps-Transformation (TTT) de la figure 1.9 suivante, la vitesse de refroidissement à la coupure de l'impulsion électrique soit relativement lente, sinon on retourne à la phase amorphe au lieu d'obtenir le cristal. Ce second mécanisme de cristallisation est surtout susceptible de se produire lorsque l'énergie injectée au matériau CP pendant l'impulsion (donc sa montée en température) est mal maîtrisée : lorsque la fenêtre des températures comprises entre la température T_c de cristallisation et la température T_f de fusion est étroite, le système peut facilement basculer dans la phase liquide lors d'une impulsion de cristallisation. Nous voyons donc que plus la température de cristallisation est élevée pour un même point de fusion, plus le risque de passer par la phase liquide et donc de réamorphiser est grand. Or, plusieurs auteurs ont déjà montré que la température de cristallisation est une fonction croissante de la vitesse de montée en température depuis la phase amorphe [15]. Donc, la température de cristallisation d'environ 150 °C qui est indiquée la plupart du temps dans la littérature (et qui est celle que nous avons nous mêmes déterminée : voir figure 1.11 suivante), n'est en fait que la température de cristallisation dans des conditions quasi-statiques (vitesse de montée en température très lente). Vu la vitesse réelle de chauffage du matériau CP en cours de cristallisation dynamique (sur quelques centaines de ns), la température de cristallisation va augmenter sensiblement, et sans doute devenir proche du point de fusion. Ceci va induire une fenêtre d'énergie à injecter en impulsion électrique très petite, si l'on veut maîtriser d'une part l'amorphisation, et d'autre part la cristallisation directe (sans passer par la phase liquide). D'où la difficulté pratique pour effectuer une cristallisation par le mécanisme direct.

3) Procédé d'effacement

Dans une mémoire PC-RAM, l'effacement correspond à l'étape d'amorphisation, c'est à dire à la transformation de phase cristal (ON) \rightarrow amorphe (OFF) pour le point mémoire considéré. Il faut alors appliquer une impulsion de tension intense entre les électrodes, pendant un temps très court (de l'ordre de la dizaine de ns), pour générer un échauffement du matériau à changement de phase par effet Joule sans échauffement excessif de son

environnement. Lorsque la température au sein du matériau à changement de phase dépasse la température de fusion (environ 600°C), la transition de phase cristal → liquide a lieu. A la coupure de l'impulsion électrique, la trempe thermique est telle que le matériau est figé dans la structure désordonnée du liquide surfondu. Ceci est représenté sur la figure 1.8.

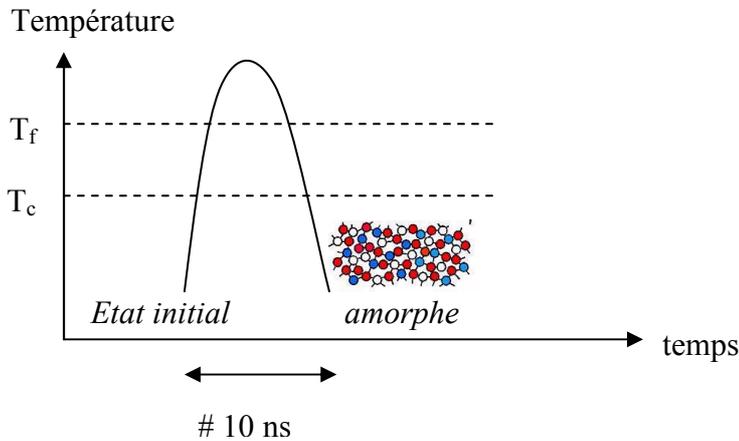


Fig 1.8 : représentation de l'histoire thermique du matériau à changement de phase soumis à une étape d'effacement (amorphisation). T_f est la température de fusion et T_c la température de cristallisation

Il faut bien noter ici que la trempe thermique à la coupure de l'impulsion électrique est primordiale, car si elle est rapide, le liquide transitoire est bien transformé en amorphe conformément à ce qui est attendu, alors que si cette trempe thermique est trop lente, on revient à un état cristallin, et l'étape d'effacement n'a pas fonctionné. En effet, la figure 1.9 montre un diagramme Température-Temps-Transformation (TTT). On peut y voir qu'en suivant le chemin (1) (cas où la vitesse de trempe est grande), on passe à un état amorphe, alors que si on suit le chemin (2) (cas où la vitesse de trempe est faible), on revient à un état cristallin. Il existe donc une vitesse de refroidissement critique en dessous de laquelle le processus d'effacement (donc d'amorphisation) ne peut qu'échouer. L'expression de cette vitesse critique est : $v_c = \frac{T_f - T_n}{t_{min}}$ où T_f est le point de fusion, T_n la température du nez de la

zone de cristallisation dans le diagramme TTT, et t_{min} le temps de ce même nez. D'après certains auteurs [21], cette valeur critique de la vitesse de refroidissement est de 3,4 °C/ns.

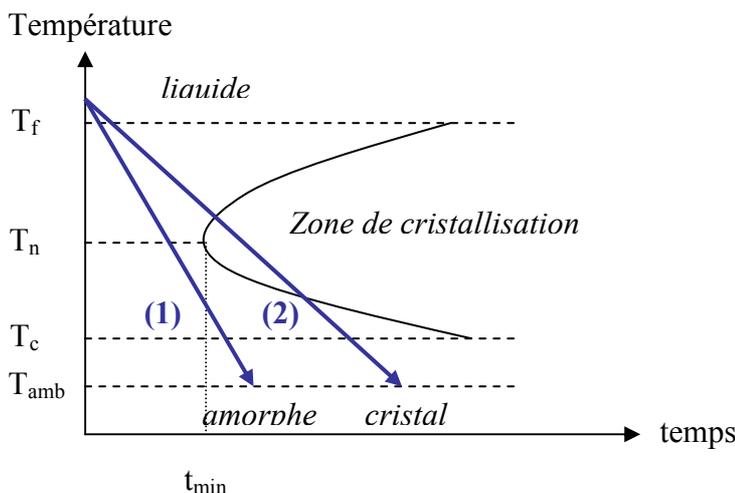


Fig 1.9 : diagramme TTT d'un matériau à changement de phase dans un état initialement liquide

Notons également que l'étape d'amorphisation requiert une puissance plus importante que celle de cristallisation (puisque le palier de tension, donc de courant est de plus grande

valeur), mais que cette puissance plus grande correspond en fait à une énergie plus faible, puisque le temps d'amorphisation est environ 10 fois plus court que celui de cristallisation, comme indiqué en figure 1.10 :

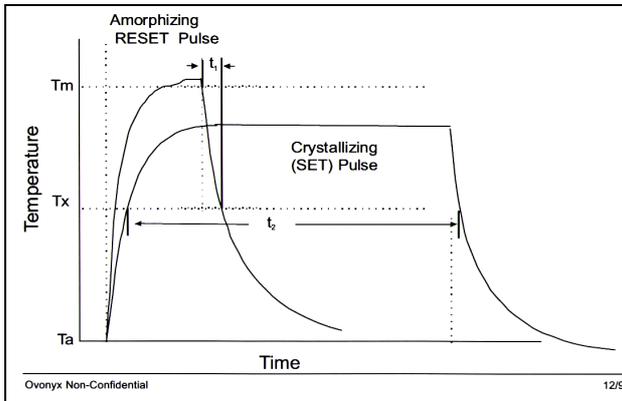


Fig 1.10 : histoire thermique du matériau à changement de phase soumis à une impulsion d'amorphisation ou à une impulsion de cristallisation (d'après [22])

4) Procédé de lecture

La phase amorphe du matériau chalcogénure est semi-conductrice et présente donc une forte résistivité électrique, alors que la phase cristalline est semi-métallique et présente donc une faible résistivité électrique. Le procédé de lecture consiste donc à utiliser une impulsion de faible tension pendant un temps quelconque, simplement pour lire la résistance du point mémoire. Si cette résistance est forte, le point est amorphe et l'on a affaire à un bit 0 , alors que si la résistance est faible, le point est cristallisé et l'on a affaire à un bit 1. Cette lecture est d'autant plus facile que le contraste de résistivité électrique entre la phase amorphe et la phase cristalline est très grand (2 à 3 ordres de grandeurs, comme indiqué sur la figure 1.11). La facilité de lecture des mémoires PC-RAM est tout à fait intéressante, surtout si on la compare au contraste de 40% au mieux obtenu sur les mémoires magnétiques MRAM.

Sur cette même figure, nous voyons également une chute très importante de la résistivité de l'amorphe sur les 50 premiers degrés à partir de la température ambiante, ce qui est une caractéristique remarquable de cette phase amorphe. Le point d'inflexion de la courbe marque la transformation amorphe → cristal cfc, donc indique la température de cristallisation (en conditions quasi-statiques). Nous trouvons, dans le cas du matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, une température de cristallisation proche de 150°C , ce qui est proche des 140°C annoncés dans la référence [23]

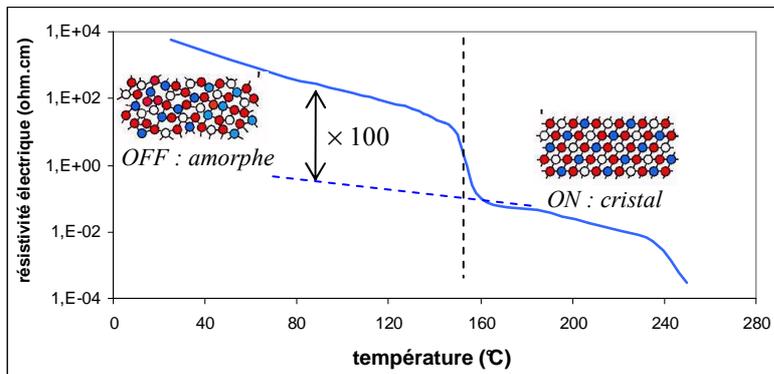


Fig 1.11 : représentation de la résistivité électrique du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en fonction de la température. Le point d'inflexion marque la température de cristallisation en mode statique.

N.B : les termes « résistivité électrique » et « résistance » sont assez impropres lorsque l'on considère la phase amorphe, car les caractéristiques $I(V)$ ne sont pas linéaires pour une large gamme de couples (I,V) sur un tel semi-conducteur, alors qu'elles le sont sur le semi-métal de la phase cristalline.

II. Fabrication des mémoires PC-RAM

1) Etat de l'art

Intel et Ovonyx ont publié dès 2001 [1], [3] des résultats communs concernant la fabrication de mémoires PC-RAM (appelées aussi OUM comme nous l'avons vu en introduction), et en particulier d'un démonstrateur de 4 Mb en node 180 nm à voir sur la figure 1.12a. La figure 1.12b montre que l'empilement utilisé présente une structure dite « en champignon » où le matériau à changement de phase n'offre qu'une petite partie de son volume aux transitions de phase, afin d'améliorer la sensibilité de la mémoire (qui vise à diminuer les énergies d'impulsion nécessaires) et sa rapidité.

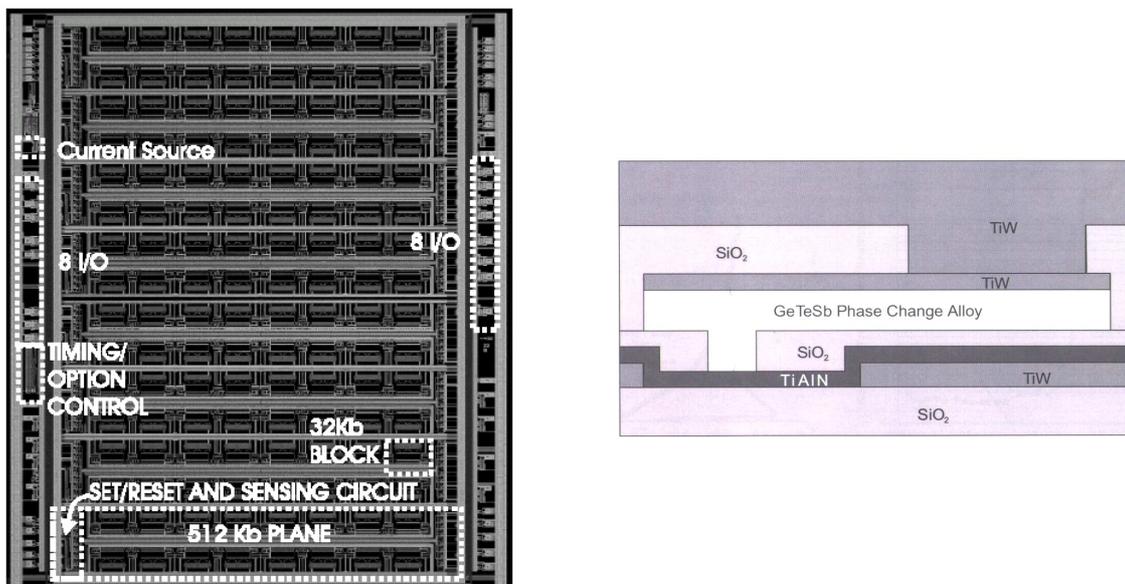


Fig 1.12 : a) photo du démonstrateur 4 Mbit d'Intel et Ovonyx et b) schéma de l'empilement utilisé pour ce démonstrateur
D'après la référence [3]

Les évaluations d'Ovonyx quant aux performances de ces mémoires sont les suivantes :

- taille : $5 F^2$ à $8 F^2$ (F : plus petite distance entre deux motifs)
- taille du point mémoire : $0,24 \times 0,24 \mu\text{m}^2$
- temps d'amorphisation : 8 ns
- temps de cristallisation : 85 ns
- tension maximale requise pour le fonctionnement : 0,8 V

De plus, il a été montré que la durée de rétention de l'information est de plus de 10 ans à 130°C (déterminé par extrapolation sur des points amorphes, comme indiqué en figure 1.13a), et que la cyclabilité est de l'ordre de 10^{13} (comme indiqué en figure 1.13b).

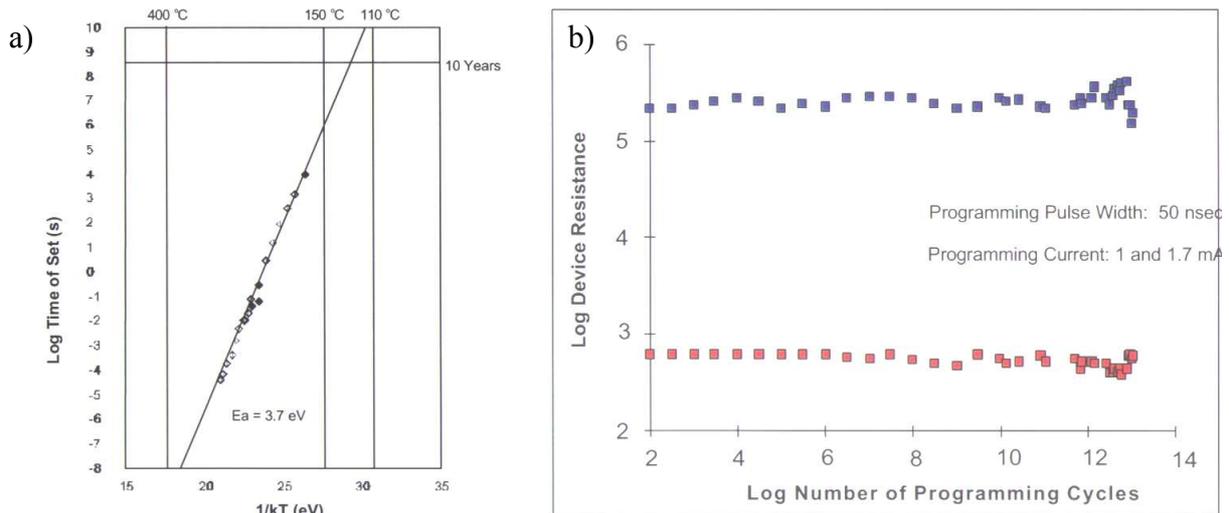


Fig 1.13 : a) détermination de la durée de rétention d'information de la phase amorphe et b) essai de cyclages sur les dispositifs Intel

ST Microelectronics a fait part d'un démonstrateur 4Mbit [24], [25], (c'est à dire comportant une matrice de 2048×2048 points mémoires), utilisant des transistors MOSFET et réalisé en node 180 nm. Les performances de ce démonstrateur sont les suivantes :

- taille d'un point mémoire : $1,55 \mu\text{m} \times 0,85 \mu\text{m}$ (soit 40F^2)
- temps d'amorphisation : 40 ns
- temps de cristallisation : 150 ns

L'intérêt principal d'utiliser des sélecteurs MOSFET est que le nombre de masques de photolithographie est plus faible que dans le cas de transistors à jonction bipolaire, ce qui induit un coût plus faible de fabrication. La vitesse d'écriture sur ce genre de dispositif est estimé à 5Mbit/s.

Un autre démonstrateur 8 Mbit a été annoncé par ST [26], avec une intégration CMOS 3V de mode 180 nm, en utilisant comme sélecteur des transistors à jonction bipolaire p-n-p. Les caractéristiques de ce démonstrateur sont :

- taille d'un point mémoire : $0,4 \mu\text{m} \times 0,8 \mu\text{m}$ (soit 10F^2)
- temps d'amorphisation : 40 ns
- temps de cristallisation : 150 ns

Les courants d'amorphisation, de cristallisation et de lecture annoncés pour ce type de dispositif présentant des points mémoires largement submicroniques sont respectivement : 600 μA , 300 μA , et 40 μA .

Un démonstrateur de 64 Mbit a quant à lui été récemment réalisé par Samsung, toujours dans le node 180 nm [27 à 29]. Les performances annoncées de ce démonstrateur 4×16 Mb sont les suivantes :

- taille du démonstrateur : $6340 \mu\text{m} \times 11\,040 \mu\text{m}$
- taille d'un point mémoire : $0,56 \mu\text{m} \times 0,90 \mu\text{m}$
- temps d'amorphisation : 60 ns
- temps de cristallisation : 100 ns

Samsung a également annoncé la faisabilité d'un démonstrateur 256 Mb.

2) Cas de notre étude

Les mémoires PC-RAM que nous avons fabriquées au CEA-LETI ont mis en œuvre les principaux procédés de la microélectronique, à savoir :

- les dépôts de matériaux
- les lithographies (UV pour les lots microniques ou e-beam pour les lots submicroniques)
- les gravures (usinage ionique IBE la plupart du temps)
- les délaquages ou stripping résine (gravure RIE la plupart du temps)
- les planarisations (silice ou cuivre) par voie CMP (Chemical Mechanical Planarisation)

Les différents lots ont été réalisés sur substrats Si + SiO₂ thermique 1µm, d'épaisseur 525 µm, et de diamètre 100 mm.

Deux grandes catégories d'échantillons ont été fabriquées (voir figure 1.14) :

- les lots de type PCPT : il s'agit d'une structure strictement symétrique, où le point mémoire est constitué de l'empilement TiN / Ge₂Sb₂Te₅ / TiN . Les électrodes supérieure et inférieure jouent ici un même rôle puisqu'elles ont la même surface de contact avec cet empilement de point mémoire.
- les lots de type TINPT : il s'agit d'une structure assymétrique, inspirée de celles utilisées dans la littérature, où l'électrode inférieure est constituée d'un pion en TiN, alors que le matériau à changement de phase (Ge₂Sb₂Te₅) est situé sous toute l'électrode supérieure. Les électrodes ne jouent pas ici le même rôle puisque le matériau à changement de phase a une surface de contact beaucoup plus faible avec l'électrode inférieure qu'avec l'électrode supérieure.

Une comparaison des structures de type PCPT et TINPT en terme d'avantages et d'inconvénients sera donné au chapitre 5 de ce mémoire.

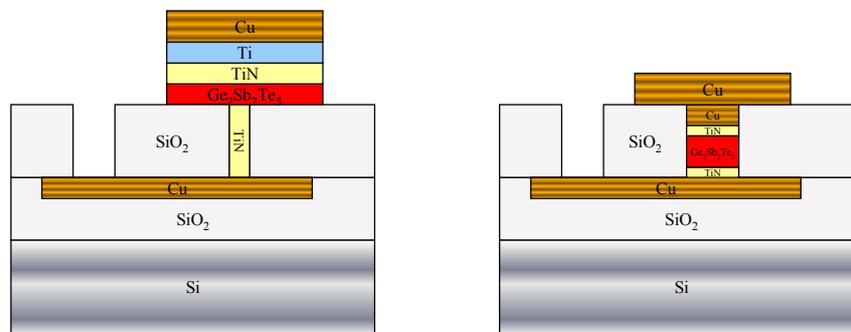


Fig 1.14 : représentation schématique des deux types d'échantillons PC-RAM fabriqués au LETI :
a) lots de type TINPT et b) lots de type PCPT

Nous rappelons le procédé de fabrication (*process flow*) d'un lot micronique fonctionnel de type TINPT dans le tableau 1.2, ainsi que d'un lot micronique de type PCPT dans le tableau 1.3.

1. fabrication des électrodes inférieures (damascène Cuivre)	1.1 lithographie des caissons 1.2 gravure des caissons 1.3 délaquage 1.4 dépôt Ti 1.5 dépôt Cu 1.6 planarisation CMP	1.1.1 couchage résine 1.1.2 insolation 1.1.3 développement 1.5.1 pulvérisation 1.5.2 électrolyse	
2. fabrication du point mémoire	2.1 dépôt des matériaux 2.2 lithographie du point 2.3 gravure du point	2.1.1 dépôt TiN 2.2.1 couchage résine 2.2.2 insolation 2.2.3 développement	
3. encapsulation du point mémoire	3.1 dépôt SiO ₂ amorphe PECVD 3.2 planarisation CMP		
4. fabrication des électrodes supérieures	4.1 dépôt des matériaux 4.2 lithographie des lignes supérieures 4.3 gravure des électrodes supérieures	4.1.1 dépôt matériau CP 4.1.2 dépôt TiN 4.1.3 dépôt Ti 4.1.4 dépôt Cu	
5. ouverture des contacts inférieurs	5.1 lithographie des plots de contact inférieurs 5.2 gravure 5.3 délaquage	5.1.1 couchage résine 5.1.2 insolation 5.1.3 développement	

Tableau 1.2 : process flow pour la fabrication d'un lot de type TINPT au CEA-LETI.

<p>1. fabrication des électrodes inférieures (damascène Cuivre)</p>	<p>1.1 lithographie des caissons 1.2 gravure des caissons dans SiO₂ 1.3 délaquage 1.4 dépôt Ti 1.5 dépôt Cu 1.6 planarisation CMP</p>	<p>1.1.1 couchage résine 1.1.2 insolation 1.1.3 développement 1.5.1 pulvérisation 1.5.2 électrolyse</p>	
<p>2. fabrication du point mémoire</p>	<p>2.1 dépôt des matériaux 2.2 lithographie du point 2.3 gravure du point</p>	<p>2.1.1 dépôt TiN 2.1.2 dépôt Ge₂Sb₂Te₅ 2.1.3 dépôt TiN 2.1.4 dépôt Cu 2.1.5 dépôt Ti 2.2.1 couchage résine 2.2.2 insolation 2.2.3 développement</p>	
<p>3. encapsulation du point mémoire</p>	<p>3.1 dépôt SiO₂ amorphe PECVD</p>		
<p>4. ouverture des contacts inférieurs</p>	<p>4.1 lithographie des plots de contact inférieurs 4.2 gravure 4.3 délaquage</p>	<p>4.1.1 couchage résine 4.1.2 insolation 4.1.3 développement</p>	
<p>5. planarisation CMP</p>			
<p>6. fabrication des électrodes supérieures</p>	<p>6.1 dépôt du conducteur 6.2 lithographie des lignes supérieures 6.3 gravure des lignes supérieures 6.4 délaquage</p>	<p>6.1.1 dépôt Cu ou Al 6.2.1 couchage résine 6.2.2 insolation 6.2.3 développement</p>	

Tableau 1.3 : process flow pour la fabrication d'un lot de type PCPT au CEA-LETI.

Le process flow décrit ci-dessus montre bien la réalisation d'un point mémoire en $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, encapsulé entre ses électrodes inférieure et supérieure, et noyé dans l'isolant électrique et thermique qu'est la silice amorphe.

Les dépôts de cuivre, titane et aluminium sont effectués par pulvérisation PVD. Les dépôts de TiN sont effectués par PVD réactif, c'est à dire en utilisant une cible de titane et une atmosphère de plasma d'azote. Les dépôts de matériau à changement de phase ont lieu par pulvérisation cathodique magnétron à cible et substrat face à face, le substrat étant refroidi.

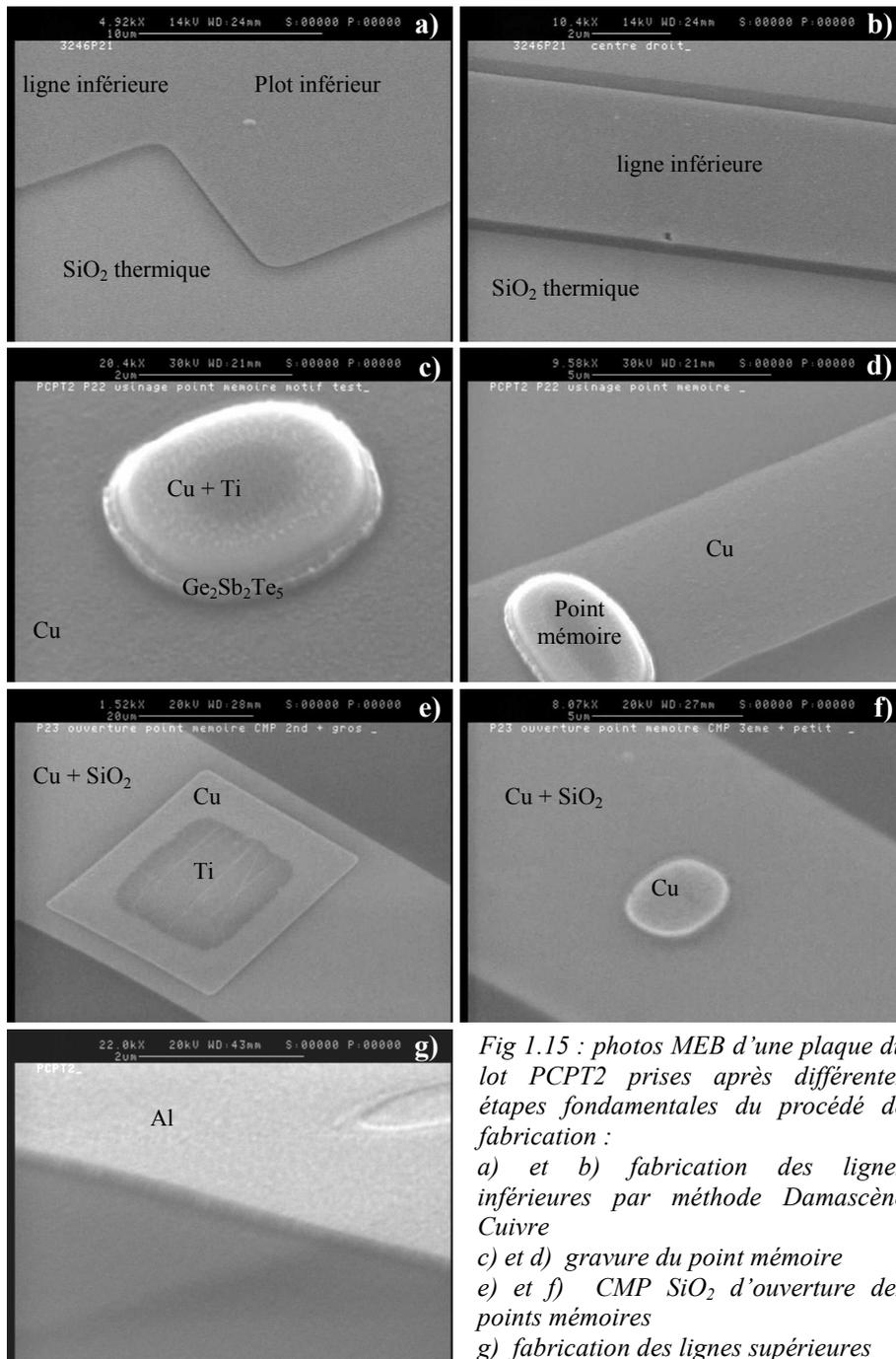
Notons que le dépôt d'encapsulation du matériau à changement de phase par la silice amorphe s'effectue par un moyen de PECVD à 220°C ; sachant que le matériau à changement de phase $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallise à environ 150°C (tout au moins pour des vitesses de montée en température lentes), on obtient donc pour les structures de type PCPT, sauf problème technologique particulier, un matériau en phase cristalline en sortie de fabrication des plaques. Au contraire, pour les structures de type TINPT, le matériau à changement de phase est amorphe en sortie de fabrication, puisque le dépôt de ce matériau CP est effectué après celui de la silice et qu'aucun procédé à température élevée n'intervient ensuite. Les couches de TiN de part et d'autre du matériau à changement de phase actif sont des barrières de diffusion, qui évitent justement l'interdiffusion entre le cuivre et le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Une observation au microscope électronique à balayage après une étape fondamentale du procédé permet de suivre le bon fonctionnement de la fabrication. Ainsi, les figures 1.15a et 1.15b montrent les plots de contacts de $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ et les lignes inférieures en cuivre, après dépôt du cuivre par dépôt PVD puis électrolyse dans les caissons de SiO_2 thermique et planarisation mécano-chimique. Les photos 1.15c et 1.15d, prises après usinage ionique du point mémoire et délaquage, montrent une sous-couche de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dépassant sous le dépôt de cuivre, et des diamètres de points mémoires généralement légèrement plus grands que la taille nominale attendue, du fait de la sous-exposition UV lors de la lithographie du point mémoire (tableau 1.4).

Diamètre attendu (μm)	2	1,8	1,6	1,4	1,2
Diamètre mesuré (μm)	2,23	1,95	1,8	1,54	1,2

Tableau 1.4 : comparaison entre diamètre réel (mesuré au MEB) et diamètre nominal attendu, sur les points mémoires du lot PCPT2

Les clichés 1.15e et 1.15f montrent quant à eux l'état de la plaque après planarisation mécano-chimique sur la silice PECVD d'encapsulation, qui vise à ouvrir les points mémoires, c'est à dire à les faire déboucher de l'oxyde. Pour cela, on doit normalement consommer toute la couche de titane déposée, pour faire apparaître celle de cuivre au sommet du point mémoire. On voit par exemple que la couche de titane n'a pas été totalement consommée sur le motif de test de la figure 1.15e, alors que c'est bien le cuivre qui affleure dans la matrice de silice sur le point mémoire fonctionnel de la figure 1.15f.



Nous obtenons au final des structures comme celle représentée sur la figure 1.16.

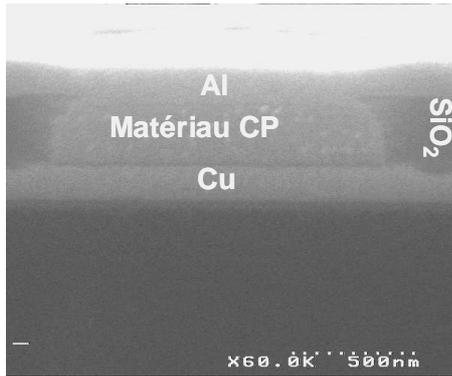


Fig 1.16 : observation MEB sur une coupe FIB (Focussed Ion Beam) transversale d'un point mémoire PC-RAM fabriqué au CEA-LETI

Nous avons fait le choix de concevoir des motifs élémentaires comportant 16 plots de contact, une électrode commune (souvent l'électrode supérieure) et 5 électrodes individuelles (souvent inférieures) croisant en vue de dessus l'électrode commune, ce qui permet de définir 5 points mémoires par motif nommé de A à E (figure 1.17).

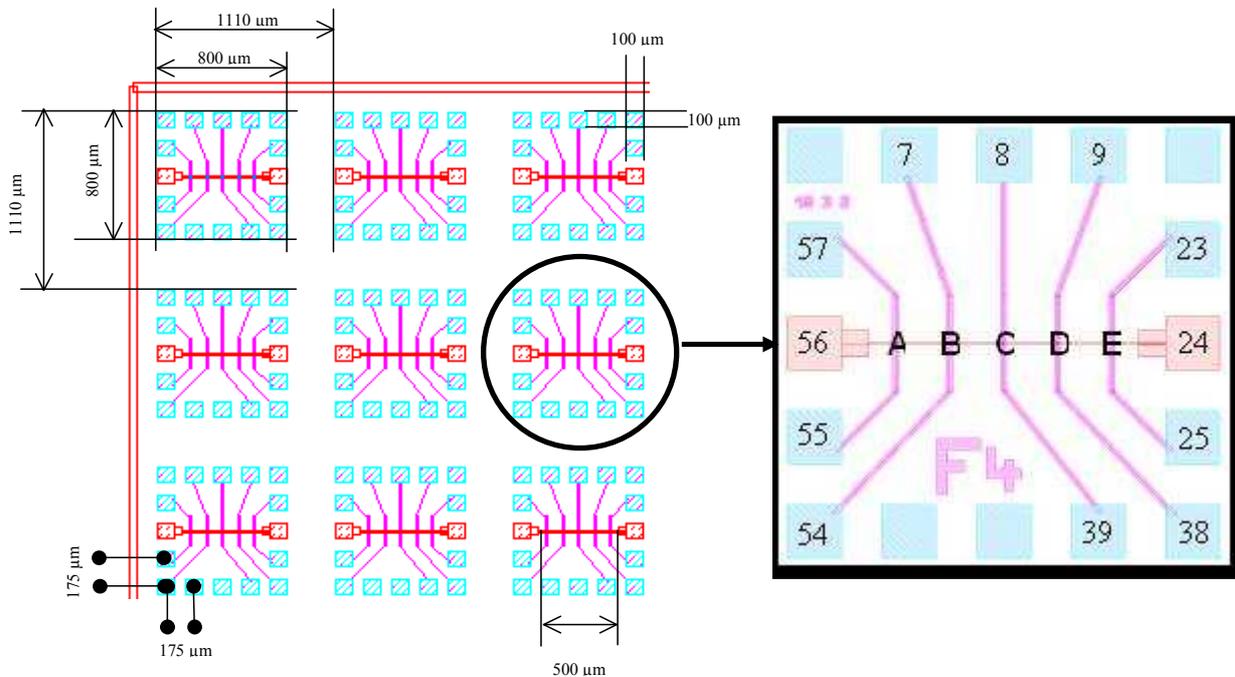


fig 1.17 : représentation des motifs élémentaires obtenus lors de la fabrication des lots fonctionnels PC-RAM
 En rouge : l'électrode supérieure ; en rose : les électrode inférieures.
 Chaque plot de contact est appelé par un nombre et chaque point mémoire est appelé par une lettre.

Sur une même puce, on a utilisé trois paramètres variables :

- la largeur des électrodes inférieures (10 µm – 3 µm – 1 µm)
- la largeur de l'électrode supérieure (10 µm – 3 µm – 1 µm)
- la taille du point mémoire (2 µm – 1,8 µm – 1,6 µm – 1,4 µm – 1,2 µm – 1 µm pour les points microniques)

Dans le cas des lots où les points mémoires sont submicroniques, la seule différence par rapport au process-flow indiqué ci-dessus est l'utilisation de la lithographie e-beam à la place de la lithographie optique UV. La résine employée n'est donc plus photosensible mais électrosensible, et il faut en plus effectuer avant l'e-beam une gravure profonde d'un niveau constitué des marques d'alignement. On montre par exemple en figure 1.18 des clichés MEB de points mémoires submicroniques de différentes formes, après lithographie e-beam et avant gravure du point mémoire lui-même. La figure 1.19 montre quant à elle le même genre de points mémoires submicroniques, après les étapes successives de gravure IBE de l'empilement du point, d'encapsulation par dépôt PECVD de silice amorphe, et de planarisation CMP pour ouvrir le point mémoire.

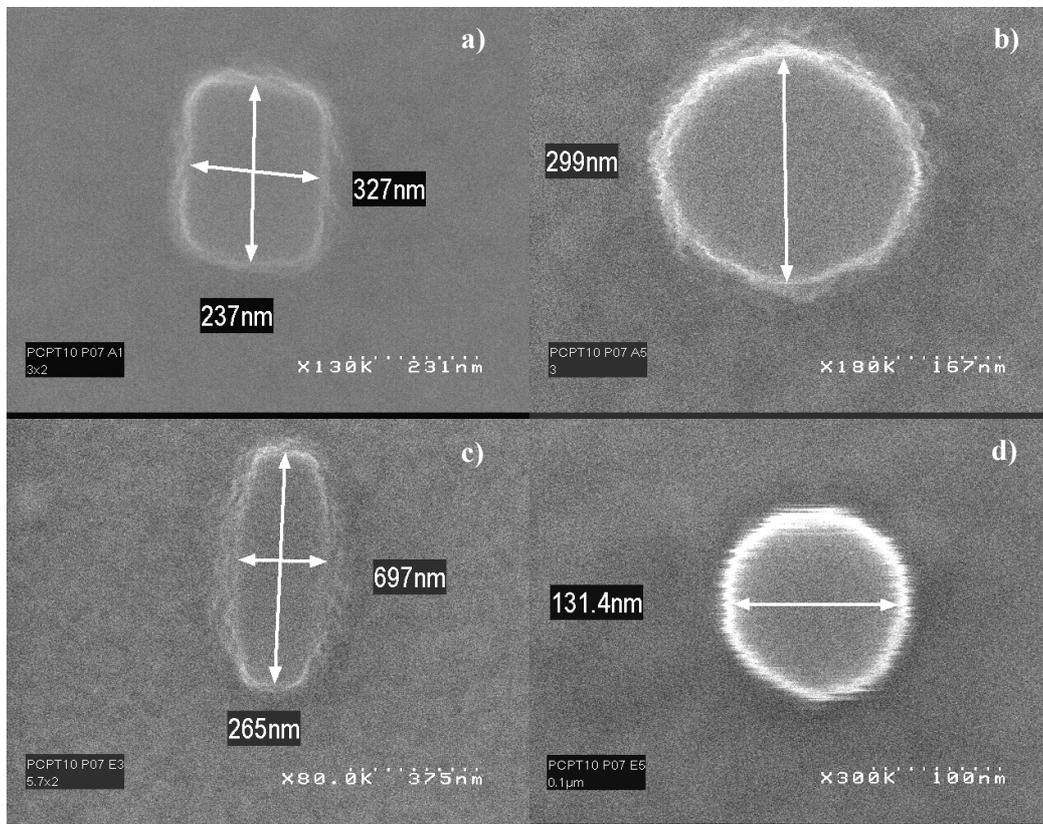


Fig 1.18 : clichés MEB de points mémoires submicroniques après lithographie e-beam, de différentes formes :
a) rectangle $0,3 \times 0,2 \mu\text{m}$ b) rond $0,3 \mu\text{m}$ c) tonneau $5,7 \mu\text{m} \times 0,2 \mu\text{m}$ d) rond $0,1 \mu\text{m}$

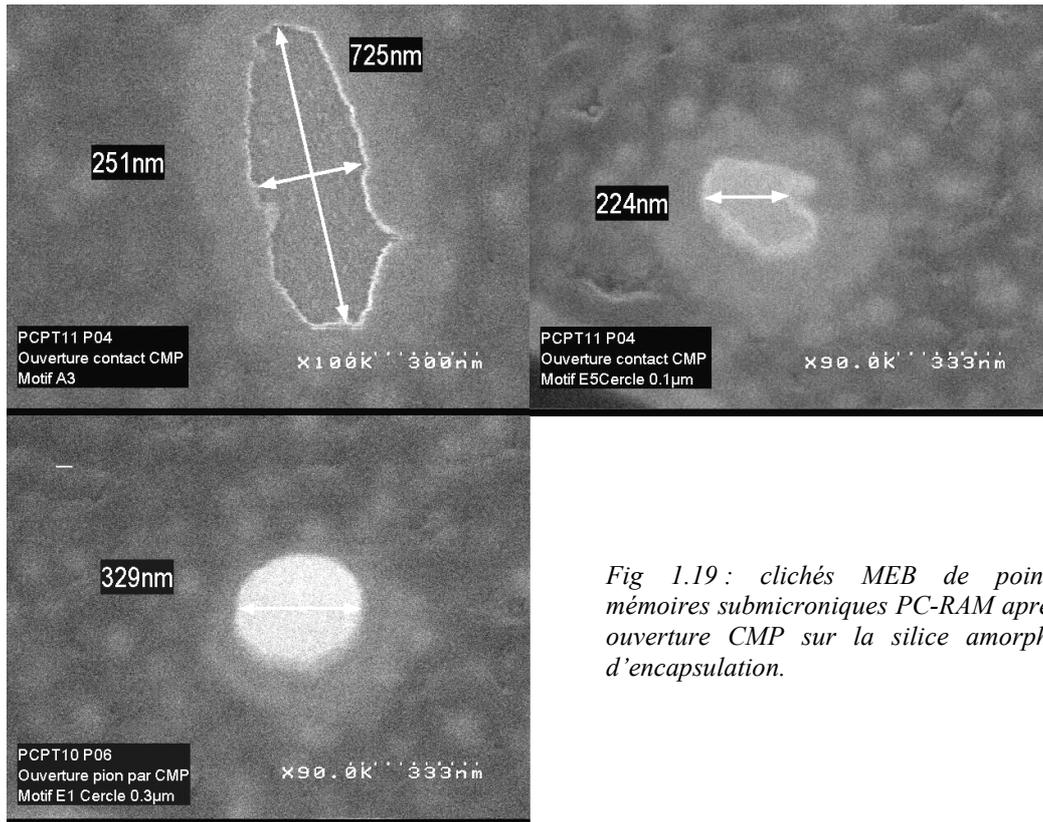


Fig 1.19 : clichés MEB de points mémoires submicroniques PC-RAM après ouverture CMP sur la silice amorphe d'encapsulation.

Conclusion du chapitre : le matériau à changement de phase utilisé dans les mémoires PC-RAM est un chalcogénure ternaire Ge-Sb-Te, situé sur la ligne pseudo-binaire $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$, ce qui lui confère un écart suffisant entre sa température de cristallisation (150°C en conditions quasi-statiques) et sa température de fusion (600°C), avec une vitesse de cristallisation importante. Les dispositifs PC-RAM sont donc constitués d'un volume de tel matériau à changement de phase entre deux électrodes conductrices.

L'écriture (cristallisation) est obtenue en portant par effet Joule le matériau à changement de phase entre sa température de cristallisation et sa température de fusion. L'effacement (amorphisation) est obtenu en portant par effet Joule le matériau au-delà du point de fusion, ce qui a pour effet d'obtenir la phase liquide, qui subit une trempe thermique à la coupure de l'impulsion électrique et donne l'amorphe (pour une vitesse de trempe suffisamment importante). La lecture est quant à elle obtenue par simple lecture de résistance du point mémoire, puisque la phase amorphe est résistive et la phase cristalline conductrice, avec un fort contraste de résistivité entre les deux (100 à 1000).

Deux géométries ont été utilisées pour fabriquer les échantillons par les moyens classiques de la microélectronique. La première, nommée TINPT, correspond à celle trouvée le plus souvent dans la littérature : le matériau est présent au dessus d'un pion en TiN sous toute l'électrode supérieure, formant une structure en champignon. Elle permet d'obtenir la phase amorphe en sortie de fabrication. La seconde, propre au LETI et nommée PCPT, est symétrique, avec un pion de matériau à changement de phase présent de façon totalement symétrique entre deux électrodes conductrices. Elle permet d'obtenir la phase cristalline en sortie de fabrication. Il existe une difficulté réelle à obtenir des motifs largement submicroniques avec un bon respect des géométries.

CHAPITRE 2

Caractérisation électrique et thermique des phases cristalline et amorphe

I. Structure cristallographique et diagramme de bandes du cristal et de l'amorphe.....	31
1) Structures cristallographiques.....	31
a) Ordre à courte distance.....	31
b) Structure du cristal cfc.....	32
c) Structure de l'amorphe.....	33
i. Structure cristallographique.....	33
ii. Les chalcogènes Lone-Pair.....	34
iii. Singularités de coordinance dans l'état amorphe.....	35
iv. Les paires à valence alternative (VAP).....	36
2) Diagrammes de bandes.....	37
3) Conclusion.....	39
II. Caractérisation électrique du cristal.....	39
1) Caractéristique I(V).....	39
2) Détermination de l'énergie d'activation de conduction.....	39
a) Principe des mesures sur échantillons pleine tranche.....	39
b) Résultats expérimentaux.....	41
III. Caractérisation électrique de l'amorphe.....	43
1) Rappel de quelques régimes de conduction.....	43
a) Limitation par les charges d'espace.....	43
b) Régime de Poole-Frenkel.....	43
c) Ionisation par impact.....	44
2) Caractérisation expérimentale de l'amorphe.....	46
a) Echantillons.....	46
b) Caractéristique I(V).....	48
i. Régime linéaire.....	48
ii. Régime exponentiel.....	49
iii. Régime hyperexponentiel.....	50
iv. Influence du diamètre, de l'épaisseur, et de la température.....	51
c) Détermination de l'énergie d'activation de conduction.....	52
i. Généralités sur l'énergie d'activation de conduction de l'amorphe.....	52
ii. Méthodologie.....	53
iii. Résultats expérimentaux.....	54
3) Les modèles de la littérature.....	56
a) Modèle de Davis.....	56
b) Modèle d' Afifi.....	60
c) Modèle d'Adler.....	63
IV. Caractérisation thermique du cristal et de l'amorphe.....	67
1) Principe de la méthode 3ω	67
2) Protocole expérimental.....	70
3) Descriptif des lots utilisés.....	73
4) Résultats expérimentaux.....	74
5) Interprétation des résultats.....	74

CHAPITRE 2

Caractérisation électrique et thermique des phases cristalline et amorphe

Introduction : L'objectif de ce chapitre est de caractériser la phase amorphe et la phase cristalline de notre matériau à changement de phase : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Pour ce faire, nous envisagerons les principales différences physiques qui seront importantes à considérer dans le fonctionnement des mémoires PC-RAM : différences de structure cristallographique, de diagrammes de bandes, de conduction électrique, de conductivités thermiques. A propos de la conduction électrique, nous insisterons notamment sur l'étude des régimes de conduction de la phase amorphe selon le champ électrique, au travers de la comparaison entre modèles de la littérature et caractéristiques $I(V)$ expérimentales. En effet, ce sont ces régimes de conduction dans la phase amorphe, en particulier aux forts champs électriques, qui conditionnent la transition OFF \rightarrow ON étudiée au chapitre 3 suivant.

I. Structures cristallographiques et diagramme de bandes des deux phases

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier les différences entre les deux phases amorphe et cristalline au niveau morphologique et électronique, afin de pouvoir comprendre les différences de propriétés de conduction électrique entre ces deux phases, dont nous parlerons dans les deux paragraphes suivants.

1) Structures cristallographiques

a) Ordre à courte distance

Rappelons qu'un matériau cristallin est un matériau ordonné dans lequel tous les atomes occupent des emplacements précis, appelés sites, dans un élément unitaire capable de décrire tout le réseau, et appelé maille. Au contraire, les matériaux amorphes sont désordonnés, ou plutôt ne présentent qu'un ordre à courte ou très courte distance. En effet, aucune relaxation à grande échelle n'est possible dans les amorphes à la température ambiante, et c'est pourquoi il y a perte complète de l'ordre à longue distance.

Notons que les termes *amorphe*, *verre*, *matériau vitreux*, *liquide surfondu* sont souvent abusivement utilisés comme synonymes ; en réalité, il existe des différences fines entre les significations de ces différents termes, comme indiqué dans [30].

Au niveau cristallographique, la seule différence notable entre les deux structures est la perte d'ordre pour l'amorphe, dans lequel les liaisons covalentes ont même longueur que dans le cas du cristal correspondant, pour minimiser l'énergie du système, mais où il y a déviation des angles entre ces liaisons [31].

Cependant, pour les semi-conducteurs qui peuvent exister à la fois dans un état amorphe et dans un état cristallin, cette différence de structure cristallographique induit des propriétés largement différentes, et notamment on observe une structure électronique bien différente entre ces deux phases.

Par exemple, dans le cas des couches minces amorphes, les coordinances des atomes peuvent être différentes de celles observées dans le matériau cristallin. Ainsi, l'ionisation de B en B^- et de P en P^+ dans le silicium cristallin correspond à la formation de quatre liaisons

(coordinance 4 pour tous les atomes). Dans le silicium amorphe, la variation locale de l'ordre autorise le Bore et le Phosphore à garder leur valence habituelle (d'où la coordinance 3 ou 5). En conséquence, il y a beaucoup moins de contraintes internes pour l'amorphe que pour le cristal, et il est donc plus difficile de doper un semi-conducteur amorphe [31], puisque l'activation du dopant incorporé suppose son ionisation.

La théorie quantique des semiconducteurs était au départ complètement basée sur la présence d'un ordre à grande échelle et sur la périodicité des structures cristallines. On a donc longtemps cru que, comme les solides amorphes n'avaient pas de périodicité à longue distance, ils ne pouvaient pas être décrits par des structures de bandes, et ne pouvaient pas se comporter comme des semiconducteurs. Ce n'est qu'à partir des années 1950 qu'on a au contraire pensé que la clef de compréhension des propriétés des solides n'est pas leur structure périodique [32] mais la nature chimique de leur éléments constitutifs, donc que les matériaux amorphes pouvaient très bien avoir un comportement semiconducteur [33] et présenter une bande interdite [34]. Bien sûr, il existe quelques différences entre le diagramme de bande d'un matériau amorphe et celui du même matériau à l'état cristallin. Ces différences de structures de bandes s'expliquent par la différence morphologique des positions atomiques, mais ne sont pas fondamentalement extrêmement importantes. Par exemple, il est bien connu qu'un semiconducteur tétracoordonné, tel que le silicium, présente des queues de bande de conduction et de bande de valence, pour les faibles densités d'état, qui n'apparaissent pas dans la phase cristalline (figure 2.1).

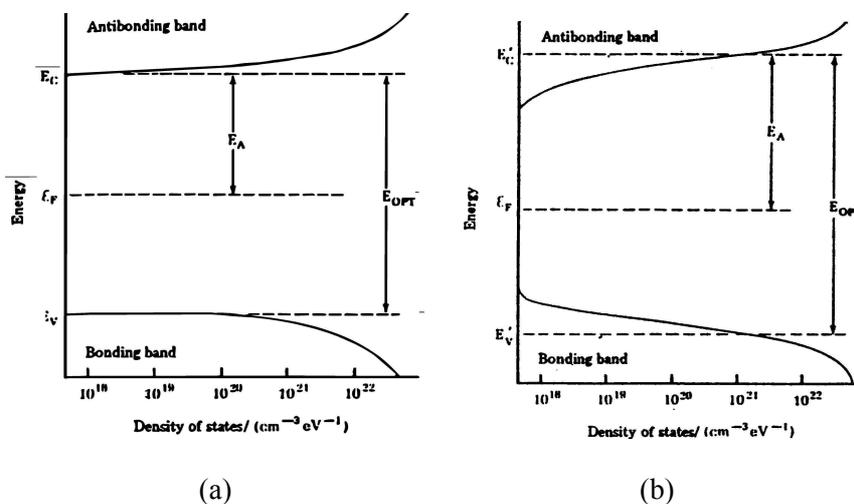


Fig 2.1 : représentation des diagrammes de bandes d'un semi-conducteur tétracoordonné (par ex : le silicium) dans son état :

a) cristallin idéal

E_F est l'énergie de Fermi, E_c et E_v sont respectivement le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence.

b) amorphe idéal

$E_{c'}$ et $E_{v'}$ sont le bas de la bande de pseudo-conduction et le haut de la bande de pseudo-valence de l'amorphe. D'après [31]

b) Structure du cristal cfc

L'existence d'une structure cubique faces centrées cfc (type NaCl) a été clairement établie [35 à 37] pour le matériau à changement de phase $Ge_2Sb_2Te_5$. La figure 2.2 représente cette structure cristallographique.

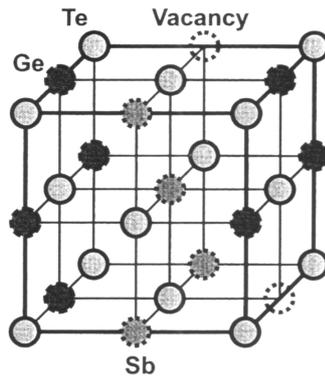


Fig 2.2 : représentation schématique du matériau à changement de phase $Ge_2Sb_2Te_5$ dans sa structure cristalline cfc (d'après la référence [32])

Dans cette structure cfc, tous les atomes sont en coordinance 6. Un premier sous-réseau est constitué des atomes de tellure, et le second sous-réseau est constitué de sites occupés aléatoirement par les atomes de germanium et d'antimoine [35]. En supposant le remplissage de tous les sites atomiques, nous voyons donc que :

- le nombre d'atomes de germanium par maille est : $8 \times \frac{1}{4} = 2$
- le nombre d'atomes d'antimoine par maille est : $1 + 4 \times \frac{1}{4} = 2$
- le nombre d'atomes de tellure par maille est : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

La stœchiométrie du matériau devrait donc être $Ge_2Sb_2Te_4$ dans la configuration théorique idéale, qui comprend, pour une moyenne de cinq mailles, 10 atomes de Ge, 10 atomes de Sb, et 20 atomes de Te. Le composé réel $Ge_2Sb_2Te_5$ comprend quant à lui, pour une moyenne de quatre mailles, 8 atomes de Ge, 8 atomes de Sb, et 20 atomes de Te. Nous voyons donc que pour passer de la structure théorique $Ge_2Sb_2Te_4$ idéale à la structure réelle $Ge_2Sb_2Te_5$, il faut prendre en compte deux lacunes de Ge et deux lacunes de Sb, soit au total quatre lacunes sur un total de vingt sites du sous-réseau de la configuration idéale. Ceci indique une concentration de lacunes de 20at% sur ce sous-réseau Ge-Sb, ce qui a été mis en évidence expérimentalement dans plusieurs publications [35 à 37] , ou encore une concentration de lacunes de 10at% sur le réseau idéal complet Ge-Sb-Te.

Les valences classiques pour le germanium, l'antimoine et le tellure, sont respectivement 4, 3, et 2. La coordinance 6 de la structure NaCl n'est pas compatible avec ces valences, c'est une coordinance caractéristique d'un cristal ionique. On ne peut donc pas considérer que le $Ge_2Sb_2Te_5$ cristallin cfc soit une structure covalente simple. On ne peut pas non plus considérer une structure purement ionique, formée de Ge^{4+} , Sb^{3+} , et Te^{2-} , en particulier à cause de la faible différence d'électronégativité entre les différents éléments. Il a été proposé [17] que la structure cfc de ces matériaux chalcogénures fait intervenir un système complexe de liaisons covalentes où le partage des électrons ne se fait pas entre atomes pris deux à deux, mais entre groupes d'atomes (systèmes de liaisons « courtes » et « longues » dans GeTe).

c) Structure de l'amorphe

i) Structure cristallographique

On peut représenter la structure cristallographique du matériau à changement de phase dans sa phase amorphe comme indiqué en figure 2.3.

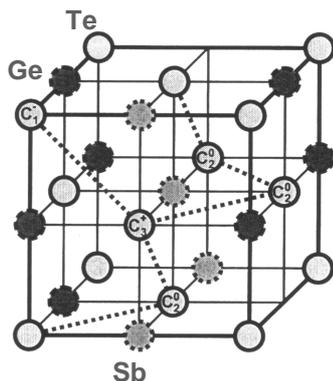


Fig 2.3 : représentation schématique du matériau à changement de phase $Ge_2Sb_2Te_5$ dans sa structure amorphe

(d'après la référence [32])

N.B. : la structure en cube du cristal cfc a été ici conservée par commodité de représentation, mais les liaisons ont des longueurs et des angles différents dans cette structure amorphe

La principale différence entre amorphe et cristal est que les atomes retrouvent dans la structure amorphe, leur valence théorique. Le Te avec la valence 2 va former des chaînes linéaires. Le Ge et le Sb (avec les coordinances 4 et 3) interviennent pour créer des ponts entre ces chaînes. Une première possibilité est l'incorporation de Ge ou Sb dans la chaîne linéaire de Te, créant des points de départ de ramification. Une seconde possibilité est une modification localisée de la valence des atomes de Te : une valence 3 correspond à une ramification, et une valence 1 à une terminaison de la chaîne.

Ce changement de coordinance des atomes de l'amorphe par rapport à ces mêmes atomes dans la phase cristalline s'accompagne d'une modification du paramètre d'ordre à courte distance, donc des propriétés physiques du matériau.

Nous avons mis en avant dans ce paragraphe que les atomes de $Ge_2Sb_2Te_5$ avaient une coordinance différente dans la structure amorphe et dans la structure cristalline. Notamment, on diminue le nombre de proches voisins d'un chalcogène de 6 à 2 lorsque l'on passe du cristal à l'amorphe. Donc, l'interprétation traditionnelle, qui veut que l'état amorphe diffère de l'état cristallin principalement par la perte d'ordre à longue distance, est trop simple dans le cas de nos matériaux, et les propriétés, notamment électriques, entre le cristal et l'amorphe, vont être beaucoup plus différentes que dans le cas des éléments purs tétracoordonnés.

ii) Les chalcogènes Lone-Pair

Les chalcogénures covalents, donc amorphes, présentent dans le cas standard une divalence qui leur confère une structure en chaîne : deux électrons p participent donc à des liaisons avec l'environnement par le biais d'orbitales liantes, et deux autres électrons p appartiennent aux orbitales non liantes du chalcogène, comme par exemple pour le tellure, de structure électronique : $[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^4$. C'est ce qui est indiqué en figure 2.4.

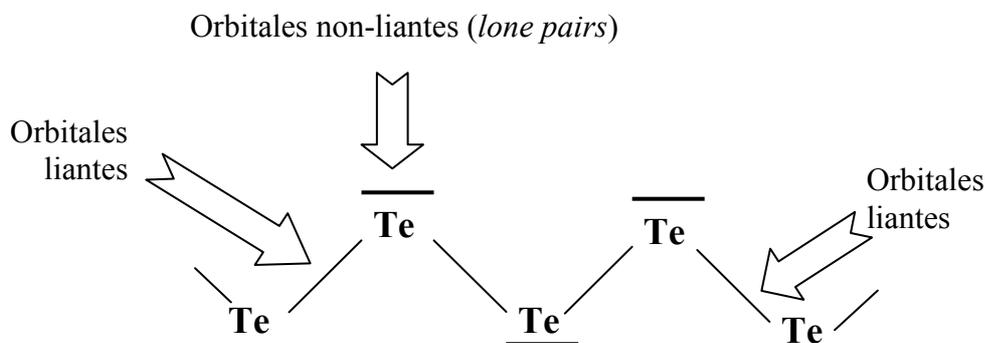


Fig 2.4 : schéma de Lewis d'une chaîne de tellure divalent

Dans toute la suite on désignera :

- un chalcogène par C
- un chalcogène de coordinance i par C_i ($i=1, 2$ ou 3)
- un chalcogène de charge positive par C^+ et un chalcogène de charge négative par C^-

Les états fondamentaux que nous venons d'indiquer dans une structure bidimensionnelle sont donc notés C_2^0 et ce sont eux qui possèdent les états non liants qui sont appelés *Lone-Pairs* (LP).

iii) Singularités de coordinance dans l'état amorphe

D'autres configurations sont également possibles dans un chalcogénure [38], notamment avec des coordinances 1 ou 3, comme le montre le tableau 2.1. Notons dans ce tableau que l'énergie d'un électron situé sur une orbitale non liante (Lone-Pair) est prise nulle par convention, que l'énergie d'un électron situé sur une orbitale liante vaut $-E_b$ (où E_b a une valeur positive), et que celle d'un électron situé sur une orbitale antiliante vaut $E_b + \Delta$ où Δ est l'excédent de décalage de σ^* par rapport à σ . L'ajout d'un électron (pour C_3^- et C_1^-) fait intervenir une énergie de corrélation (positive) E_{σ^*} ou E_{LP} selon le niveau occupé.

Nom	Configuration	Occupation des orbitales p	Niveau énergétique
C_2^0	c_2^0		$-2 E_b$
C_3^0	c_3^0		$-2 E_b + \Delta$
C_3^+	c_3^+		$-3 E_b$
C_3^-	c_3^-		$- E_b + 2 \Delta + E_{\sigma^*}$
C_1^0	c_1^0		$- E_b$
C_1^-	c_1^-		$- E_b + E_{LP}$

Tableau 2.1 : structure et énergie des configurations possibles de chalcogène. Pour les configurations, les traits pleins représentent les orbitales liantes (σ), les cercles représentent les orbitales antiliantes (σ^*), et les lobes représentent les orbitales non liantes (lone pairs). Les flèches représentent les spins électroniques.

D'après Bishop, Strom & Taylor, les états C_2^0 sont paramagnétiques. En effet, à l'équilibre, les orbitales LP sont remplies par des paires d'électrons donc les états correspondants sont diamagnétiques, mais sous excitation, des trous se créent ce qui fait que les orbitales LP ne sont pas toutes remplies et que les états sont paramagnétiques [39].

La configuration C_1^0 est quant à elle ce qu'on appelle une liaison pendante, c'est à dire une liaison relative à un atome dont la coordinance est inférieure à sa coordinance optimale (celle qui minimise son énergie). Certains auteurs [31] indiquent que ces *liaisons pendantes* (*dangling bonds* en Anglais), sont peu nombreuses dans un chalcogène car :

- l'énergie supplémentaire E_b (de 2 à 6 eV) par rapport au niveau fondamental C_2^0 est grande
- d'autres configurations énergétiquement plus favorables sont disponibles

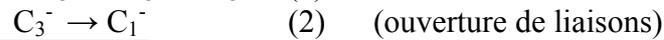
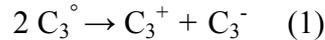
- le manque de rigidité structurale de ces amorphes autorise des réarrangements atomiques qui peuvent éliminer les liaisons pendantes même à basse température

iv) Les paires à valence alternative (VAP)

Les diverses configurations de chalcogènes que nous venons d'étudier ne constituent pas simplement une théorie énergétique des différents états électroniques en présence, mais bien une réalité physique, comme on peut le remarquer sur la figure 2.3, où le chalcogène (ici le tellure) peut apparaître dans la structure amorphe dans sa coordinance 2 à l'état fondamental C_2° , mais aussi où certains défauts structuraux peuvent intervenir le long des chaînes Te-Te, comme par exemple certains atomes qui sont en coordinance 3 et donc chargés +, ou bien d'autres atomes en coordinance 1 et donc chargés -. Ces défauts structuraux, notés C_3^+ et C_1^- comme on l'a déjà dit, constituent ce qu'on appelle les VAP (*Valence Alternative Pair*) : paires à valence alternative, dont nous allons parler dans ce paragraphe.

En fait, on sait qu'un chalcogène pur (Se, Te, etc...) présente des liaisons divalentes et une stabilité bidimensionnelle (structure en chaînes), mais qu'en ajoutant des éléments d'addition du groupe IV ou du groupe V du tableau de Mendeleïev, on favorise les pontages entre chaînes de chalcogènes par réticulation et on obtient une stabilité tridimensionnelle [40], [41]. On trouve donc dans des chalcogénures ternaires du type $Ge_2Sb_2Te_5$ des états du tellure trivalents et neutres notés C_3° en même temps que les états divalents et neutres notés C_2° .

Or les centres C_3° ne sont pas stables vis à vis des centres C_3^+ et C_1^- car les réactions suivantes se produisent spontanément :



ce qui se somme en : $2 C_3^\circ \rightarrow C_3^+ + C_1^-$ (3)

où les centres C_3^+ et C_1^- sont les VAP

Ces VAP fixent le niveau de Fermi E_F (voir en figure 2.6 le diagramme de bandes d'un chalcogénure avec VAP) et ont une grande densité car la réaction précédente est facile : il faut une faible énergie pour les créer (la réaction est même exothermique selon Street et Mott).

En effet, en reprenant les énergies des différentes configurations vues dans le tableau 2.1, on obtient comme bilan énergétique :

- pour la réaction (1) : $2(-2 E_b + \Delta) \rightarrow (-3 E_b) + (-E_b + 2 \Delta + E_{\sigma^*})$ soit :
 $-4 E_b + 2 \Delta \rightarrow -4 E_b + 2 \Delta + E_{\sigma^*}$

La réaction (1) coûte donc l'énergie E_{σ^*}

- pour la réaction (2) :
 elle doit en fait être écrite sous la forme : $C_3^- + C_2^\circ \rightarrow C_2^\circ + C_1^-$ (4)

Cette réaction (4) se traduit en terme énergétique par :

$$(-E_b + 2 \Delta + E_{\sigma^*}) + (-2 E_b) \rightarrow (-2 E_b) + (-E_b + E_{LP}) \text{ soit :}$$

$$-3 E_b + 2 \Delta + E_{\sigma^*} \rightarrow -3 E_b + E_{LP}$$

La réaction (2) fournit donc l'énergie $2 \Delta + E_{\sigma^*} - E_{LP}$

- pour la réaction (3) :
 elle est la somme des réactions (1) et (4)

Cette réaction (3) est donc effectivement exothermique et fournit l'énergie : $-(E_{\sigma^*}) + (2 \Delta + E_{\sigma^*} - E_{LP}) = 2 \Delta - E_{LP} > 0$

Puisque la réaction (3) est exothermique (et par exemple dans le cas du Se pur, l'énergie E_{VAP} de formation des VAP vaut 0,8 eV), elle se produit facilement (en tout cas du point de vue thermodynamique). Ceci explique donc la forte concentration de 10^{17} à 10^{20} cm^{-3} indiquées pour ces états C_3^+ et C_1^- localisés dans la bande interdite. Ces deux espèces ont une concentration sensiblement égale dans les chalcogénures amorphes, dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Il faut aussi noter qu'on peut déterminer le rapport entre la concentration n_{VAP} des VAP dans un chalcogénure amorphe et la densité atomique totale n de chalcogènes, par l'expression :

$$\frac{n_{VAP}}{n} = \exp\left(-\frac{E_{VAP}}{2 k_B T_g}\right)$$
 où k_B et T_g sont respectivement la constante de Boltzmann et la température de transition vitreuse [38].

2) Diagrammes de bandes

Contrairement aux semi-conducteurs amorphes tétracoordonnés (tels le silicium ou le germanium), qui présentent simplement des états liants dans leur bande de valence et des états antiliants dans leur bande de conduction, les chalcogénures amorphes, et notamment les tellurures, ont un diagramme de bandes plus complexe, qui se compose d'états liants, d'états antiliants dans la bande de conduction, mais aussi d'états non-liants dans la bande de valence, dont le niveau énergétique se situe entre celui des états liants et celui des états antiliants, comme indiqué en figure 2.5. Ces états non liants proviennent des orbitales p qui ne sont pas partagées avec d'autres atomes environnants.

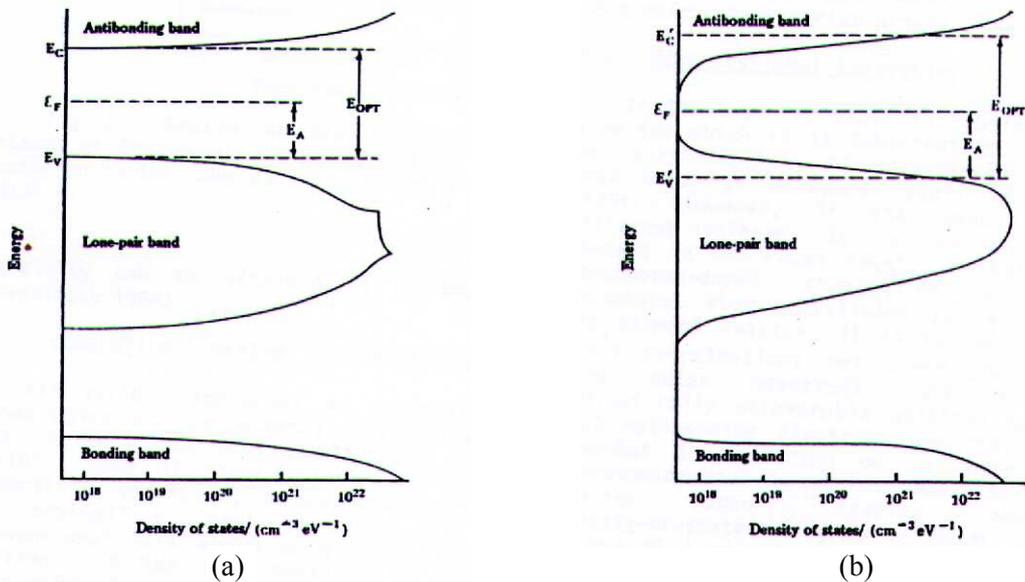


Fig 2.5 : représentation des diagrammes de bandes
(a) d'un chalcogénure cristallin idéal et (b) du même chalcogénure idéal à l'état amorphe (d'après [31])

On appelle *états localisés*, les états pour lesquels la probabilité de présence de l'électron décroît exponentiellement avec la distance au centre de localisation [34]. On voit sur la figure 2.6, qui représente le diagramme de bande d'un chalcogénure cristallin et amorphe, que dans

le cas de la phase amorphe, on a des états localisés dans la bande interdite (c'est à dire dont l'énergie est comprise entre celle du haut de la bande de valence - E_v - et celle du bas de la bande de conduction - E_c -) qui peuvent être les configurations C_2^0 , C_3^+ , ou C_1^- . Ce sont effectivement les configurations de plus basse énergie du tableau 2.1.

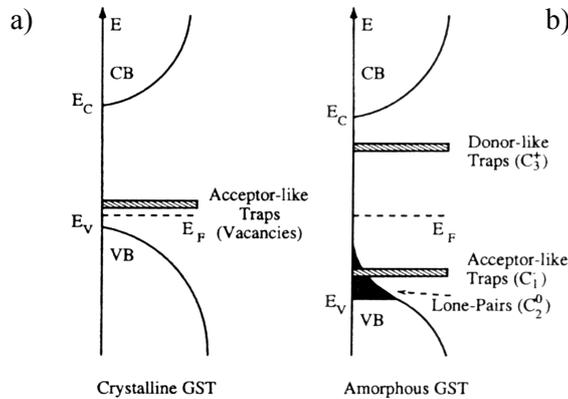


Fig 2.6 : représentation de la structure de bandes du $Ge_2Sb_2Te_5$ dans

- a) sa phase cristalline cfc
b) sa phase amorphe

Nous voyons sur la figure 2.6 que :

- il existe une forte discontinuité entre la bande de valence de l'amorphe et celle du cristal [42], [43] puisque notamment on observe pour l'amorphe, une forte courbure de la bande de valence due aux paires Te-Te (niveaux fondamentaux Lone Pairs C_2^0) [31], [39], [44]
- pour le cristal, les pièges à porteurs accepteurs proviennent des lacunes [31], [35], [36], [37], alors que pour l'amorphe, les pièges à porteurs proviennent des défauts structuraux (défauts de coordinance) le long des chaînes Te-Te, et peuvent être de type donneurs (niveaux C_3^+) ou accepteurs (niveaux C_1^-) [38], [45], et présentent une grande densité quelle que soit leur nature, de l'ordre de 10^{17} à 10^{20} cm^{-3} , du fait du grand nombre de configurations morphologiques possible dans un amorphe [39], [46], [47]
- pour le cristal, la bande de valence est formée des états liés covalents et la bande de conduction par les états antiliants, alors que pour l'amorphe, la bande de valence est formée des électrons p non partagés (Lone Pairs) des éléments de chalcogène et la bande de conduction des états antiliants [42, 43]

Les porteurs de charge en présence dans ce type de semi-conducteurs amorphes sont donc les électrons liants de la bande de valence, responsables de l'intégrité structurale, et les électrons LP, d'énergie bien plus grande et qui interviennent lors des faibles excitations [31]. Les états localisés proviennent des interactions entre les électrons LP les uns avec les autres, de même qu'entre ces électrons LP et leur environnement proche. Ces interactions sont :

- répulsives : entre une orbitale LP d'un chalcogène et les orbitales voisines du même atome de chalcogène (éventuellement d'autres orbitales LP)
- attractives : entre une orbitale LP d'un chalcogène et une orbitale d'un centre accepteur (que ce soit un élément d'addition ou bien un autre chalcogène)

Remarquons qu'il faudrait, pour être plus exact sur les termes employés ici, parler de bandes de *quasi-valence* et de *quasi-conduction* des matériaux amorphes qui correspondent aux bandes de valence et de conduction des matériaux cristallins, car les amorphes n'ont pas de « vraie » structure de bande [48] [49]

3) Conclusion

Nous venons de mettre en évidence dans ce paragraphe les grandes différences morphologiques et structurales entre les deux phases cristalline cfc et amorphe du chalcogénure $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Ces différences cristallographiques engendrent des différences remarquables au niveau des diagrammes de bandes des deux phases. Notamment, l'amorphe contient des états localisés dans la bande interdite, les VAP, qui constituent des pièges à porteurs.

Ceci conduit à penser que les phases cristalline et amorphe vont montrer des propriétés de conduction électrique très différentes, et c'est ce que nous avons l'intention de montrer dans les deux paragraphes suivants.

II. Caractérisation électrique du cristal

Le but de ce paragraphe est de présenter les caractéristiques électriques de la phase cristalline. D'une part, nous présenterons les caractéristiques courant – tension qui permettront de reconnaître cette phase en cours de test impulsif (chapitre 4), et d'autre part nous étudierons l'activation thermique de la conduction électrique dans cette phase.

1) Caractéristique I(V)

On présente en figure 2.7 l'allure d'une caractéristique I(V) correspondant à un point mémoire en phase cristalline. Nous constatons que la caractéristique I(V) du matériau à changement de phase dans sa phase cristalline est toujours linéaire, c'est à dire que le régime de conduction est ohmique. En effet, la phase cristalline est considérée comme un semi-métal.

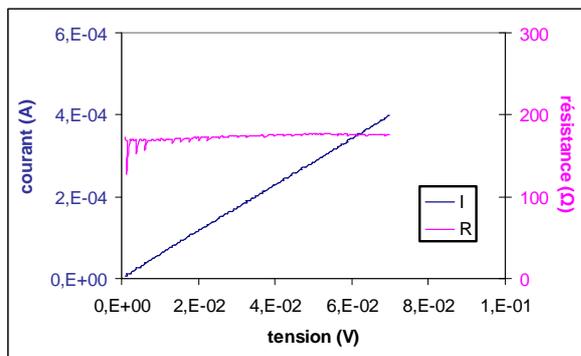


Fig 2.7 : caractéristique I(V) d'un point mémoire submicronique cristallin. Mesure réalisée sur PCPT10, P04, D7, 5A, pt bas, en contrôlant le courant et mesurant la tension.

2) Détermination de l'énergie d'activation de conduction

a) Réalisation des mesures sur échantillons pleine tranche

Sur les chalcogénures déposés en pleine tranche, nous avons utilisé une des méthodes les plus courantes de mesure de résistivité, à savoir la méthode « 4 pointes », dont le principe est rappelé en annexe 1.

On présente en figure 2.8 un schéma rappelant le principe de cette méthode classique dite « 4 pointes ».

Nous vérifions que nous sommes bien dans les conditions de validité expérimentale de la méthode 4 pointes. En effet, nous avons dans notre cas $s = 300 \mu\text{m}$ (distance entre deux pointes adjacentes), le diamètre des pointes est de $1,5 \mu\text{m}$, l'épaisseur de la couche à caractériser est comprise entre $0,1$ et $0,3 \mu\text{m}$, et les mesures sont réalisées au centre de la plaque de diamètre 100mm .

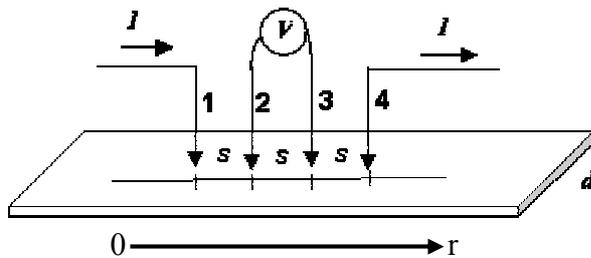


fig 2.8 : représentation schématique de la méthode 4 pointes de mesure de la résistivité d'un matériau déposé en pleine tranche sur un substrat Si /SiO₂

La réalisation des mesures se passe de la façon suivante. Sur un substrat Si / SiO₂, on dépose une épaisseur connue e du matériau à tester en pleine tranche. En déposant ainsi le matériau à changement de phase (Ge₂Sb₂Te₅ standard ou dopé Sn), on obtient l'état amorphe. Un recuit à différentes températures a donc été opéré sur ces dépôts afin de les faire cristalliser.

Un balayage en courant I est imposé par un analyseur de semiconducteurs HP4156 entre les pointes externes 1 et 4. Les bornes inférieure et supérieure du courant de balayage doivent être ajustées pour que le régime de conduction soit toujours linéaire, comme indiqué dans la figure 2.9, qui montre l'allure des courbes $R_{\text{carrée}}=f(I)$ et $V=f(I)$ qu'on obtient sur un matériau CP (ici Ge₂Sb₂Te₅ cristallin).

La tension correspondante est mesurée entre les pointes internes 2 et 3.

Nous en déduisons la résistance carrée de la couche mince : $R_{\text{carrée}} \approx 4,53 \frac{V}{I}$ puis la résistivité électrique du matériau : $\rho = R_{\text{carrée}} \times e$.

Les quatre pointes sont manuelles. Les difficultés à employer quatre pointes indépendantes peuvent être l'alignement, l'équidistance, et l'égalité des forces d'appui. Nous avons vérifié que nos conditions expérimentales permettaient de s'affranchir de ces problèmes et d'être reproductible.

Toutes ces mesures de résistivité sur les différents matériaux testés ont pu être réalisées en température grâce à la platine chauffante du banc de tests, qui permet des mesures de l'ambiante jusqu'à environ 300°C. Nous obtenons donc une valeur de résistivité électrique pour chaque température considérée.

Nous traçons alors le diagramme d'Arrhenius $\ln\left(\frac{1}{\rho}\right) = f\left(-\frac{1}{kT}\right)$. Si les courbes expérimentales sont des droites, alors on peut conclure à une loi de variation de la conductivité électrique en température de la forme $\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$. La pente de la droite du diagramme est donc l'énergie d'activation de conduction E_a , et l'ordonnée à l'origine représente le terme σ_0 .

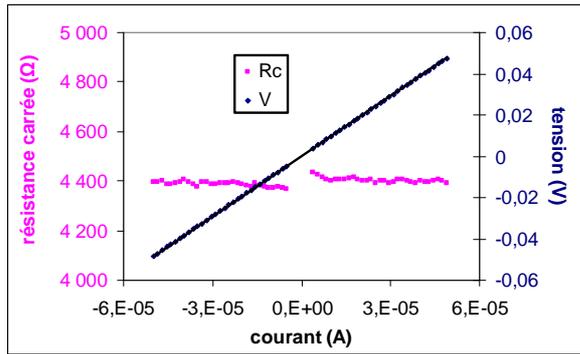


Fig 2.9 : tracé des courbes $R_{carrée}=f(I)$ et $V=f(I)$ obtenues à 25°C pour $Ge_2Sb_2Te_5$ cristallin recuit à 180°C. Il faut toujours vérifier la linéarité de $V=f(I)$ sur la gamme de courants I utilisée. Les points proches de $I=0$ indiquaient une instabilité due à l'incertitude de la mesure de tension aux très faibles courants, et ont donc été supprimés des courbes.

b) Résultats expérimentaux

La figure 2.10 montre les diagrammes d'Arrhenius permettant de calculer les énergies d'activation de conduction du $Ge_2Sb_2Te_5$ standard ou dopé Sn. Nous remarquons que la conductivité électrique est d'autant plus élevée que la température de recuit est grande, parce que, comme dans le cas de l'amorphe :

- plus la température de recuit augmente, plus la proportion de phase hexagonale par rapport à la phase cfc est importante
- plus la température de recuit augmente, pour une même phase cfc ou hc considérée, plus la taille des grains augmente, donc la surface de joints de grains, qui sont des freins à la conduction électrique, diminue.

Le tableau 2.2 récapitule ainsi les valeurs de ces énergies d'activation de conduction du matériau à changement de phase recuit à différentes températures.

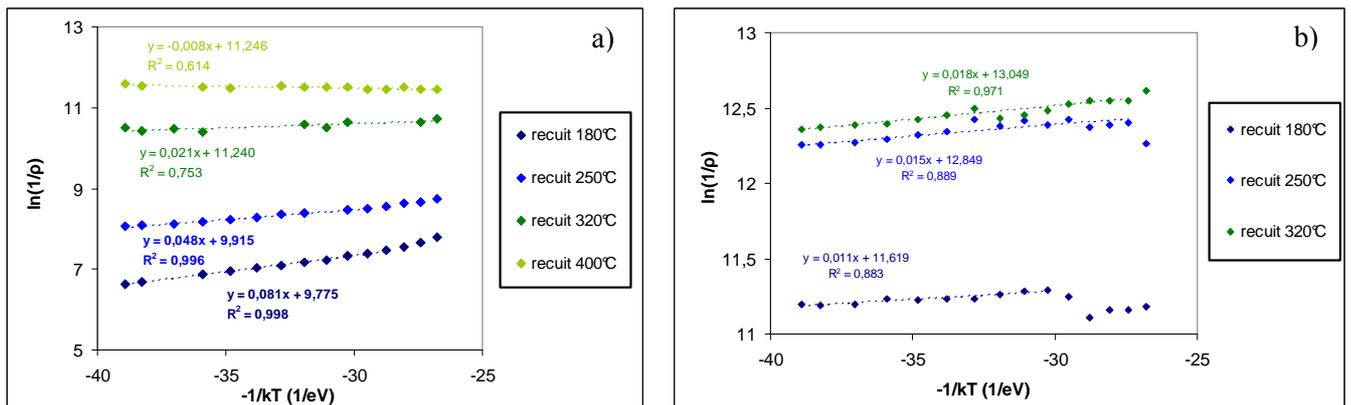


Fig 2.10 : détermination des énergies d'activation de conduction à partir des diagrammes d'Arrhenius du a) $Ge_2Sb_2Te_5$ standard ou b) $Ge_2Sb_2Te_5$ dopé Sn recuits à 180, 250, 320 ou 400°C

Phase	Température de recuit	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ standard	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ dopé Sn
cristal	180°C	0,081	0,011
	250°C	0,048	0,015
	320°C	0,021	0,018
	400°C	-0,008	?

Tableau 2.2 : récapitulatif des énergies d'activation de conduction (en eV) déterminées sur matériau à CP standard ou dopé Sn dans l'état cristallin après recuit de 15 min à différentes températures. L'expérience n'a pas pu être menée sur le Ge₂Sb₂Te₅ dopé Sn recuit à 400°C, car aucune prise de contact n'a été possible, à cause d'une oxydation de surface ou bien d'une diffusion d'espèces (plaque devenue opaque et laiteuse après recuit à 400°C).

Notons d'abord que les valeurs d'énergie d'activation de conduction que nous avons déterminées ici sur le matériau dopé Sn à l'état cristallin sont plus faibles que les 0,073 eV annoncés par [50] après recuit à 230°C. Ceci est probablement imputable au fait que les auteurs de la référence [50] ont fait leurs mesures sur matériau structuré, alors que nous avons fait les nôtres sur matériau pleine tranche.

Dans tous les cas, les énergies d'activation déterminées ici sont très faibles : un tel comportement ne peut pas être celui d'un semiconducteur intrinsèque, mais est plutôt celui d'un matériau semi-métallique (faible augmentation de la concentration des porteurs et faible diminution de leur mobilité, qui se compensent plus ou moins).

De plus, nous voyons que, pour le matériau standard, plus la température de recuit augmente (c'est à dire plus la conductivité électrique augmente), plus l'énergie d'activation diminue, jusqu'à présenter une valeur négative pour le recuit à 400°C correspondant à une phase hexagonale. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Friedrich et al, qui, eux aussi trouvent une énergie d'activation négative pour un recuit à 420°C, avec une valeur absolue bien plus faible que pour celle d'un recuit à 270°C [15]. De même, la référence [52] montre une augmentation de la conductivité électrique et une diminution de l'énergie d'activation de conduction du Ge₂Sb₂Te₅ standard lorsque la température de recuit augmente (rappelons-nous que nous avons déjà prouvé plus haut le sens de variation inverse de ces deux grandeurs), avec notamment une diminution drastique de l'énergie d'activation lors du passage de l'amorphe au cristal cfc (voir figure 2.11). Toutefois, cette dernière publication ne montre pas de valeur négative de l'énergie d'activation pour la phase hc obtenue à température de recuit suffisamment élevée, mais plutôt une valeur extrêmement faible de l'ordre de 0,01 eV.

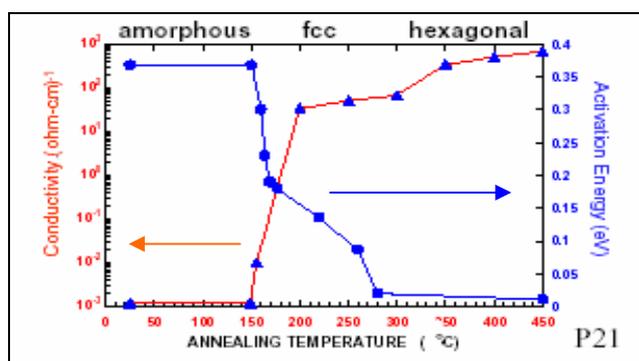


Fig 2.11 : détermination de la variation de l'énergie d'activation de conduction et de la conductivité électrique mesurée à l'ambiante, en fonction de la température de recuit (donc des différentes phases en présence), issue de la référence [52]

Par contre, il est clair que nos résultats indiquent un sens de variation de l'énergie d'activation avec la température de recuit inversé pour le matériau dopé Sn, puisque la valeur d'énergie d'activation de conduction augmente avec la température de recuit (donc avec la conductivité électrique).

III. Caractérisation électrique de l'amorphe

Depuis une trentaine d'années, les semi-conducteurs amorphes tendent à remplacer de plus en plus les semi-conducteurs cristallins, et sont utilisés dans de nombreuses applications telles que photorésistances, couches luminescentes, holographie, xérographie (tambours de photocopieurs), essentiellement pour leurs propriétés de photoconduction et de photoémission [43], [53], [54], [55], [56]. En terme de marché, c'est l'application à la xérographie qui prédomine, avec un marché de 500 millions de livres sterling par an dans les années 1970 et 1980, avec l'utilisation du selenium amorphe [57].

Cependant, leurs propriétés électriques n'ont pas été très largement étudiées.

Avant de présenter la caractéristique électrique quasi-statique $I(V)$ du matériau à changement de phase dans son état amorphe, qui pourra permettre de reconnaître cette phase en cours de test impulsif (chapitre 4), nous présentons succinctement quelques régimes de conduction électrique qui seront ensuite utilisés dans les modélisations de ces caractéristiques. Ces modèles nous permettront de comprendre les mécanismes d'amorçage de la cristallisation.

1) Rappel de quelques modèles de conduction

L'application d'un champ électrique suffisant à un semi-conducteur amorphe conduit inévitablement à un régime de conduction non ohmique. Si l'on peut négliger l'effet Joule, qui consiste en une augmentation de température du matériau suite à la cession d'énergie de porteurs au réseau par le biais de la création de phonons, alors une augmentation du champ électrique va engendrer une augmentation du courant, c'est à dire de la conductivité électrique du matériau amorphe. Les paragraphes suivants envisagent différents régimes de conduction pour expliquer l'augmentation de conductivité électrique σ par le biais de l'augmentation du nombre n des porteurs, et non de leur mobilité μ .

a) **Limitation par les charges d'espace**

Le régime de conduction électrique de limitation par les charges d'espace suppose que, du fait de la présence d'états localisés dans le matériau (pièges à porteurs ou centres de recombinaison), le champ électrique n'est pas uniforme au sein du matériau. Le courant d'injection est ainsi limité par ces états localisés, surtout dans le cas d'une double conduction par électrons et trous, et d'un taux d'injection moyen. L'expression généralement admise pour un tel régime de conduction se traduit par une loi dite de Mott et Gurney [58] ou encore de Child [59] de la forme : $j \propto V^n$ où j est la densité de courant et V la tension, avec $n = 1$ pour les faibles tensions, et $n = 2$ pour les tensions plus élevées [60]. Le détail du calcul démonstratif de la loi de Mott et Gurney est donné en annexe 2.

b) **Régime de Poole-Frenkel**

Le régime de conduction de Poole-Frenkel [61] est caractéristique des matériaux présentant une forte densité de pièges ; il est observé dans certains diélectriques tels que Si_3N_4 , ou d'autres matériaux à forte constante diélectrique comme Ta_2O_5 ou BaSrTiO_3 , ou encore dans la silice. On l'observe également dans certains semiconducteurs cristallins à faible mobilité, et dans des matériaux amorphes, à cause des nombreux défauts présents dans la bande interdite [62].

Ce régime de conduction est très similaire du régime de l'émission Schottky, à la différence près que le régime de Poole-Frenkel est un effet de volume, alors que l'émission Schottky est un effet d'interface [59]. De plus, le mécanisme impliqué dans Poole-Frenkel s'applique à des électrons excités thermiquement depuis des pièges vers la bande de conduction du matériau considéré, et non plus à des électrons à l'interface métal / isolant comme dans le cas de Schottky.

En considérant des pièges chargés positivement dans le volume du matériau, et considérés comme donneurs [63 à 65], la hauteur de barrière à franchir pour qu'un électron s'en échappe par émission thermique est $E_b = q\Phi$ en l'absence de champ électrique (q : charge électrique élémentaire), et la densité de courant s'écrit : $j \propto E \exp\left(-\frac{q\Phi}{2kT}\right)$.

Lorsqu'un champ électrique E est appliqué, alors la barrière d'énergie (frontière de la bande de conduction) est abaissée de $\beta\sqrt{E}$ ce qui fait que l'expression de la densité de courant

s'écrit : $j \propto E \exp\left(-\frac{q\Phi - \beta\sqrt{E}}{2kT}\right)$ où j est la densité de courant, et $\beta = \sqrt{\frac{q^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r}}$ une constante

qui ne dépend que du matériau (voir figure 2.12). Cette expression donne la dépendance du courant (ou de la densité de courant) en fonction d'une part de la tension (ou du champ électrique) et de la température. On voit que le courant augmente lorsque la tension ou la température augmente.

Le détail du calcul démonstratif de cette expression est donné en annexe 2.

Notons que souvent, le facteur 2 du dénominateur dans le terme exponentiel est remplacé par ξ , dont la valeur est comprise entre 1 et 2. En effet, $\xi = 2$ correspond au cas idéal d'une faible densité de pièges à porteur où l'on peut considérer que le niveau de Fermi E_F est exactement à la moitié de la bande interdite [48]. Dans la réalité, les matériaux étudiés comportent de nombreux pièges qui interfèrent entre eux, ce qui fait que E_F diminue, et que ξ diminue d'autant plus vers 1 que la densité de pièges augmente [67]

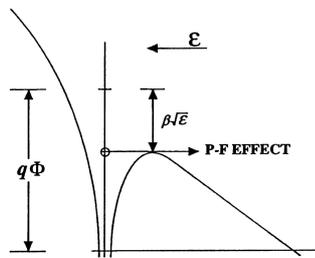


Fig 2.12 : diminution de la hauteur de barrière d'énergie à franchir pour qu'un porteur piégé dans le matériau soit dépiégé, sous l'effet d'un champ électrique extérieur.

c) Ionisation par impact

L'ionisation par impact est un phénomène important d'interaction mécanique entre porteurs de charges [59]. Elle peut se produire lorsque l'énergie cinétique du porteur incident est supérieure à la largeur de bande interdite du matériau ; ce porteur génère donc une paire électron-trou lorsqu'il subit une collision avec un électron de la bande de valence. L'énergie perdue par ce porteur incident au cours de l'impact est supérieure au gap E_g pour les cristaux, ce qui fait que ce régime d'ionisation par impact est un moyen radical de perte d'énergie pour les porteurs de forte énergie. Pour les amorphes, l'énergie perdue peut être supérieure à E_g si le porteur considéré provient de la bande de valence, ou bien simplement à $E_g / 2$ s'il provient des états localisés proches du niveau de Fermi [68] (figure 2.13).

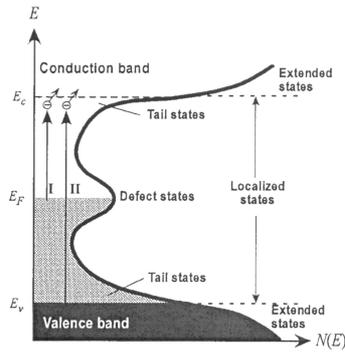


Fig 2.13 : processus probable d'ionisation par impact impliquant des porteurs des états localisés proches du niveau de Fermi (I) ou des porteurs de la bande de valence (II) de l'amorphe. D'après [69]

Ce régime est généralement caractérisé par deux paramètres, qui sont :

- E_1 : énergie minimum qu'un porteur doit posséder pour produire une ionisation. Ce paramètre peut être calculé à partir de la structure de bande du matériau, sous réserve que les vitesses des trois particules soit égales, et que l'énergie cinétique et le moment soient conservés. En supposant une structure de bande parabolique avec des masses effectives des électrons et des trous constantes et égales, on obtient : $E_1 = \frac{3}{2} E_g$
- l_1 : libre parcours moyen avant ionisation d'un porteur d'énergie supérieure à E_1 .

Wolff montre que le taux d'ionisation augmente exponentiellement avec le champ électrique appliqué [70] selon la loi $\alpha_i \propto A \exp\left(-\frac{B}{E^2}\right)$ où A et B sont des constantes et E est le champ électrique, et sur une large gamme de champs électriques (typiquement de 10^5 à 6.10^5 V/cm pour le silicium), mais que pour des champs électriques encore plus élevés, le taux d'ionisation commence à augmenter moins rapidement (linéairement). En effet, l'énergie d'un électron incident augmente avec le champ électrique, mais cet électron va être freiné par les collisions avec les phonons du réseau. Les collisions successives phonons / électrons ont donc moins d'influence sur ces électrons qui sont plus aptes à monter rapidement en énergie jusqu'au seuil d'ionisation. Au contraire, Shockley montre que le taux d'ionisation vaut $\alpha_i \propto A \times E \exp\left(-\frac{B}{E}\right)$ où A et B sont des constantes et E le champ électrique.

Notons que la mobilité des porteurs intervenant dans les effets d'ionisations par impact (aussi appelées avalanches à cause de la réaction en chaîne créée par le porteur incident dit *chaud* qui excite plusieurs autres porteurs etc...) est très importante, mais qu'en revanche, le nombre de ces porteurs est très faible à température ambiante. De plus, le processus d'ionisation par impact peut intervenir lorsque deux conditions nécessaires (mais pas suffisantes) sont réunies : il faut que le champ électrique soit important, et que la distance interatomique soit suffisamment grande, afin que l'accélération des porteurs puisse avoir lieu. Enfin, ce processus d'ionisation par impact est bien sûr en compétition avec les différents mécanismes de recombinaison, à savoir les piègeages de porteurs, et la thermalisation (cession d'énergie au réseau par émission de phonons).

Le régime d'ionisation par impact se caractérise par un régime exponentiel dans la caractéristique $I(V)$ quasi-statique, c'est à dire par une loi de variation du courant en fonction

de la tension de la forme : $I = I_0(V) \exp\left(\frac{V}{V_0}\right)$ où I_0 et V_0 sont des constantes.

Il existe une différence très importante entre semiconducteurs amorphes et cristallins pour l'ionisation par impact. D'abord, on a longtemps pensé qu'elle ne pouvait pas avoir lieu dans les amorphes, jusqu'à ce qu'on la mette en évidence sur le sélénium et le silicium amorphes [69]. L'ionisation par impact apparaît d'ailleurs pour des champs électriques inférieurs dans les matériaux amorphes. Par ailleurs, dans un semiconducteur cristallin, une augmentation de température fait diminuer l'ionisation par impact, alors qu'elle augmente avec la température dans un amorphe.

2) Caractérisation expérimentale de l'amorphe

a) Echantillons

La figure 2.14 schématise la structure d'un lot de type TINPT, utilisé pour la caractérisation électrique expérimentale du matériau amorphe. Le détail du procédé de fabrication a été donné au chapitre 1.

Les caractéristiques des différentes couches sont, de bas en haut :

- électrode inférieure : 10 nm Ti + 500 nm Cu planarisé par CMP
- pion de TiN : dépôt 0,3 μm , photolithographie, gravure, encapsulation par SiO_2 PECVD (260 nm), et dégagement par CMP
- matériau CP : dépôt $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ standard ou dopé Sn (100, 200, ou 300 nm)
- barrière de diffusion : TiN (40 nm)
- électrode : Cu (150 nm)
- l'ensemble des trois couches CP-TiN-Cu est gravé après lithographie.

Rappelons que ce procédé permet d'obtenir le matériau CP à l'état amorphe en fin de fabrication, moyennant quelques précautions, comme par exemple le fractionnement du dépôt de TiN pour éviter l'échauffement et l'éventuelle cristallisation du matériau CP.

Le diamètre nominal d'un point mémoire est celui du pion de TiN ; pour cette étude, il varie de 1,2 μm à 2 μm . La largeur de l'empilement GST-TiN-Cu varie de 1,2 à 10 μm , et sa longueur est grande.

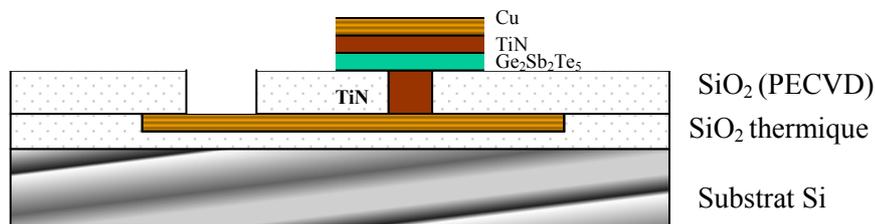


fig 2.14 : schéma de la structure TINPT utilisée dans cette étude.

Cependant, la géométrie de cette structure TINPT est a priori peu adaptée à la caractérisation électrique, le volume de matériau CP n'ayant pas une géométrie simple, au contraire du plot cylindrique de la structure PCPT (figure 2.15). La première conséquence est une densité de courant non uniforme dans l'épaisseur.

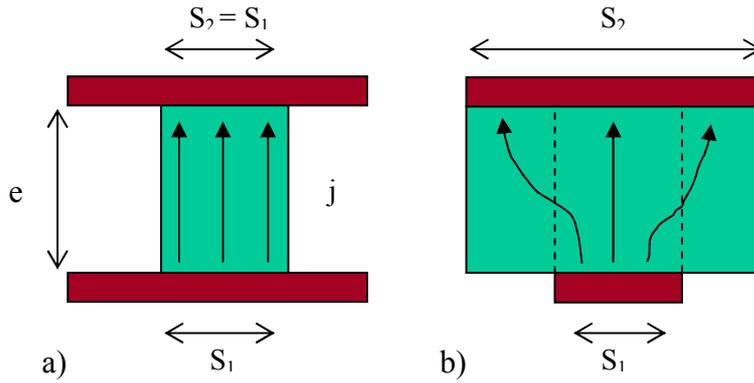


Fig 2.15 : allure schématique des lignes de courant dans :
 a) une structure cylindrique simple
 b) une structure TINPT
 En vert : la couche de GST ;
 en marron : les électrodes en TiN

Afin d'évaluer l'effet de cette géométrie dans un cas simple, nous avons comparé la résistance R_{sim} calculée par un logiciel de simulation (Université Waterloo, Canada) (avec une surface d'électrode supérieure $S_2 = 10 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) à la résistance cylindrique $R_{cyl} = \frac{1}{\sigma} \frac{e}{S_1}$.

La figure 2.16 compare ces résistances en fonction de trois paramètres : taille du point, épaisseur de la couche de GST, et conductivité.

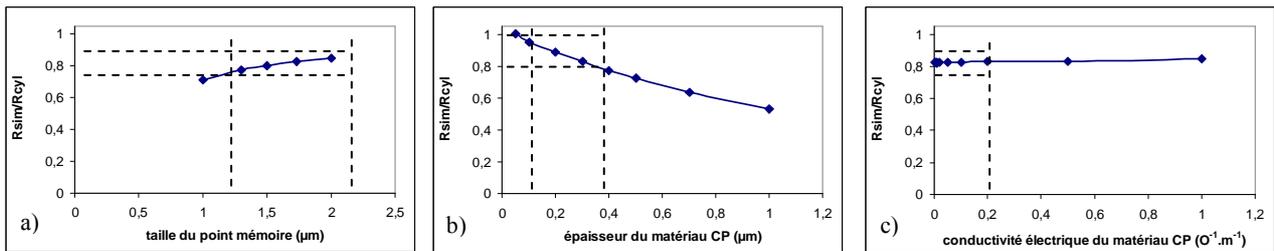


Fig 2.16 : calcul du rapport R_{sim}/R_{cyl} en fonction des paramètres

- a) taille du point mémoire pour une épaisseur de 3000 \AA
- b) épaisseur du matériau CP pour un point de $1,7 \mu\text{m} \times 1,7 \mu\text{m}$
- c) conductivité électrique du matériau CP pour une épaisseur de 3000 \AA et un point de $1,7 \mu\text{m} \times 1,7 \mu\text{m}$

Il apparaît que dans le domaine qui nous intéresse :

- points de diamètres $1,2$ à $2 \mu\text{m}$
- épaisseur de $0,1$ à $0,3 \mu\text{m}$
- conductivité électrique de $5 \cdot 10^{-3}$ à $0,2 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

la résistance calculée par simulation reste assez voisine de la résistance cylindrique, puisque $R_{sim} \approx 0,8 R_{cyl}$. Il semblerait donc que l'épanouissement des lignes de courant en dehors du volume cylindrique ne contribue que peu au courant total. Dans ces conditions, il n'est pas déraisonnable de garder la géométrie cylindrique pour analyser les caractéristiques courant-tension des dispositifs TINPT, car nous n'avons surestimé la résistance des points mémoires que de 20 % au maximum.

Ceci a été vérifié avec une simulation numérique en utilisant le module électrique de Femlab. La figure 2.17 montre ainsi que pour un point micronique de taille $1,2 \mu\text{m}$, une épaisseur de matériau CP de 3000 \AA et une électrode supérieure de largeur $10 \mu\text{m}$, les lignes de courant sont quasiment parallèles dans tout le volume cylindrique : l'erreur faite en

approximant la résistance réelle par la résistance cylindrique $R_{cyl} = \frac{1}{\sigma} \frac{e}{S_1}$ est donc très faible dans notre cas.

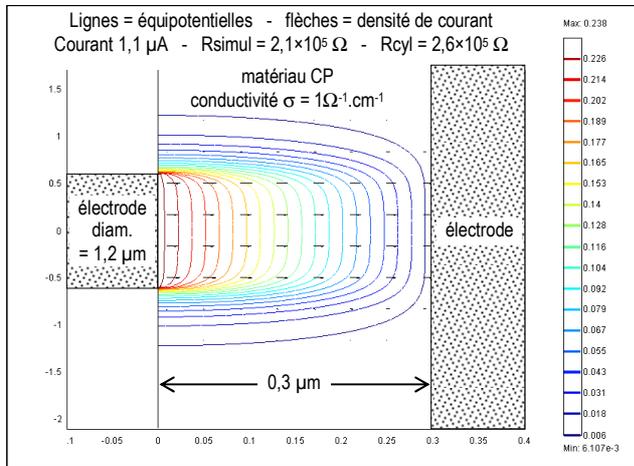


Fig 2.17 : allure des lignes de courant et des équipotentielles sur une structure TINPT, avec un point mémoire de taille $1,2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$, une électrode supérieure de largeur $10 \mu\text{m}$, et une épaisseur de matériau à changement de phase de 3000 \AA .

b) Caractéristique I(V)

L'emballlement du courant à tension élevée étant destructif, nous avons tracé les caractéristiques I(V) en deux temps :

- aux faibles champs : mesure du courant à tension variable (grâce au HP4156, on mesure jusqu'à environ 10 fA).
- aux forts champs : mesure de la tension à courant imposé variable.

La figure 2.18 est la superposition de ces deux caractéristiques. On constate l'existence de trois domaines principaux de conduction électrique : d'abord un domaine linéaire, puis un domaine exponentiel, et enfin un domaine hyperexponentiel. Nous allons maintenant détailler ces trois régimes de conduction, et en particulier les deux derniers, qui, indiquant une forte non linéarité, proviennent du fait que la phase amorphe est semi-conductrice.

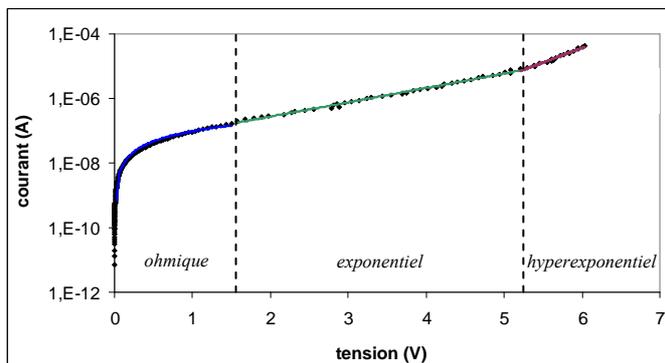


Fig 2.18 : caractéristique I(V) d'un point PC-RAM TINPT amorphe obtenue en superposant une mesure contrôlée en tension et une mesure contrôlée en courant. Le tracé est effectué en utilisant une échelle linéaire pour l'axe des tensions et logarithmique pour l'axe des courants

i) Régime linéaire

Aux faibles champs électriques (entre 0,001 V et 1,5 V pour notre cas), la loi de variation du courant en fonction de la tension est linéaire, traduisant un régime de conduction

de type ohmique. Avec une échelle logarithmique pour les tensions, on met en évidence que ce régime s'étend sur quatre décades de tension (figure 2.19).

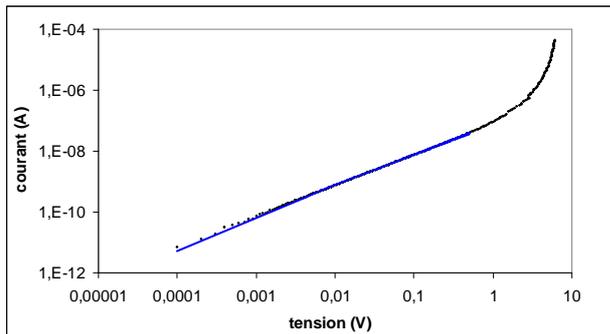


Fig 2.19 : caractéristique $I(V)$ d'un point PC-RAM amorphe obtenue en superposant une mesure contrôlée en tension et une mesure contrôlée en courant. Le tracé est effectué en utilisant une échelle logarithmique pour l'axe des tensions et logarithmique pour l'axe des courants

En traçant le rapport j/E en fonction de E où j est la densité de courant et E le champ électrique, nous retrouvons ce régime linéaire de la courbe $I(V)$, puisque, comme le montre la figure 2.20, on a expérimentalement sur le premier domaine de champs électriques :

$\frac{j}{E} = \exp(-4,92) = 7,3 \cdot 10^{-3}$. Compte tenu du facteur 0,8 donné ci-avant par la simulation, cela correspond à une conductivité électrique $5,8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$.

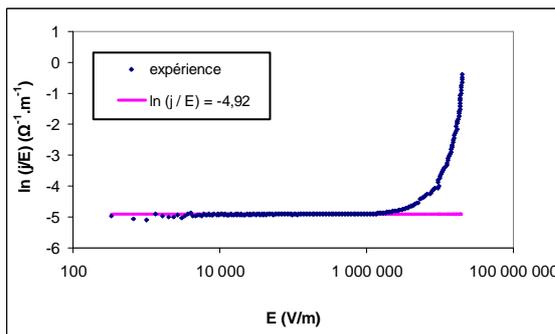


Fig 2.20 : représentation du logarithme du rapport j/E , en fonction de E , sur une large gamme de champs électriques. Courbes expérimentales (points bleus) réalisées sur un point mémoire de diamètre $2 \mu m$ et d'épaisseur de matériau à changement de phase de 3000 \AA , à la température ambiante.

Nous ne détaillerons pas davantage ce régime de conduction aux faibles champs électriques, à cause d'une part de sa simplicité et d'autre part de la concordance de tous les modèles de la littérature sur ce premier domaine.

ii) Régime exponentiel

Aux champs plus élevés (entre 1,5 V et environ 5 V pour notre cas), la loi de variation du courant en fonction de la tension est exponentielle. Pour expliquer un mécanisme de génération de porteurs qui dépende exponentiellement du champ électrique, on peut envisager l'hypothèse d'un régime d'ionisation par impact, qui est le plus évoqué actuellement pour décrire la conduction du matériau amorphe dans cette gamme de champs électriques [32], [42]

L'analyse de ce régime (figure 2.21) montre qu'il peut se caractériser par une loi du type $I = I_0 \exp\left(\frac{V}{V_0}\right)$ avec $I_0 = 4 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ et $V_0 = 1 \text{ V}$.

Cependant, d'autres lois peuvent donner un accord tout aussi satisfaisant. La figure 2.21b montre la linéarisation, obtenue avec la loi caractéristique de l'ionisation par impact :

$$j = A E \exp\left(\frac{E}{E_0}\right) \quad \text{soit} \quad \ln\left(\frac{j}{E}\right) = \ln(A) + \frac{E}{E_0}$$

pour laquelle l'utilisation de la densité de courant $j = I / S$ et du champ électrique moyen $E = V / e$ suppose que l'approximation de la géométrie cylindrique est acceptable. Le paramètre A s'identifie alors à la conductivité du matériau en régime linéaire. La valeur $A = \exp(-5,67) = 3,4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ est cohérente avec la valeur $\sigma = 7,3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Le paramètre E_0 de la loi de l'ionisation par impact, bien qu'on ne puisse pas en donner une définition physique, a été évalué à $E_0 = 3,7 \cdot 10^6 \text{ V/m}$.

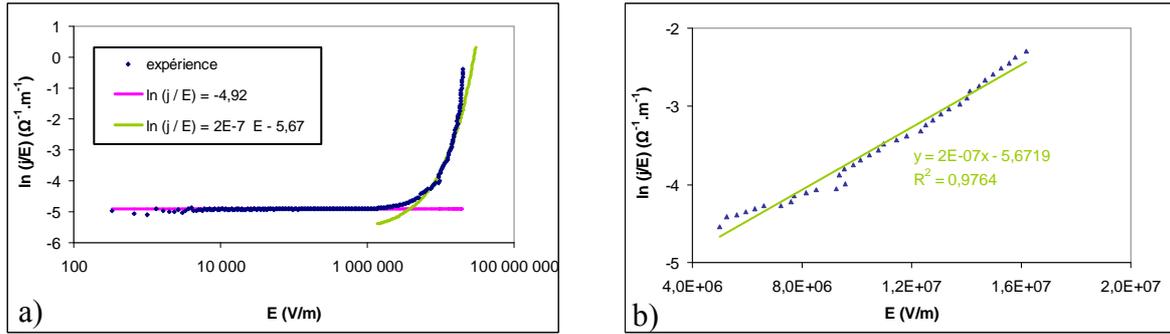


Fig 2.21 : représentation du logarithme du rapport j/E , en fonction de E ,
a) sur une large gamme de champs électriques.

b) sur le domaine de champs électriques où le régime est exponentiel

Courbe expérimentale (points bleus) réalisée sur un point mémoire de diamètre $2 \mu\text{m}$ et d'épaisseur de matériau à changement de phase de 3000 \AA , à la température ambiante.

iii) Régime hyperexponentiel

Aux tensions supérieures à 5V , la variation du courant devient hyperexponentielle. On peut ajuster les points expérimentaux par une loi polynomiale du type

$$\ln\left(\frac{j}{E}\right) = A E^2 - B E + C \quad (\text{figure 2.22}), \quad \text{ce qu'on peut mettre sous la forme}$$

$$\ln\left(\frac{j}{E}\right) = \ln(\sigma) + A E^2 - B E \quad \text{soit} \quad j = \sigma E \exp(A E^2 - B E) = \sigma E \exp\left(\frac{E^2}{E_1^2} - \frac{E}{E_2}\right) \quad \text{avec} \quad E_1 = 3,5 \cdot 10^6 \text{ V/m} \quad \text{et} \quad E_2 = 4 \cdot 10^5 \text{ V/m}.$$

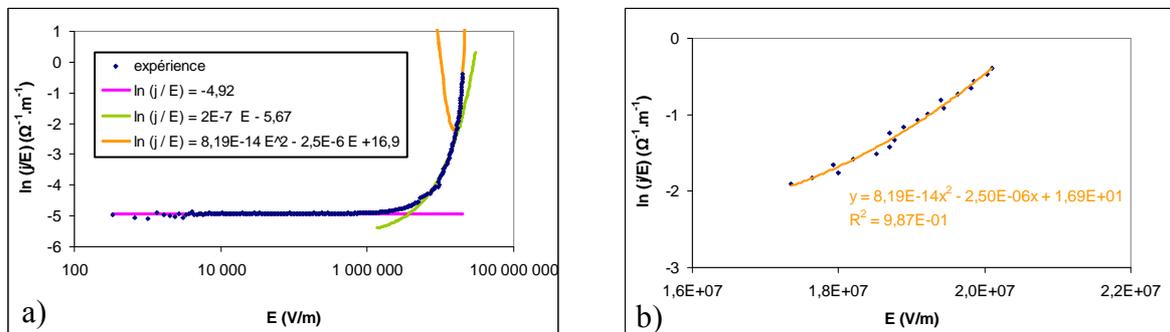


Fig 2.22 : représentation du logarithme du rapport j/E , en fonction de E ,
a) sur une large gamme de champs électriques.

b) sur le domaine de champs électriques où le régime est hyperexponentiel

Courbe expérimentale (points bleus) réalisée sur un point mémoire de diamètre $2 \mu\text{m}$ et d'épaisseur de matériau à changement de phase de 3000 \AA , à la température ambiante.

L'interprétation de ce régime, qui provient du remplissage de plus en plus rapide des pièges à porteurs que sont les VAP, sera discutée plus loin, avec l'étude des modèles proposés spécifiquement pour ces matériaux.

Le régime hyperexponentiel, est l'amorçage du basculement vers l'état ON conducteur que nous étudierons au chapitre 3.

iv) Influence du diamètre, de l'épaisseur et de la température

Trois tailles de points mémoires ont été mesurées, correspondant à des surfaces de 2 à 3 μm^2 . La figure 2.23 montre que la densité de courant est indépendante de la taille des points mémoires. Cela montre que l'approximation cylindrique pour le calcul de la résistance est raisonnable non seulement pour le régime ohmique, mais également pour les deux autres régimes de conduction. On en conclut aussi que dans les trois régimes, la conduction se fait de façon homogène sur la surface de l'électrode inférieure.

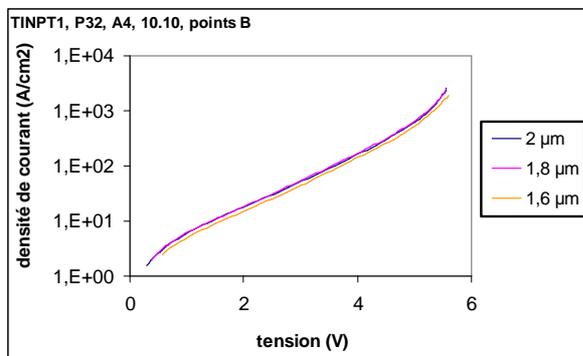


Fig 2.23 : allure des densités de courants en fonction de la tension pour trois points mémoires de diamètres respectifs 2 μm , 1,8 μm , et 1,6 μm .

Les choses sont moins simples pour l'épaisseur : les caractéristiques $I(E)$ de la figure 2.24 montrent que pour un même champ électrique moyen V/e , les courants sont très différents, sauf pour un domaine réduit pour 1000 et 2000 \AA . Par exemple, pour une épaisseur de 2000 \AA et un champ de 10^5 V/cm, le courant est de $3,9 \cdot 10^{-5}$ A, alors que pour une épaisseur de 3000 \AA et un même champ de 10^5 V/cm, le courant est de $7,3 \cdot 10^{-7}$ A. Il faut aussi remarquer que les formes des variations sont différentes. On en déduit que les mécanismes de conduction dans les régimes non linéaires ne font pas seulement intervenir le champ électrique moyen. L'épaisseur (ou la tension) pourrait donc jouer un rôle par elle-même dans le mécanisme de conduction.

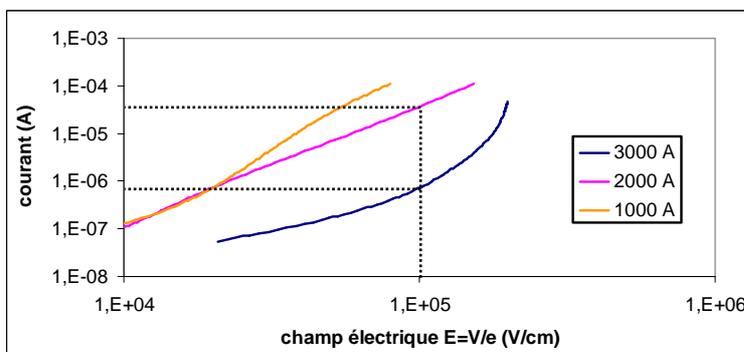


Fig 2.24 : tracé du courant I en fonction du champ électrique macroscopique V/e , sur un point mémoire de diamètre 2 μm et d'épaisseur de matériau à changement de phase variable : 1000, 2000, ou 3000 \AA .

La figure 2.25 montre les caractéristiques électriques $I(V)$ tracées à différentes températures. On observe une augmentation du courant de l'ordre de deux décades entre 20 et 100°C. De plus, on constate que le régime hyperexponentiel est présent jusqu'à 60°C. Au delà de 60°C, on obtient le basculement vers l'état conducteur avant d'atteindre le régime hyperexponentiel.

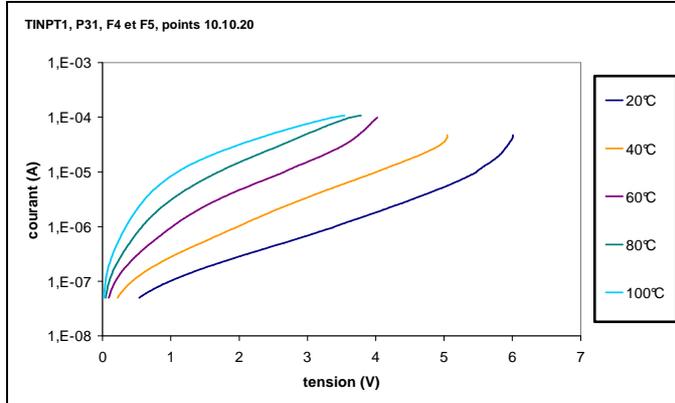


Fig 2.25 : tracé des caractéristiques électrique $I(V)$ du chalcogénure amorphe, pour des températures croissantes.

c) Détermination de l'énergie d'activation de conduction

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'activation thermique de la conduction électrique de la phase amorphe. Ceci pourra servir ensuite à modéliser les courbes $I(V)$ en température.

i) Généralités sur l'énergie d'activation de conduction de l'amorphe

Deux types de conduction peuvent intervenir dans les semi-conducteurs amorphes :

- aux faibles températures (et aux faibles champs électriques), on assiste à une conduction de type *hopping*, c'est-à-dire faisant intervenir les porteurs présents dans la bande interdite. Par effet tunnel, les porteurs peuvent alors transiter d'état localisé en état localisé lorsque ces deux VAP ont une énergie proche. Dans ce premier cas de figure, la mobilité des porteurs (donc la conductivité électrique), qui est faible (de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), dépend

de la température selon la loi : $\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{T_0^{1/4}}{T^{1/4}}\right)$ où $T_0^{1/4}$ correspond à l'activation thermique du mécanisme de hopping [71] , [72]

- aux températures plus élevées, on assiste plutôt à une conduction de bande, c'est-à-dire faisant intervenir les porteurs présents dans les bandes de conduction et de valence.

Dans ce second cas de figure, de nombreuses études électriques sur les semi-conducteurs amorphes et notamment sur les chalcogénures amorphes ont permis de montrer que la loi de dépendance en température de la conductivité électrique de bande est de type

Arrhenius et s'écrit : $\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k T}\right)$ où σ_0 est une constante, E_a l'énergie d'activation de

conduction et k la constante de Boltzmann [73] . La variation de conductivité fait intervenir la variation de la mobilité et de la concentration des porteurs en fonction de la température. La

mobilité des porteurs est d'ailleurs ici beaucoup plus grande que dans le cas du hopping à basse température (de l'ordre de 10 à $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Ces études ont permis de montrer que [74] :

- E_a est indépendant de l'épaisseur du matériau considéré et dépend de la composition
- σ_0 dépend de la composition

Le tableau 2.3 donne les valeurs de l'énergie d'activation de conduction de quelques semi-conducteurs amorphes :

matériau	valeur de E_a (eV)	référence
$\text{Ge}_{20}\text{Se}_5\text{Te}_{75}$	0,44	[75]
$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{10}\text{Te}_{70}$	0,47	
$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{15}\text{Te}_{65}$	0,45	
$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{20}\text{Te}_{60}$	0,51	
$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{25}\text{Te}_{55}$	0,55	
$\text{Ge}_{46}\text{S}_{54}$	0,968	[53]
$\text{Ge}_{0,12}\text{As}_{0,3}\text{S}_{0,25} - \text{Se}_{0,01}\text{Te}_{0,22}\text{V}_{0,12}$	0,47	[76]
$\text{Te}_{40}\text{As}_{35}\text{Ge}_6\text{Si}_{18}$	0,5	[77]
$\text{Te}_{50}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{Si}_{10}$	0,45	[34]
As_2Te_3	0,03	[77]
As_2Te_3	0,45	[78]
$\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$	0,5	[79]

Tableau 2.3 : détermination de l'énergie d'activation de conduction de quelques semi-conducteurs amorphes

D'autres auteurs [76] indiquent une expression de la conductivité électrique en fonction de la température qui tient compte du champ électrique : $\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT} + \frac{E}{E_0}\right)$.

D'autres modèles, notamment celui qui suppose le recouvrement de la bande de valence et de la bande de conduction dans ces matériaux [34], indiquent encore une autre expression de l'énergie d'activation de conduction : $E_a = \frac{E_C - E_V + 2 \delta E}{2} \approx \frac{E_g}{2}$ où E_g est la largeur de bande interdite (gap), E_C l'énergie minimale des états occupés de la bande de conduction, E_V l'énergie maximale des états occupés de la bande de valence, et $\delta E = \frac{2 q^2 N^{1/3}}{\epsilon}$ la variation de E_C et E_V par rapport à l'énergie de fermi E_F , où q est la charge élémentaire de l'électron ($q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C/mol}$), N la densité d'état ($N \# 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) et ϵ la constante diélectrique du matériau ($\epsilon \# 10$).

ii) Méthodologie

L'énergie d'activation en phase amorphe a été déterminée :

- sur des dépôts pleine tranche (amorphe sorti de machine), par la méthode 4 pointes, de la même façon que pour le cristal

- sur des échantillons de structure TINPT (amorphe en sortie de fabrication, puisqu'aucun procédé ultérieur au dépôt n'a lieu au-delà de 150°C), à partir de tracés I(V) en régime linéaire, autour de I=50 nA.

Pour les échantillons TINPT, nous utilisons, comme expliqué précédemment, la géométrie cylindrique $\left(R = \frac{e}{\sigma^* S} \right)$. La conductivité σ^* doit être corrigée pour obtenir la valeur réelle avec un facteur fourni par la simulation. Cette correction est d'ailleurs inutile s'il s'agit seulement de déterminer l'énergie d'activation car le coefficient correcteur ne varie pas avec σ .

En traçant les diagrammes d'Arrhenius $\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{k T}$, la pente donne E_a et l'ordonnée à l'origine σ_0 .

iii) Résultats expérimentaux

La figure 2.26 résume les différentes courbes obtenues sur le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ standard ($\text{Ge}_{19,2}\text{Sb}_{24,3}\text{Te}_{56,5}$ en réalité) et le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dopé Sn ($\text{Sn}_{10}\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{16}\text{Te}_{54}$ en réalité), sur lots structurés (TINPT) ou en pleine tranche.

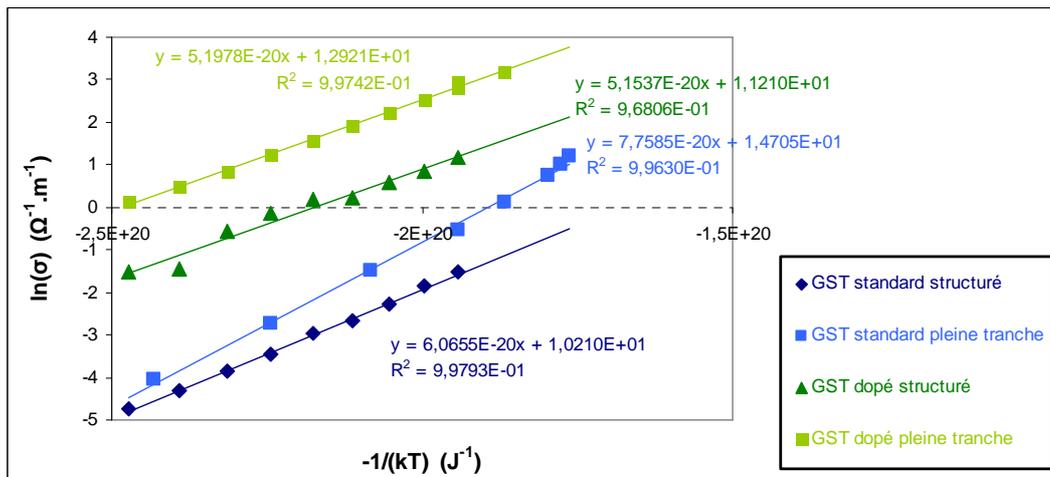


fig 2.26 : diagrammes d'Arrhenius réalisés sur échantillons structurés (méthode deux pointes) ou pleine tranche (méthode quatre pointes) avec GST standard et dopé Sn

De cette figure on tire les valeurs des paramètres E_a et σ_0 indiquées dans le tableau 2.4. Ces valeurs d'énergie d'activation sont en bon accord avec la référence [52] qui indique une énergie d'activation de 0,37 eV pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphe et la référence [80] qui indique une énergie d'activation de 0,38 eV. Notons toutefois que Pirovano et al. expliquent que l'énergie d'activation de conduction dépend de l'histoire du matériau à changement de phase au sein du point mémoire, à savoir des éventuels recuits, et surtout du délai entre l'amorphisation du point et la mesure. La valeur de 0,38 eV indiquée correspond donc à du matériau à changement de phase $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ structuré, et issu d'une impulsion d'amorphisation, ce qui est à comparer avec notre détermination de 0,38 eV correspondant à du matériau structuré également, mais dans l'état amorphe sorti de fabrication. Il semble donc

que les propriétés électriques de l'amorphe tel que déposé et de l'amorphe issu d'une impulsion d'amorphisation soient très voisines.

De plus, la référence [50] indique pour le matériau dopé Sn structuré une énergie d'activation de conduction de 0,41 eV, valeur bien supérieure à la nôtre.

En comparant les énergies d'activation de conduction de l'amorphe aux énergies d'activation du cristal vues plus haut, on se rend compte que E_a est bien plus élevé dans le cas de l'amorphe que dans le cas du cristal. Ceci signifie que la résistivité électrique de ces matériaux diminue beaucoup plus vite lorsque la température augmente, dans le cas de l'amorphe que dans le cas du cristal. Ce phénomène est aussi observé pour $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$, qui est tel que $E_a = 0,5$ eV pour l'amorphe alors que $E_a = 0,05$ eV pour le cristal [79]. Ceci a conduit à envisager pour de tels semiconducteurs amorphes des applications de capteurs de température dans des installations critiques [81]

	structuré (matériau CP dans son environnement)		pleine tranche (matériau seul)	
	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	Sn : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	Sn : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$
E_a (eV)	0,379	0,322	0,485	0,320
σ_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	$2,7 \cdot 10^4$	$7,4 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^5$

Tableau 2.4 : calcul des paramètres E_a et σ_0 traduisant la variation de la conductivité électrique σ en fonction de la température T .

Nous pouvons remarquer également que, d'une façon générale, la conductivité électrique est bien plus élevée dans le cas du matériau dopé, ce qui correspond à l'ajout d'une réserve de porteurs de charges de par le caractère métallique de l'étain. De plus, l'énergie d'activation de conduction mesurée en pleine tranche sur le matériau seul est plus grande dans le cas du matériau standard que dans le cas du dopé étain, ce qui signifie que la conductivité électrique augmente plus vite avec la température. En fait on montre que la résistance de l'état amorphe varie comme l'écart $E_F - E_v$ entre le niveau de Fermi et le sommet de la bande de valence (voir le diagramme de bandes sur la figure 2.6 ci-dessus) puisque les LP n'interviennent que très peu dans la conduction [80]. Or, l'énergie d'activation de conduction vaut la moitié de la largeur de bande interdite ou gap optique E_g , c'est à dire que :

$$E_a = \frac{1}{2} E_g = \frac{1}{2} (E_c - E_v) = E_F - E_v \text{ où } E_c \text{ est l'énergie du bas de la bande de conduction. Il en découle que l'énergie d'activation de l'amorphe suit le même sens de variation que son niveau de résistance. Il est donc normal d'observer une énergie d'activation de conduction plus grande pour le matériau CP standard que pour le dopé Sn, car sa résistivité électrique est toujours plus grande.}$$

Nous pouvons remarquer à ce propos que dans le tableau 2.4, on devrait avoir pour le cas des pleines tranches une valeur du paramètre σ_0 supérieure avec le dopé Sn, ce qui n'est pas le cas, alors que la figure 2.26 montre des conductivités électriques plus grandes pour le standard que pour le dopé dans les deux cas. Ceci s'explique par la forte incertitude de l'ordonnée à l'origine compte tenu d'une linéarisation sur un graphe où l'axe y est en échelle logarithmique : un petit décalage dans la droite d'interpolation va engendrer une très forte différence dans la valeur d'ordonnée à l'origine déterminée.

3) Les modèles de la littérature

Puisque nous avons établi précédemment, grâce aux tracés expérimentaux des caractéristiques I(V) sur du Ge₂Sb₂Te₅ amorphe, que l'épaisseur semblait jouer un rôle en elle-même puisque pour un même champ électrique, on obtenait des courants différents avec des épaisseurs différentes, il va être quelque peu difficile de modéliser la conduction électrique de la phase amorphe de notre matériau à changement de phase. En effet, nous avons déjà vu plus haut, en étudiant quelques régimes de conduction classiques, que la plupart de ces modèles font appel à des lois j(E) où j est la densité de courant et E le champ électrique.

Toutefois, nous pouvons quand même indiquer les différents modèles de la littérature concernant les matériaux à changement de phase dans leur état amorphe, et en particulier les chalcogénures, sachant que nous ne pourrons dans ce qui suit que rechercher un accord qualitatif (forme des courbes) ou au mieux évaluer les ordres de grandeur des paramètres pour un accord quantitatif approché.

a) **Modèle de Davis**

Soit :

E_a : énergie d'activation de conduction
 q : charge élémentaire
 ε : constante diélectrique du matériau CP
 ε₀ : permittivité du vide

k : constante de Boltzmann
 T : température absolue
 S : surface du point mémoire
 e : épaisseur du matériau CP

Le modèle de Davis [82] fait appel à deux régimes de conduction électrique.

Aux faibles champs électriques, il postule que la conduction s'effectue par un mode de Poole-Frenkel, c'est à dire qu'on considère que les électrons sont émis à partir des états localisés vers la bande de conduction. Cette émission est facilitée par l'abaissement de la barrière E_b en présence d'un champ électrique (effet Schottky). On peut écrire la conductivité électrique sous la forme :

$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_b - \beta \sqrt{E}}{2 k T}\right)$ avec E=V/e le champ électrique et

$\beta = \sqrt{\frac{q^3}{\pi \epsilon \epsilon_0}}$. Alors on a : $I = \sigma E S = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_b}{2 k T}\right) \exp\left(\frac{\beta \sqrt{E}}{2 k T}\right) E S$. Pour trouver la

valeur des paramètres E_b et β, on pourra tracer la courbe $\ln(\sigma) = \ln\left(\frac{1}{\rho}\right) = \ln\left(\frac{e}{R S}\right) = f(\sqrt{E})$

pour laquelle la pente vaut $\frac{\beta}{2 k T}$ et l'ordonnée à l'origine $\ln(\sigma_0) - \frac{E_b}{2 k T}$. La figure 2.27

représente de telles courbes, obtenues expérimentalement pour différentes températures, de 20°C à 100°C par pas de 10°C.

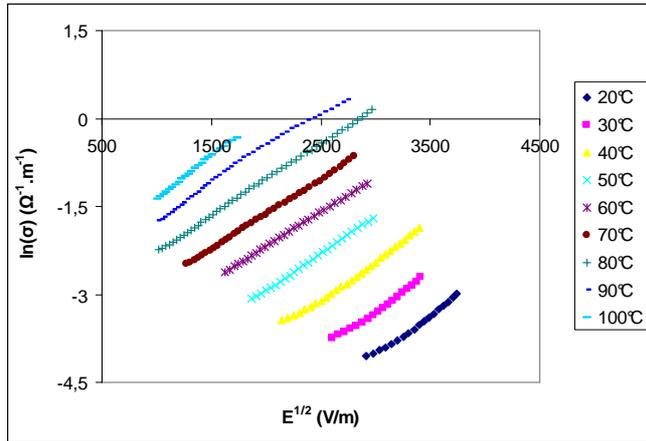


fig 2.27 : logarithme de la conductivité électrique en fonction de la racine carrée du champ électrique, pour des points mémoire PC-RAM de diamètre 2 μm et d'épaisseur 3000 \AA , à différentes températures (lot TINPT1). Les parties non linéaires ont été supprimées du graphique.

Le tableau 2.5 indique les valeurs des paramètres β et E_a calculées à partir des données expérimentales à différentes températures. La hauteur de barrière E_b doit être comparée à $E_a \times 2$. Nous remarquons qu'à 20°C, l'énergie d'activation de conduction de $0,919 / 2 = 0,46$ eV est proche des 0,4 eV trouvés expérimentalement pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphe en pleine tranche par la méthode 4 points. (N.B : dans les calculs, nous avons supposé que $\sigma_0 = 27000 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, valeur trouvée dans le paragraphe précédent sur les mesures d'énergies d'activation de conduction pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ structuré.)

T (°C)	pente = $\frac{\beta}{2 k T}$	β	ordonnée à l'origine = $\ln(\sigma_0) - \frac{E_b}{2 k T}$	E_b (eV)
20	0,001320	$1,067 \cdot 10^{-23}$	-7,98	0,919
30	0,001297	$1,085 \cdot 10^{-23}$	-7,19	0,909
40	0,001289	$1,114 \cdot 10^{-23}$	-6,30	0,891
50	0,001271	$1,133 \cdot 10^{-23}$	-5,48	0,873
60	0,001168	$1,073 \cdot 10^{-23}$	-4,52	0,846
70	0,001190	$1,127 \cdot 10^{-23}$	-4,01	0,841
80	0,001231	$1,199 \cdot 10^{-23}$	-3,50	0,834
90	0,001215	$1,217 \cdot 10^{-23}$	-2,91	0,821
100	0,001472	$1,515 \cdot 10^{-23}$	-2,85	0,840

Tableau 2.5 : calcul des paramètres β et E_b pour les différentes températures.

Nous pouvons maintenant utiliser ces valeurs pour établir des courbes I(V) modélisées selon Davis, grâce à l'équation : $I = \exp(-7,98) \times \exp\left(0,00132 \sqrt{\frac{V}{e}}\right) \times \frac{V}{e} \times \left(\frac{\pi d^2}{4}\right)$ valable à 20°C.

La figure 2.28 montre les caractéristiques électriques I(V) expérimentales et modélisées d'un point mémoire PC-RAM de diamètre 2 μm et d'épaisseur 3000 \AA , pour différentes températures. Nous voyons que l'accord entre le régime de Poole-Frenkel indiqué par Davis et l'expérience n'est correct que dans une gamme relativement restreinte de champs électriques, qui correspondent au régime exponentiel (champs électriques moyens). Nous pouvons y remarquer que plus la température augmente, plus le courant traversant le point mémoire à une tension donnée augmente, dans le cas des courbes expérimentales comme dans le cas des courbes modélisées, ce qui est satisfaisant. De plus, nous pouvons remarquer que la bonne corrélation entre le modèle de Davis et l'expérience dépend de la température : en effet,

plus la température augmente plus l'accord entre courbes expérimentale et modélisée se réalise aux faibles tensions.

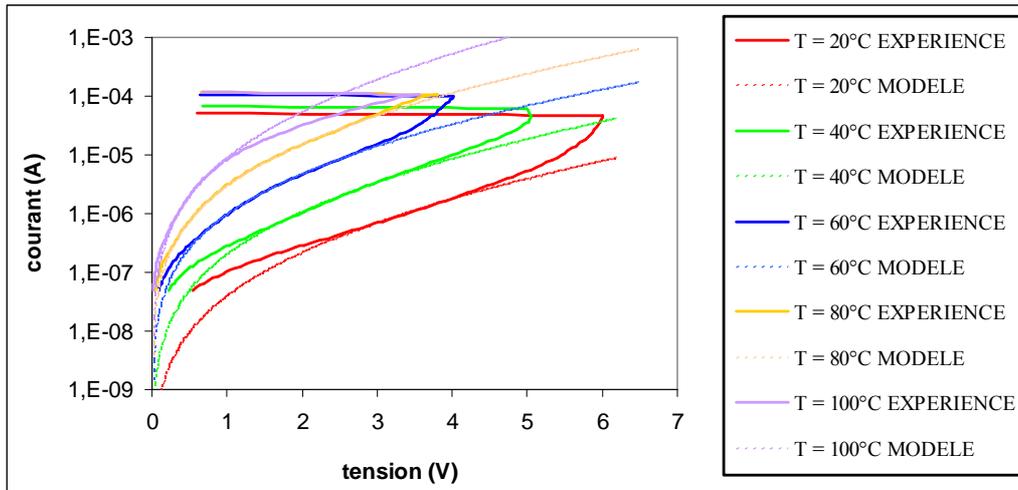


fig 2.28 : caractéristiques $I(V)$ expérimentales et modélisées du matériau CP d'un point mémoire PC-RAM de diamètre $2 \mu\text{m}$ et d'épaisseur 3000 \AA , pour différentes températures.

Aux champs plus forts, Davis indique que le mode de conduction change pour devenir celui de la limitation par charges d'espaces, pour lequel la densité de courant s'écrit : $j = A V^n$ soit $I = A V^n S$, A et n étant des constantes. Pour trouver ces constantes, on pourra par exemple tracer la courbe $\ln(I) = f(\ln V)$ (voir figure 2.29), pour des tensions supérieures à 4,5 V, qui est la valeur à partir de laquelle le régime de Poole-Frenkel n'est plus en accord avec la mesure (à 20°C). Ce tracé donne finalement : $n = 6,04$ et

$$A = \frac{\exp(-21,8468)}{\pi (2.10^{-6})^2} = 103,5.$$

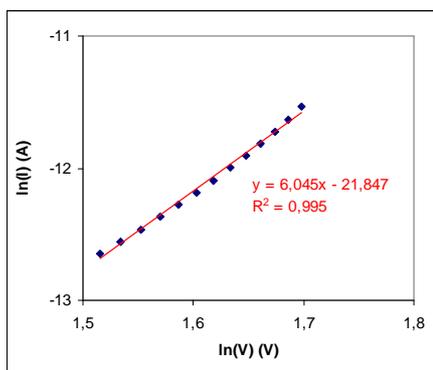


Fig 2.29 : logarithme du courant imposé en fonction du logarithme de la tension mesurée pour un point mémoire d'épaisseur 3000 \AA et de diamètre $2 \mu\text{m}$, entre 4,5 V et 5,5 V. La température est ici ambiante (25°C).

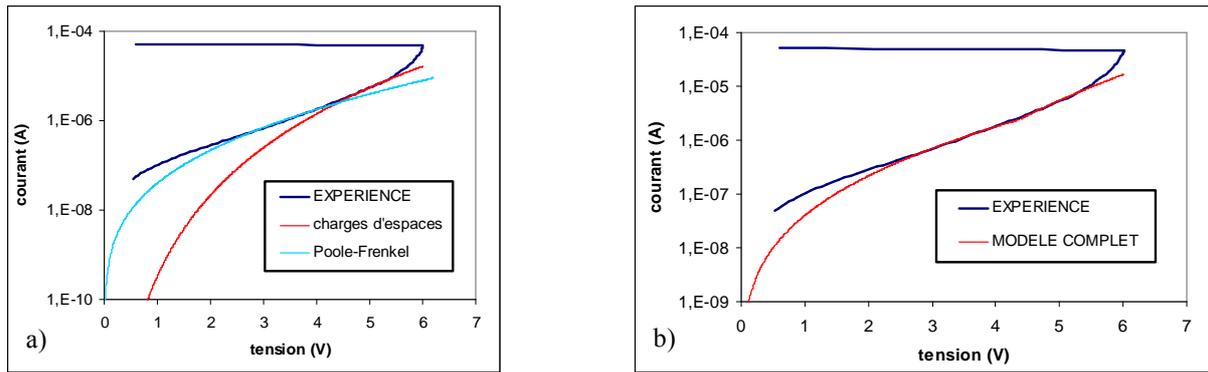


Fig 2.30 : a) contribution du régime de Poole-Frenkel et du régime de limitation par les charges d'espace au modèle de Davis, appliquée à un point mémoire PC-RAM de diamètre $2 \mu\text{m}$ et d'épaisseur 3000 \AA .
 b) comparaison entre modèle de Davis complet (Poole-Frenkel suivi de limitation par charge d'espace) et expérience, à la température ambiante.

Caractéristiques du modèle de Davis :

On peut voir que le modèle de Davis présente l'inconvénient de ne bien refléter la mesure expérimentale que sur une gamme relativement restreinte de tensions (entre environ 2,3 et 5,3 V), c'est à dire sur la gamme de champs électriques où nous avons trouvé que le régime est exponentiel. En effet :

- aux faibles champs, le modèle n'est pas pertinent puisque l'effet Poole-Frenkel est un effet de champ fort, sinon l'abaissement de barrière est négligeable : il aurait fallu considérer le régime ohmique que nous avons mis en évidence plus haut.
- aux champs très forts, les courbures modélisées sont inversées par rapport aux courbures expérimentales, et le régime pris en compte est la limitation par les charges d'espace, qui oblige, d'après les données expérimentales, à prendre dans la loi $I = A V^n S$ une puissance 6, alors que la théorie prévoit pour ce régime une puissance 2 exclusivement. Le mécanisme de conduction sur ces champs électriques importants est donc autre, notamment parce que la génération des porteurs à champs fort n'est pas prise en compte correctement, par exemple en faisant intervenir la cinétique de piégeage et de dépiégeage des porteurs majoritaires.

Pour des champs intermédiaires où le régime de Poole-Frenkel modélise assez correctement le comportement de notre matériau, le modèle de Davis conduit à des énergies d'activation de conduction qui dépendent de la température, ce qui est peu cohérent. Cela dit, l'extraction de E_a par l'ordonnée à l'origine est peu précise, ce qui peut expliquer cette variation.

Remarquons également que nous avons montré précédemment que, pour des champs électriques moyens, les courants expérimentaux dépendaient de l'épaisseur du matériau, ce qui semble en désaccord avec l'utilisation dans le modèle de Davis d'un effet Poole-Frenkel seul pour ces champs, puisqu'un effet Poole-Frenkel véridique donne des courants identiques pour des champs électriques identiques, quelle que soit l'épaisseur.

Pour toutes ces raisons, nous rejeterons le modèle de Davis.

b) Modèle d' Afifi

Ce modèle postule l'existence de trois régimes de conduction différents [74], qui sont successivement (par ordre des champs électriques croissants) :

- régime ohmique : caractéristique $I(V)$ linéaire du type $I = a V$
- régime de Poole-Frenkel : caractéristique $I(V)$ du type $I = I_0(V) \exp\left(\sqrt{\frac{V}{V_0}}\right)$
- régime d'ionisation par impact : caractéristique $I(V)$ du type $I = I_0(V) \exp\left(\frac{V}{V_0}\right)$

Dans le premier cas, $a = \frac{\sigma S}{e}$, où σ est la conductivité électrique, S la section du point mémoire, et e l'épaisseur du matériau à changement de phase. Ce régime linéaire est le seul cas où l'on puisse parler de façon correcte de conductivité.

$$\text{Dans les deux derniers cas, } I_0(V) = j S = \sigma E S = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k T}\right) \frac{V}{e} \frac{\pi d^2}{4}.$$

Pour nos modélisations, nous avons pris comme valeurs des paramètres :

- $a = 9,32 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}$: déterminée à partir de la pente de la caractéristique $I(V)$ expérimentale aux très faibles champs, valable à 20°C
- $\sigma_0 = 27174 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$: déterminé par mesure de résistivité sur dépôt pleine tranche (voir mesure d'énergie d'activation dans les paragraphes précédents)
- $E_a = 0,4 \text{ eV}$: idem
- $V_0 = 1,5 \text{ V}$, valeur prise après optimisation du modèle
- les paramètres géométriques sont $d = 2 \mu m$ et $e = 3000 \text{ \AA}$

La figure 2.31a présente la caractéristique électrique expérimentale, ainsi que les caractéristiques modélisées pour les différents régimes de conduction évoqués ci-dessus, pour une gamme de tensions allant de 0 à 3 V.

Nous voyons que la caractéristique correspondant au régime ohmique coupe celle correspondant au régime de Poole-Frenkel. La tension frontière a été déterminée égale à 1,5 V.

La figure 2.31b représente la courbe expérimentale à $2 \mu m$ et 3000 \AA , superposée avec l'ensemble du modèle d' Afifi, c'est à dire la modélisation du régime ohmique pour $0 \text{ V} < V < 1 \text{ V}$, du régime de Poole-Frenkel pour $1,2 \text{ V} < V < 1,5 \text{ V}$, et du régime d'ionisation par impact pour $V \geq 1,5 \text{ V}$. On peut y voir que le modèle d' Afifi présente l'inconvénient de ne bien refléter la réalité qu'aux tensions basses et moyennes (jusqu'à environ 4,5 V).

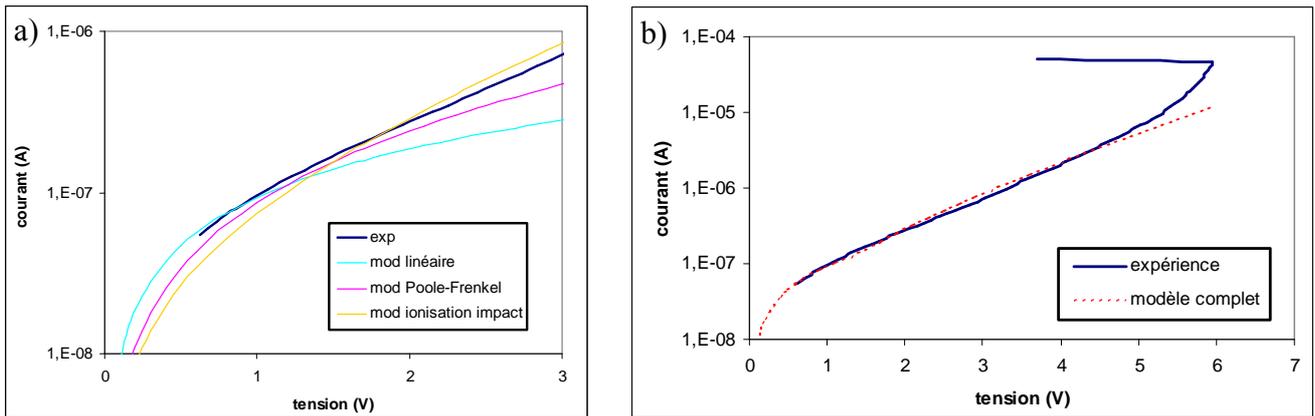


Fig 2.31 : a) superposition de la caractéristique expérimentale avec les caractéristiques modélisées des trois régimes de conduction considérés

b) superposition de la caractéristique expérimentale avec la caractéristique modélisée complète

Dans les deux figures, le diamètre du point mémoire est $2 \mu\text{m}$ et l'épaisseur du matériau CP est 3000 \AA , et la température est de 20°C .

Pour utiliser le modèle d' Afifi à plus haute température, il suffit, pour chaque température, considérée de déterminer expérimentalement la valeur du paramètre a (qui est en fait l'inverse de la résistance du point mémoire), et d'en déduire par le calcul la valeur de la tension V_1 pour laquelle le matériau passe du régime ohmique au régime de Poole-Frenkel, sachant que quelle que soit la température, la tension V_2 de passage du régime de Poole-Frenkel au régime d'ionisation par impact vaut $V_2 = V_0 = 1,5 \text{ V}$. Le tableau 2.6 récapitule pour différentes température les valeurs mesurées de a , et les valeurs calculées de V_1 . Entre 20°C et 80°C , le paramètre V_1 diminue, ce qui signifie que plus la température augmente, plus le régime de conduction de type Poole-Frenkel apparaît aux faibles champs électriques.

T ($^\circ\text{C}$)	a (Ω^{-1})	V_1 (V)
20	$9,32 \cdot 10^{-8}$	1,21
40	$2,26 \cdot 10^{-7}$	0,89
60	$5,40 \cdot 10^{-7}$	0,85
80	$1,07 \cdot 10^{-6}$	0,63
100	$2,29 \cdot 10^{-6}$	0,74

Tableau 2.6 : mesure du paramètre a et calcul du paramètre V_1 pour différentes températures

La figure 2.32 montre les caractéristiques électriques $I(V)$ expérimentales et modélisées d'un point mémoire PC-RAM de diamètre $2 \mu\text{m}$ et d'épaisseur 3000 \AA , pour différentes températures. Nous pouvons y remarquer que plus la température augmente, plus le courant traversant le point mémoire à une tension donnée augmente, dans le cas des courbes expérimentales comme dans le cas des courbes modélisées, ce qui est satisfaisant. De plus, nous pouvons remarquer que la bonne corrélation entre le modèle d' Afifi et l'expérience dépend de la température : en effet, plus la température augmente plus l'accord des courbes expérimentale et modélisée se fait aux faibles tensions, comme le modèle de Davis, ce qui conduit à une gamme de champs électriques d'accord entre modèle et expérience d'autant plus réduite que la température augmente.

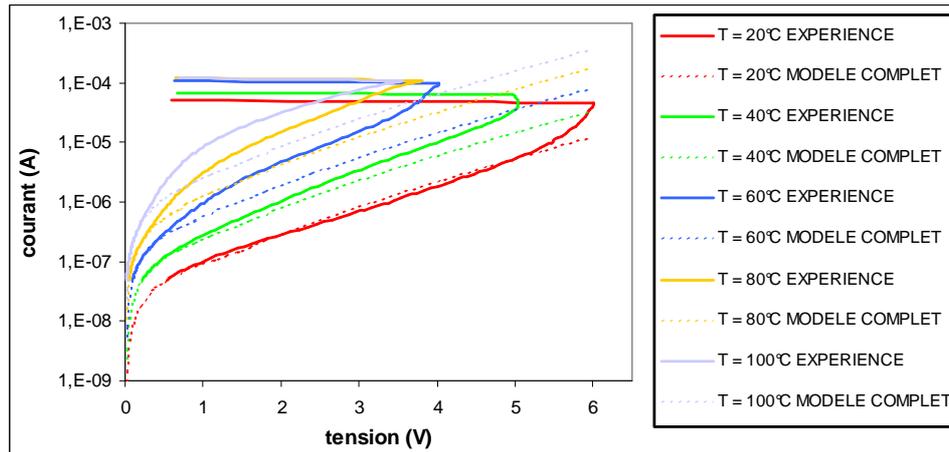


fig 2.32 : caractéristiques $I(V)$ expérimentales et modélisées (modélisation complète) du matériau CP d'un point mémoire PC-RAM de diamètre $2 \mu\text{m}$ et d'épaisseur 3000 \AA , pour différentes températures.

Caractéristiques du modèle d' Afifi :

Nous avons vu que le modèle d' Afifi présente l'inconvénient de ne bien refléter la réalité qu'aux tensions basses et moyennes. De plus, il implique une courbure inversée de la caractéristique $I(V)$ aux champs forts. C'est sans doute ce qui explique l'inadéquation de l'expérience et du modèle aux forts champs électriques (tensions proches de la tension seuil V_{th}). Notons également que le modèle d' Afifi fait intervenir, comme le modèle de Davis, le régime de Poole-Frenkel. Or le régime de Poole-Frenkel est un effet de champ fort, ce qui pose ici deux problèmes . Premièrement, nous avons montré précédemment que des mêmes champs électriques expérimentaux ne conduisent pas à des courants identiques, ce qui montre que l'épaisseur joue un rôle dans le mécanisme et qui laisse penser que Poole-Frenkel n'est pas un modèle correct dans notre cas. Deuxièmement, le régime de Poole-Frenkel est ici utilisé pour des tensions comprises entre 1,2 V et 1,5 V, ce qui correspond à des champs électriques macroscopiques de $4 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ à $5 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$; ces valeurs de champs électriques semblent faibles pour appliquer un régime dit de champ fort, c'est à dire où le champ électrique doit être suffisamment important pour que l'abaissement de barrière ne soit pas négligeable. Cette gamme de champs électriques est de surcroît tellement restreinte, qu'on pourrait très bien se passer du régime de Poole-Frenkel et faire intervenir simplement le régime ohmique et l'ionisation par impact.

De plus, le modèle d' Afifi est faiblement robuste face aux variations de température, c'est à dire que plus la température augmente, plus le modèle s'éloigne de l'expérience. Enfin, le régime ohmique intervient dans le modèle d' Afifi pour des tensions comprises entre 0 et V_1 , c'est à dire entre 0 V et 1,2 V pour la température ambiante. Ceci ne coïncide pas avec la courbe expérimentale $j/E=f(E)$ (figure 2.20) sur laquelle on voit que le régime ohmique intervient en réalité pour des champs électriques compris entre 0 et environ $2 \cdot 10^6 \text{ V/m}$, c'est à dire pour des tensions comprises entre 0 et 0,6 V.

Pour toutes ces raisons, nous rejetons le modèle d' Afifi.

c) Modèle d'Adler

Le modèle d'Adler repose sur différentes expériences menées sur la mobilité de dérive, les temps de basculement, et de pré-basculement, ainsi que sur des mesures d'effet Hall menées par Adler et Ovshinsky [83]. Il permet de fournir des interprétations physiques au comportement électrique particulier des chalcogènes amorphes et a notamment été appliqué au $\text{Te}_{39}\text{As}_{36}\text{Si}_{17}\text{Ge}_7\text{P}_1$.

Ce modèle est basé sur le couplage entre :

- Génération par impact
- Piégeage / dépiégeage de porteurs intervenant par l'intermédiaire des configurations électroniques possibles du chalcogène (VAP vus au début de ce chapitre)

En résumé, à mesure que la génération par impact augmente, les pièges à porteurs se remplissent. Lorsque les pièges sont saturés, tous les porteurs générés par impact deviennent disponibles et le courant augmente rapidement.

La loi de conduction proposée par ce modèle d'Adler répond à une loi densité de courant – champ électrique de la forme :

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

où p_0 est à la concentration des porteurs à l'équilibre et à faible champ, q la charge électrique élémentaire, μ_p la mobilité des trous, A et $E_0 = C.T$ des constantes, et τ_p la durée de vie des trous.

Le détail de la démonstration théorique de ce modèle est donné en annexe 3, que le lecteur est invité à lire au préalable.

Nous pouvons rappeler ici (tableau 2.7) les différents paramètres du modèle d'Adler dont l'étude peut fournir une prédiction du comportement du matériau en phase amorphe.

Paramètres	Adler et al [83]	nos modélisations
p_0 (cm^{-3})	10^{12}	$3,5 \cdot 10^{13}$
μ_p ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	10	15
τ_p (s)	10^{-8}	10^{-9}
T (K)	300	300
C ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	200	400
E_0 ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$6 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^5$
A (s^{-1})	$2 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^8$

Tableau 2.7 : Valeurs respectives des paramètres du modèle d'Adler appliqué au $\text{Te}_{39}\text{As}_{36}\text{Si}_{17}\text{Ge}_7\text{P}_1$ amorphe et de notre modèle optimisé appliqué au $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, à 300 K.

Nous nous servons des paramètres expérimentaux pour trouver la valeur du paramètre p_0 . En effet, en mesurant aux faibles champs par méthode 2 pointes sur matériau structuré une conductivité à l'ambiante de $8,3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, nous en déduisons une valeur pour la concentration des porteurs à l'équilibre de $p_0 = 3,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, avec une mobilité des trous de $\mu_p = 15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ déterminée expérimentalement sur le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphe (réf. [32]).

Pour trouver les valeurs des paramètres à entrer dans le modèle d'Adler si l'on veut l'appliquer au cas de notre matériau à changement de phase ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphe), il faut d'abord remarquer que dans les expressions (11) et (12) de l'annexe 3, les paramètres A et τ_p sont indissociables : c'est leur produit qui intervient.

Le champ de basculement E_{th} , que nous reverrons en détail au chapitre 3, correspond à la tension V_{th} la plus élevée des courbes $I(V)$ tracées pour l'amorphe. Il peut être déterminé en faisant tendre vers 0 le dénominateur de l'expression (11) (la densité de courant J tend alors vers l'infini). Nous avons alors : $A \tau_p = \exp\left(-\frac{E_{th}}{E_0}\right)$. Les paramètres A , τ_p , et $E_0 = C.T$ sont donc intimement liés dans la modélisation. Nous avons fait varier E_0 (soit différentes valeurs du paramètre C pour $T = 300 \text{ K}$) de façon à obtenir le meilleur accord entre modèle et expérience (figure 2.33). Le produit $A \tau_p$ est à chaque fois calculé avec E_0 et le champ de basculement E_{th} expérimental. Le meilleur accord est obtenu pour $C = 400 \text{ V.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$, soit $E_0 = 1,2.10^5 \text{ V/m}$, ce qui est double de la valeur donnée par Adler pour un matériau différent.

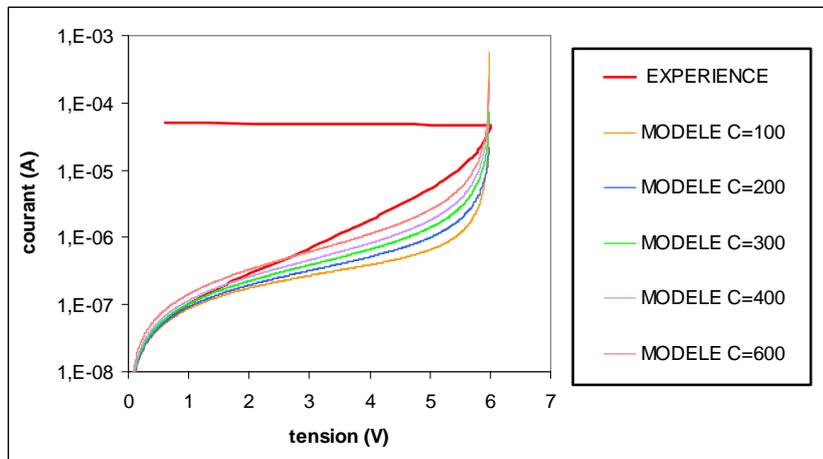


Fig 2.33 : représentation d'une caractéristique $I(V)$ expérimentale et modélisée selon Adler, pour une épaisseur de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ de 3000 \AA , et un diamètre de $2 \text{ }\mu\text{m}$. Nous étudions ici l'influence du paramètre C , influant sur E_0 donc indirectement sur $A \tau_p$. Le meilleur accord est obtenu pour $C = 400$ alors qu'il l'était pour une valeur de 200 dans le cas du modèle original d'Adler qui l'utilisait pour le matériau $\text{Te}_{39}\text{As}_{36}\text{Si}_{17}\text{Ge}_7\text{P}_1$ amorphe.

Les autres variables prises en compte sont des paramètres technologiques tels que l'épaisseur du matériau à changement de phase, le diamètre du point mémoire, ou bien encore la température de fonctionnement.

La figure 2.34 représente les caractéristiques électriques $I(V)$ expérimentales comparées au modèle d'Adler (avec les valeurs de paramètres précisées ci-avant), pour différents diamètres ($1,6 ; 1,8 ; 2 \text{ }\mu\text{m}$). Nous pouvons y remarquer que plus le diamètre augmente, plus le courant traversant le point mémoire à une tension donnée augmente, dans le cas des courbes expérimentales comme dans le cas des courbes modélisées, ce qui est satisfaisant. Nous voyons également que le modèle est d'autant plus proche de la mesure que le diamètre du point mémoire est grand.

Le modèle rend approximativement compte de la forme des caractéristiques, notamment en montrant un régime linéaire, suivi d'un régime exponentiel, suivi d'un régime hyperexponentiel. Le champ $E_0 = 1,2.10^5 \text{ V/cm}$ utilisé dans le modèle correspond ici à une tension de $3,6 \text{ V}$. Pour les champs moyens ($E > E_0$), la variation expérimentale du courant avec la tension est plus rapide que celle du modèle, avec un écart d'un facteur voisin de 5 sur le courant, pour ces champs correspondant au régime exponentiel.

Notons enfin que le modèle d'Adler ne prévoit aucune dépendance en diamètre de la tension seuil V_{th} .

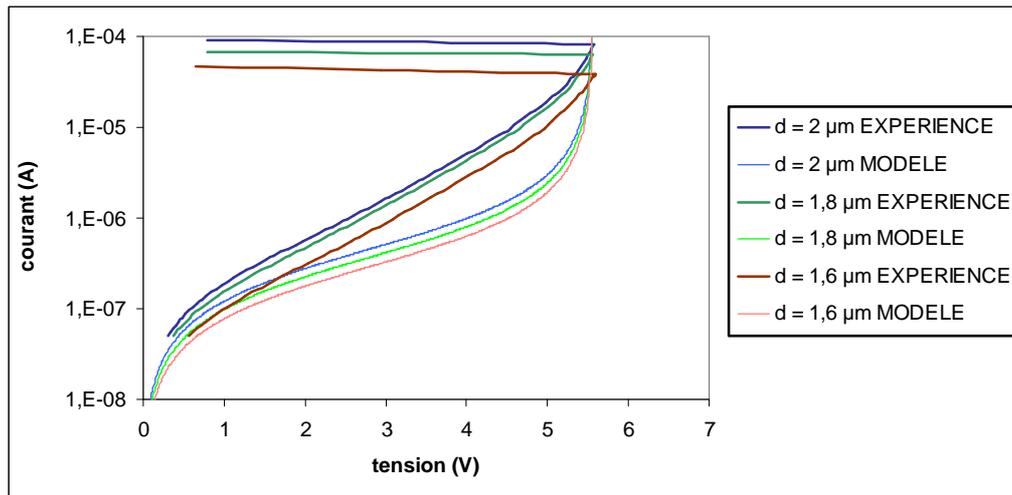


fig 2.34 : caractéristiques $I(V)$ expérimentales et modélisées du matériau CP d'un point mémoire PC-RAM d'épaisseur 3000 Å, pour différents diamètres.

La figure 2.35 montre les caractéristiques électriques $I(V)$ expérimentales et modélisées d'un point mémoire PC-RAM de diamètre 2 µm et d'épaisseur variable (1000, 2000, et 3000 Å). Nous pouvons y remarquer que plus l'épaisseur augmente, plus le courant traversant le point mémoire à une tension donnée diminue, dans le cas des courbes expérimentales comme dans le cas des courbes modélisées, ce qui est satisfaisant. Nous voyons également que le modèle est d'autant plus proche de la mesure que l'épaisseur du matériau CP est grande, car les valeurs des paramètres entrées dans le modèle ont été calculées à partir des données expérimentales obtenues sur des échantillons d'épaisseur 3000 Å. De plus, il se pourrait que les mécanismes de conduction soient différents selon l'épaisseur considérée du matériau. En effet, nous remarquons que le modèle d'Adler prévoit un point d'inflexion aux forts champs quelle que soit l'épaisseur, ce qui n'est vrai expérimentalement que pour 3000 Å. Aux plus faibles épaisseur, les mesures indiquent pour les champs forts une courbure identique à celle des champs plus faibles.

Notons que le modèle d'Adler prévoit une dépendance strictement linéaire en épaisseur de la tension seuil, c'est à dire un champ électrique de basculement E_{th} constant.

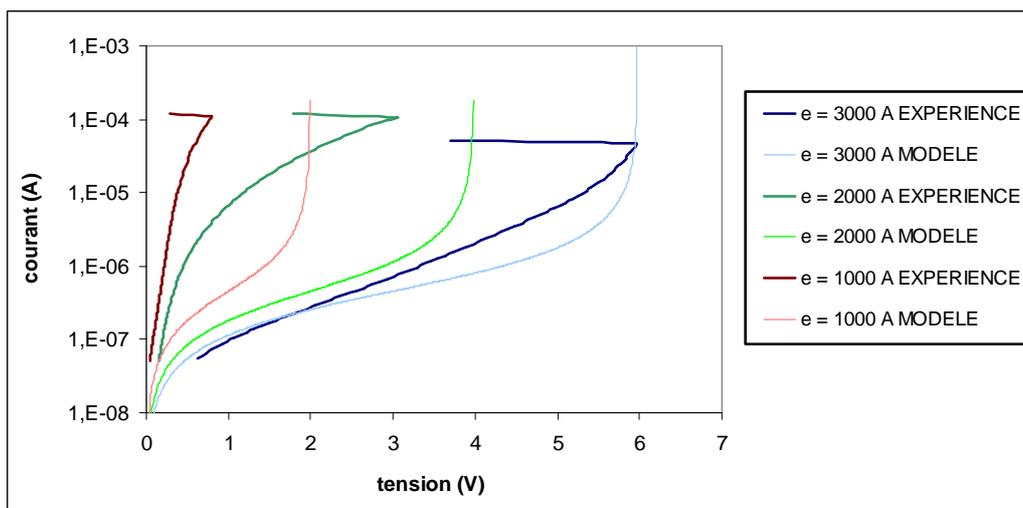


fig 2.35 : caractéristiques $I(V)$ expérimentales et modélisées du matériau CP d'un point mémoire PC-RAM de diamètre 2 µm, pour différentes épaisseurs.

La figure 2.36 montre les caractéristiques électriques $I(V)$ expérimentales et modélisées d'un point mémoire PC-RAM de diamètre $2 \mu\text{m}$ et d'épaisseur 3000 \AA , pour différentes températures. Nous pouvons y remarquer que plus la température augmente, plus le courant traversant le point mémoire à une tension donnée augmente, dans le cas des courbes expérimentales comme dans le cas des courbes modélisées. Par contre, l'accord entre modèle et expérience est d'autant moins bon que la température augmente, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'en traçant les courbes $\ln\left(1 - \frac{\sigma_0 E}{j}\right) = f(E)$ avec les paramètres σ_0 , E , et j expérimentaux, on devrait avoir des droites de pente $1/E_0$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(A \cdot \tau_p)$ si le modèle d'Adler est correct, ce qui est d'autant moins le cas que la température augmente, comme indiqué en figure 2.37.

Les valeurs des paramètres utilisées dans ces courbes modélisées ont été ajustées par rapport aux données expérimentales, c'est à dire que les valeurs des conductivités $\sigma_0 = p_0 q \mu_p$ et des paramètres $A \tau_p$ sont différentes pour chaque température, à cause respectivement de la loi expérimentale de dépendance en température de la conductivité $\sigma_0 = K \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) = 272 \exp\left(\frac{-0,38 eV}{k_B T}\right)$ (en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ si T est en K). Le tableau 2.8 montre à ce propos les valeurs de ces paramètres utilisées pour le modèle d'Adler pour chaque température.

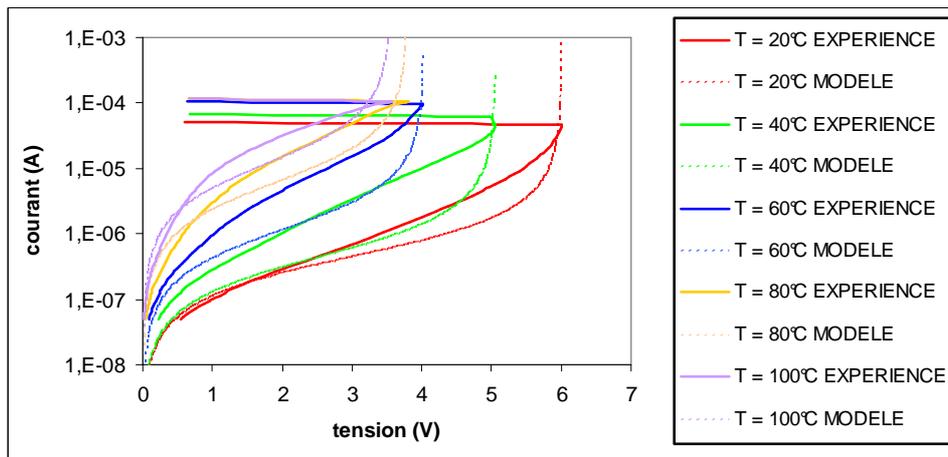


fig 2.36 : caractéristiques $I(V)$ expérimentales et modélisées du matériau CP d'un point mémoire PC-RAM de diamètre $2 \mu\text{m}$ et d'épaisseur 3000 \AA , pour différentes températures.

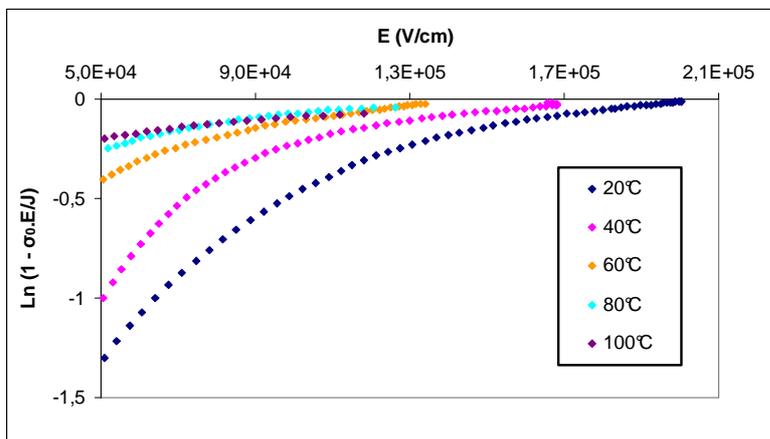


fig 2.37 : représentation graphique de $\ln(1 - \sigma_0 E/j) = f(E)$ pour des paramètres expérimentaux de la conductivité électrique à faible champ σ_0 , du champ électrique E , et de la densité de courant j , à différentes températures, et sur la gamme des champs électriques correspondant aux régimes exponentiel et hyperexponentiel

T (°C)	V _{th} expérimentale (V)	E _{th} expérimental (V/cm)	A.τ _p	τ _p (s)	$\sigma_0 = 272 \exp\left(\frac{-0,38eV}{k_B T}\right)$ (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)
20	6,00	2,00.10 ⁵	0,182	1,01.10 ⁻⁹	8,3.10 ⁻⁵
40	5,04	1,68.10 ⁵	0,261	1,45.10 ⁻⁹	2,2.10 ⁻⁴
60	4,02	1,34.10 ⁵	0,366	2,03.10 ⁻⁹	5,1.10 ⁻⁴
80	3,78	1,26.10 ⁵	0,410	2,28.10 ⁻⁹	1,1.10 ⁻³
100	3,54	1,18.10 ⁵	0,453	2,52.10 ⁻⁹	2,1.10 ⁻³

Tableau 2.8 : calcul des valeurs des paramètres τ_p et σ₀ à introduire dans le modèle d'Adler pour chaque température.

Caractéristiques du modèle d'Adler :

D'une façon générale, le modèle d'Adler montre les bonnes formes de caractéristiques I(V), c'est à dire un régime linéaire, un régime exponentiel, et un régime hyperexponentiel. C'est le seul des modèles de la littérature, à montrer une courbure dans le bon sens sur les champs correspondant au régime hyperexponentiel, ce qui n'est pas le cas des modèles de Davis et d' Afifi. L'adéquation entre expérience et modèle est médiocre sur la gamme des champs intermédiaires correspondant au régime exponentiel, car la variation du courant expérimental avec la tension est plus rapide que celle du courant modélisé.

Ce modèle présente l'avantage de prendre en considération la cinétique de piégeage et de dépiégeage des porteurs majoritaires (trous), et c'est le seul modèle qui, à notre connaissance, introduise ces effets de pièges à porteurs caractéristiques des chalcogénures amorphes.

IV. Caractérisation thermique du cristal et de l'amorphe

Le but de ce paragraphe est de mesurer la conductivité thermique de différents matériaux intervenant dans les mémoires PC-RAM, en particulier le matériau à changement de phase lui-même, dans sa phase amorphe et dans sa phase cristalline, puisque les valeurs de conductivité thermique de ce matériau apparaissent très peu dans la littérature. Les valeurs de conductivité thermique trouvées sur TiN, SiO₂, et Ge₂Sb₂Te₅ seront par la suite réutilisées dans les simulations numériques du chapitre 5.

1) Principe de la méthode 3 ω

La méthode 3 ω est une technique expérimentale de mesure de conductivité thermique de matériaux faiblement conducteur de la chaleur, qui peut être utilisée pour des mesures sur matériau massif, ou plus généralement sur matériau en couche mince.

Une bande métallique étroite de largeur 2b, où typiquement 2 μm < 2b < 100 μm, et de longueur l, avec deux ou quatre contacts, est préparée à la surface de l'échantillon en général par évaporation ou pulvérisation et photolithographie (figure 2.38). Cette bande métallique sert à la fois d'élément chauffant et de thermomètre. Les contacts sont les connections pour les amenées de courant (I₊, I₋) et pour les prises de potentiel (V₊, V₋).

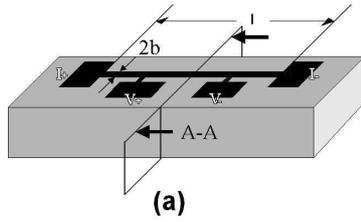


Fig 2.38 : Géométrie de l'échantillon pour la méthode 3ω
l est la distance entre les amenées de courant, *2b* est la largeur de la bande chauffante.

Dans un premier temps, l'étalonnage consiste à mesurer la résistance de la bande chauffante en fonction de la température, avec un faible courant pour éliminer l'auto-échauffement. La courbe obtenue est ensuite ajustée par un polynôme, d'ordre 2 en général, afin de calculer le coefficient α_R de variation relative de la résistance de la bande chauffante avec la température, aussi appelé TCR (Temperature Coefficient of Resistance) : $\alpha_R = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$

où *R* est la résistance et *T* la température. Le métal utilisé pour la bande chauffante est sélectionné pour avoir un coefficient α_R le plus élevé possible. Pour cette utilisation, le nickel et l'or, avec une couche d'adhésion pour l'or, sont particulièrement bien adaptés. On peut aussi utiliser une couche d'argent pour les mesures en dessous de 300 K, ou du platine pour les mesures en dessus de 300 K [84]

Pour les mesures de conductivité thermique, la bande métallique est traversée par un courant alternatif $I = I_0 \cos(\omega t)$. La puissance dissipée par effet Joule est alors

$P(t) = i^2(t) R = I_0^2 \cos^2(\omega t) R = \frac{I_0^2 \cdot R}{2} \cdot [1 + \cos(2\omega t)]$ où *R* est la résistance de la bande chauffante. La température de la bande augmente. En régime permanent, elle oscille autour d'une valeur moyenne : $T(t) = T_m + \Delta T(t)$. L'expression de $\Delta T(t)$ est complexe, faisant intervenir la géométrie du dispositif et les différents paramètres :

- puissance de chauffage par unité de longueur P_1
- conductivité thermique λ du matériau
- capacité thermique c_p du matériau
- pulsation ω du courant

La température oscille avec la pulsation 2ω : $\Delta T = \Delta T_0 \cos(2\omega t + \varphi)$; nous reviendrons plus loin sur l'expression de ΔT_0 . En conséquence, la résistance de la bande oscille aussi avec la pulsation 2ω autour de sa valeur moyenne R_0 : $R = R_0(1 + \alpha_R \Delta T)$.

La tension $V(t)$ mesurée aux bornes des prises de tension de la bande chauffante est modulée en amplitude et comporte une composante harmonique de pulsation 3ω , car :

$$V(t) = i(t) \times R(t)$$

$$V(t) = I_0 \cos(\omega t) \times R_0 [1 + \alpha_R \Delta T(t)]$$

$$V(t) = R_0 I_0 \cos(\omega t) \times [1 + \alpha_R (\Delta T_0 \cos(2\omega t + \varphi))]$$

$$V(t) = R_0 I_0 \cos(\omega t) + R_0 I_0 \alpha_R \Delta T_0 \cos(\omega t) \cos(2\omega t + \varphi)$$

$$V(t) = R_0 I_0 \cos(\omega t) + \frac{R_0 I_0}{2} \alpha_R \Delta T_0 \cos(\omega t + \varphi) + \frac{R_0 I_0}{2} \alpha_R \Delta T_0 \cos(3\omega t + \varphi) \quad (1)$$

Le premier terme du second membre de l'équation (1) est typiquement mille fois plus grand que les termes suivants et ne contient aucune information sur l'amplitude ΔT_0 et la phase φ de l'oscillation de température ΔT . Le second terme ne peut être utilisé pour mesurer

ΔT_0 et φ car sa pulsation est la même que le terme précédent, beaucoup plus grand. Seule la troisième harmonique peut nous renseigner sur ΔT_0 et φ . L'amplitude de ce signal, $V_{3\omega}$, est :

$$V_{3\omega} = \frac{R_0 I_0}{2} \alpha_R \Delta T_0 \quad (2)$$

et son déphasage est φ .

Ce signal est extrait du signal total après élimination des composantes en ω par un circuit électronique dédié.

Si la bande métallique est déposée sur un matériau isolant électrique massif et que l'on suppose le flux de chaleur, produit par celle-ci par effet Joule, être homogène sur toute sa largeur, Cahill [85] a montré que l'amplitude thermique complexe $\Delta\tilde{T}$ ($= \Delta T_0 e^{i\varphi}$) au niveau de

bande chauffante peut être calculée à partir de : $\Delta\tilde{T} = \frac{P_1}{\pi\lambda} \int_0^\infty \frac{\sin^2(kb)}{(kb)^2 \cdot (k^2 + q^2)^{1/2}} dk$ (3) où P_1

est la puissance de chauffage par unité de longueur de la bande chauffante, λ la conductivité thermique de l'échantillon étudié et $|1/q|$ la longueur de pénétration de l'onde thermique

(LPOT) définie par : $\left| \frac{1}{q} \right| = \sqrt{\frac{\lambda}{2\rho c_p \omega}}$ (4) où ρ et c_p sont respectivement la densité et

la capacité thermique massique du matériau étudié. La LPOT est la longueur au bout de laquelle l'amplitude ΔT_0 est atténuée du facteur e ($e = 2,7182$). La méthode 3ω sonde l'échantillon sur une profondeur de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} mètre selon la fréquence et la diffusivité thermique ($\lambda/\rho c_p$).

L'équation (3) est établie en supposant que l'épaisseur de l'élément chauffant est négligeable, que sa longueur est infinie (flux de chaleur en deux dimensions), que l'échantillon a une taille semi-infinie, et que la conductivité thermique du matériau est isotrope.

Lorsque la LPOT est grande comparée à la largeur de la bande chauffante, l'équation (3) se réduit à :

$$\Delta\tilde{T} = \frac{P_1}{\pi\lambda} \left[-\frac{1}{2} \ln(2\omega) + \frac{1}{2} \ln \frac{\lambda}{\rho c_p b^2} + \eta - i \frac{\pi}{4} \right] \quad (5)$$

où $\eta = \ln(2)$ est une constante dans le cas où l'épaisseur de l'élément chauffant est négligeable.

Cette formule analytique montre clairement que l'on peut obtenir la conductivité thermique λ du matériau étudié soit à partir de la pente de la partie réelle, $\text{Re}(\Delta\tilde{T})$, qui est la composante en phase avec le courant tracée en fonction de $\ln(2\omega)$, soit à partir de la partie imaginaire, qui est la composante déphasée de $\pi/2$ par rapport au courant. Dans la pratique, si l'équation (5) est utilisée pour extraire la conductivité thermique, seule la composante en phase sera prise en compte parce qu'elle permet d'obtenir une meilleure précision sur les résultats.

Intéressons-nous à présent au système composé d'une couche mince dont on veut extraire la conductivité thermique, déposée sur un substrat connu. Dans ce cas, l'amplitude thermique ΔT_0 au niveau de la bande chauffante sera composée de deux parties : la première,

ΔT_S , est due au substrat et la deuxième, ΔT_F , est due à la résistance thermique produite par la couche mesurée (figures 2.39a et 2.39b) : $\Delta T_0 = \Delta T_S + \Delta T_F$ (6)

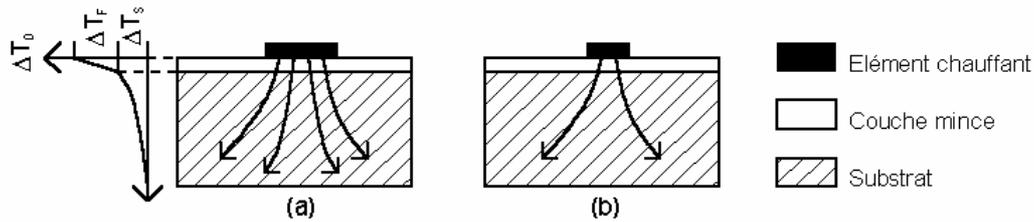


Fig 2.39 : Lignes de flux de chaleur et amplitude thermique due à la couche (ΔT_F) et au substrat (ΔT_S) sur une vue de coupe d'une couche mince déposée sur un substrat pour : a) un élément chauffant de grande largeur b) un élément chauffant de faible largeur

Si la bande chauffante est large comparée à l'épaisseur de la couche (figure 2.39a), la direction du flux de chaleur sera normale au plan de la couche. En supposant de plus que :

- la conductivité thermique de la couche est plus faible que celle du substrat
- les résistances thermiques de contact entre la bande chauffante et la couche et entre la couche et le substrat sont négligeables et que
- la capacité thermique de la couche mesurée n'affecte pas l'amplitude thermique due à la couche

alors cette dernière est indépendante de la fréquence et sera donnée par :

$$\Delta T_F = R_{th} \times P_1 = \frac{P_1 \cdot e}{2b \cdot \lambda_F} \quad (7)$$

où R_{th} est la résistance thermique du film, e son épaisseur et λ_F sa conductivité thermique dans la direction perpendiculaire à son plan. Il est clair, d'après l'équation (7), que la précision de cette mesure dépendra de la précision des mesures de l'épaisseur de la couche et de la largeur de la bande chauffante mais aussi de la qualité de l'étape de photolithographie nécessaire pour structurer l'élément chauffant. De plus, cette mesure sera d'autant plus précise que le contraste thermique, c'est-à-dire la différence de conductivité thermique entre la couche et le substrat, et l'épaisseur de la couche seront grandes.

En réduisant la largeur de l'élément chauffant (figure 2.39b), le flux de chaleur devient bidimensionnel et une partie de la chaleur produite par l'élément chauffant s'écoule dans le plan de la couche mesurée. Par conséquent, sélectionnant deux bandes métalliques de largeur différente, il est possible d'extraire en principe les conductivités thermiques dans le plan de la couche et dans la direction perpendiculaire. L'analyse des données dans ce cas est plus délicate et nécessite l'utilisation d'un programme de simulation numérique du transfert de la chaleur dans les échantillons, alors que nous nous sommes limités dans notre cas à la détermination de la conductivité thermique dans le sens perpendiculaire à la couche mince étudiée.

Une description plus complète de la méthode 3ω est donnée dans [86].

2) Protocole expérimental :

L'amplitude de la troisième harmonique de tension qu'il faut mesurer est mille fois plus petite que la composante fondamentale. De plus, si on utilise un générateur de tension pour

imposer le courant, la tension mesurée entre les plots centraux de l'échantillon sera à peu près la moitié de celle du générateur, car la résistance entre les prises de tension est la moitié de celle entre les amenées de courant.

En conséquence, $V_{3\omega}$ est environ 2000 fois plus petite que la tension appliquée par le générateur. Le générateur doit donc délivrer une onde sinusoïdale dont la troisième harmonique mesure moins de 0,1% de la composante fondamentale pour avoir une précision acceptable dans les résultats. C'est pourquoi un oscillateur d'onde sinusoïdale « ultra-pure », de basse fréquence (1 Hz à 110 kHz) avec une distorsion harmonique de 0,0005% a été sélectionné. Pour respecter les deux critères de Cahill suivants où b est la demi-largeur de la bande, $1/q$ la LPOT et e l'épaisseur totale du matériau [84] :

- $2b < \left| \frac{1}{q} \right|$ (8) pour avoir une réponse linéaire en fréquence

- $\left| \frac{1}{q} \right| < e$ (9) pour avoir une propagation de la chaleur dans un système semi-infini

il faudrait utiliser des fréquences comprises entre 75 et 52 000 Hz, si l'on utilise à partir des équations (4), (8) et (9) une conductivité thermique de $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, une chaleur spécifique volumique de $12\,000 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$, une épaisseur totale égale à celle du substrat soit $525 \mu\text{m}$, et une demi-largeur de bande de $10 \mu\text{m}$ pour la plus large. En fait, les mesures ont été effectuées entre 1 Hz et 1 000 Hz quel que soit le matériau testé.

Par ailleurs, pour avoir une tension $V_{3\omega}$ mesurable, on a intérêt à avoir une puissance de chauffe suffisante, entre 15 et 55 W/m, soit une amplitude de signal de quelques volts pour une intensité de courant variant entre 15 et 45 mA efficace selon la largeur de ligne. La prise de contact se faisant par des pointes posées sur les plots aux extrémités de la ligne, nous avons adopté des pointes CuBe qui sont bien adaptées aux forts courants.

Pour extraire la composante 3ω de la tension de l'échantillon, le circuit électronique de la figure 2.40 ci-dessous a été utilisé.

Le circuit est composé de 2 voies : une voie sur laquelle on mesure le signal de chauffe qui nous permet d'avoir la référence de phase du signal ω , et une voie sur laquelle on va extraire la composante 3ω . Tous les signaux subissent la même chaîne de traitement (succession d'amplificateurs) afin de ne pas introduire de déphasage entre les signaux analysés. L'électronique de traitement a été prévue avec une bande passante supérieure à 100 kHz ce qui est largement suffisant pour les applications actuelles. Nous avons minimisé le bruit de cette électronique afin de pouvoir extraire les signaux 3ω les plus faibles possibles : nous avons évalué le plus petit signal exploitable à environ $300 \mu\text{V}$ efficace.

La tension V qui se trouve aux bornes intérieures de la bande chauffante peut être exprimée comme la somme d'une composante fondamentale et d'une troisième harmonique, comme on l'a déjà expliqué. Par ailleurs, la tension sur la résistance de référence R_{ref} aura la pulsation ω du générateur.

Ainsi, pour éliminer la composante fondamentale, on va égaliser l'amplitude de V_{ω} sur l'échantillon et l'amplitude de V_{ω} extraite de la référence, et ensuite faire la soustraction des deux signaux. Cela peut être réalisé grâce aux amplificateurs **G1** et **G2** et aux atténuateurs **DAC2** et **DAC3**, tous à gain programmable.

Le signal qu'on obtient à la sortie de **G3**, après soustraction et amplification, est encore bruité et contient des parties ω et 2ω c'est pourquoi on effectue un traitement numérique pour extraire la composante 3ω .

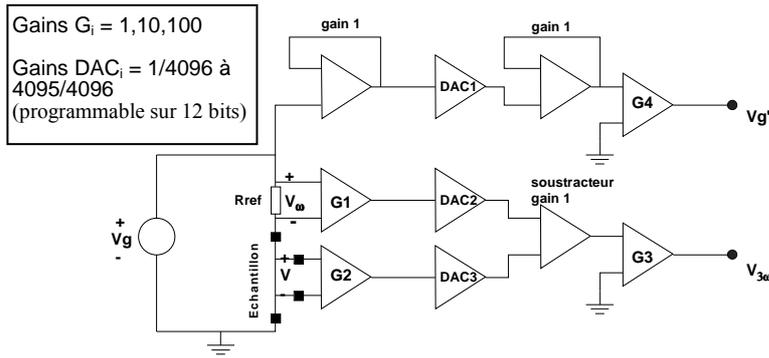


Fig 2.40 : Electronique de mise en forme des signaux

Le traitement et la mise en forme des données sont réalisés à l'aide du même logiciel LABVIEW, qui calcule la partie réelle $\Re(V_{3\omega}) = \frac{2}{NT} \int_0^{NT} v(t) \cos(3\omega t) dt$ (N : entier) du signal à la pulsation 3ω pour chaque fréquence de test $f = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi\omega}$ (T : période), trace la courbe $\Re(\Delta T_0(\omega)) = f(\ln(2\omega))$, comme indiqué en figure 2.41, et calcule finalement la conductivité thermique λ en utilisant l'équation (7)

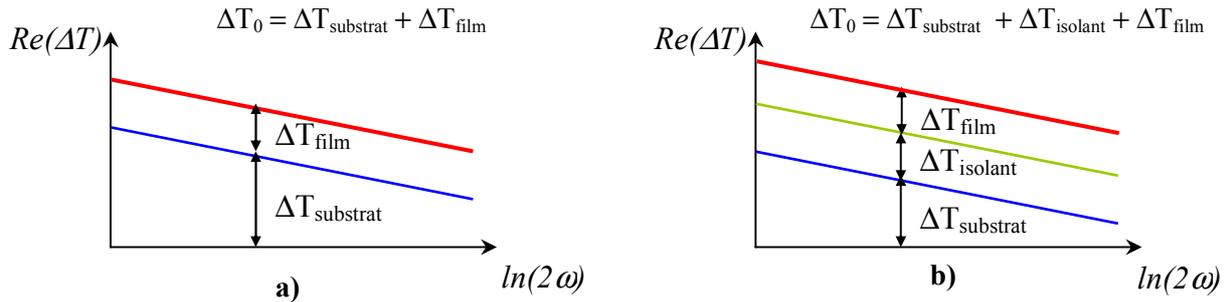


Fig 2.41 : représentation symbolique du traçage des courbes d'échauffement en fonction de la fréquence $f = \omega/2\pi$ du signal de courant, en séparant les contributions :
 a) du substrat et du film dans le cas où le matériau à caractériser est isolant électrique
 b) du substrat, de l'isolant ajouté entre le substrat et le matériau à caractériser, et de ce même matériau

Si le substrat a des propriétés bien connues comme par exemple le silicium, aucun échantillon de référence n'est nécessaire car la courbe bleue de la figure 2.41a est traçable directement en utilisant la formule (5) et les valeurs de paramètres suivants pour le silicium [87], [88].

- conductivité thermique : $\lambda = 150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- densité : $\rho = 2330 \text{ kg.cm}^{-3}$
- chaleur spécifique : $c_p = 711 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

La plupart du temps, on isole la bande chauffante supérieure de la couche dont on veut déterminer la conductivité thermique par un film de matériau isolant, de telle façon que le courant qui va provoquer l'échauffement du matériau à caractériser ne circule que dans la bande supérieure. Dans ce cas, et c'est ce que nous avons fait, il faut élaborer et tester un échantillon de référence composé du substrat en silicium et de l'isolant ajouté. Sur le même

principe (voir figure 2.41b), la conductivité thermique du matériau à tester est obtenue par différence de l'échauffement dû à l'échantillon principal Si + isolant + matériau et de l'échantillon de référence Si + isolant.

3) Descriptif des lots utilisés

Afin de déterminer les conductivités thermiques dans le plan de différents matériaux intervenant dans nos structures PC-RAM ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, TiN, SiO_2), plusieurs lots ont été réalisés, dont le récapitulatif apparaît dans le tableau 2.9. Le matériau Sb_2Te_3 a été caractérisé en tant que barrière thermique potentielle, entre le matériau à changement de phase et l'électrode en cuivre, sur un plan tout à fait prospectif pour éventuellement remplacer le TiN.

Nom du lot	Substrat	Matériau à caractériser	isolant	Bande chauffante
ZNS	Si (525 μm)	ZnS-SiO ₂ (1000 Å)		Ti (200 Å) + Au (1000 Å)
GSTISO1	Si (525 μm)	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphe (3000 Å)	ZnS-SiO ₂ (1000 Å)	Ti (200 Å) + Au (1000 Å)
GSTISO2	Si (525 μm)	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin (3000 Å)	ZnS-SiO ₂ (1000 Å)	Ti (200 Å) + Au (1000 Å)
SNGST	Si (525 μm)	Sn : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphe (3000 Å)	ZnS-SiO ₂ (1000 Å)	Ti (200 Å) + Au (1000 Å)
SIO2	Si (525 μm)	SiO_2 PECVD (1000 Å)		Ti (200 Å) + Au (1000 Å)
TINISO	Si (525 μm)	TiN (3000 Å)	SiO_2 PECVD (1000 Å)	Ti (200 Å) + Au (1000 Å)
SB2TE3	Si (525 μm)	Sb_2Te_3 (3000 Å)	ZnS-SiO ₂ (1000 Å)	Ti (200 Å) + Au (1000 Å)

Tableau 2.9 : récapitulatif des lots fabriqués pour détermination par méthode 3 ω de la conductivité thermique de quelques matériaux intervenant dans les mémoires PC-RAM

Les dépôts de ZnS-SiO₂, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Sn : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Bi_2Te_3 et Sb_2Te_3 ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron face à face avec un substrat refroidi, ceux de SiO_2 amorphe par PECVD à 220°C, ceux de TiN par PVD réactif (cible de Ti et plasma d'azote). L'électrode supérieure (bande chauffante) a été réalisée par dépôt PCD puis lithographie UV projection, et enfin gravure par usinage ionique (IBE) : la largeur pouvait être de 20, 10, 5, 2, ou 1,5 μm sur le masque, et la distance entre les plots de prises de potentiel de 1 000 ou 2 000 μm . Tous les plots de contact étaient carrés de côté 1 000 μm .

Nous voyons dans le tableau 2.9, comme il en a d'ailleurs été question plus haut, que le lot ZNS va servir à mesurer la conductivité thermique perpendiculaire du ZnS-SiO₂, isolant des lots GSTISO1, GSTISO2 et SNGST utilisés pour mesurer respectivement la conductivité thermique perpendiculaire du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphe, du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin, et du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dopé Sn. Le lot ZNS est donc une référence pour l'analyse des lots GSTISO1, GSTISO2 et SNGST. De même, la conductivité thermique du TiN est obtenue par soustraction de l'échauffement mesuré sur le lot SIO2 (référence) avec l'échauffement mesuré sur le lot TINISO. Le lot de référence pour les mesures sur le lot SB2TE3 est ZNS, c'est à dire que l'isolant utilisé entre la couche de Sb_2Te_3 et les lignes chauffantes en Ti-Au est le ZnS-SiO₂.

4) Résultats expérimentaux

Le tableau 2.10 récapitule les valeurs mesurées de conductivités thermiques perpendiculaires pour les différents matériaux étudiés (principaux ou références) [89]

Matériau	Largeur de ligne supérieure (µm)	Distance entre plots de prise de potentiel (mm)	TCR (%)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Conductivité thermique moyenne (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
ZNS-SiO ₂	20,00	2	0,140	0,49	0,48
	5,94	1	0,149	0,46	
	3,24	1	0,148	0,48	
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ amorphe	20,00	2	0,147	0,24	0,24
	5,94	1	0,151	0,24	
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ cristal	20,00	2	0,141	0,26	0,28
	5,94	1	0,132	0,29	
Sn : Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	20,46	2	0,159	0,32	0,37
	20,46	2	0,159	0,28	
	20,46	2	0,159	0,33	
	10,23	2	0,134	0,26	
	10,23	2	0,134	0,45	
	10,23	2	0,134	0,37	
	5,00	2		0,36	
	5,00	2		0,46	
5,00	2		0,47		
SiO ₂	20,00	2	0,167	1,40	1,32
	4,80	1	0,160	1,30	
	1,30	1	0,157	1,25	
TiN	10,00	2	0,149	10	12
	9,50	2	0,146	11	
	2,17	2	0,150	15	
Sb ₂ Te ₃	20,46	2	0,149	0,75	0,78
	20,46	2	0,149	0,77	
	10,23	2	0,146	0,81	
	10,23	2	0,146	0,80	
	5,00	2	0,146	0,79	
	5,00	2	0,146	0,77	

Tableau 2.10 : valeurs mesurées de la conductivité thermique perpendiculaire des différents matériaux testés.

5) Interprétation des résultats :

La conductivité thermique moyenne de l'isolant ZnS-SiO₂ a été mesurée à 0,48 W.m⁻¹.K⁻¹. Nous pouvons constater que ce résultat est en bon accord avec celui de Kim [90] qui trouve une valeur approximative de 0,6 W.m⁻¹.K⁻¹.

La conductivité thermique moyenne de l'isolant SiO₂ amorphe obtenu par PECVD a été mesurée à 1,32 W.m⁻¹.K⁻¹, ce qui est en bon accord avec les valeurs de 1,4 W.m⁻¹.K⁻¹ [87] [91] et de 1,23 W.m⁻¹.K⁻¹ [92] rapportées pour le SiO₂ thermique massif, mais bien plus élevé que celle de 0,9 W.m⁻¹.K⁻¹ reportée pour le SiO₂ déposé par PECVD [85] , [93]. Notons d'ailleurs que ces deux dernières références montrent une augmentation de la conductivité thermique du SiO₂ PECVD lorsque son épaisseur augmente pour atteindre finalement la valeur de 1,1

$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à l'état massif. Par ailleurs, la conductivité thermique de SiO_2 déposée en HDP (high density plasma) a été mesurée à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [94].

La valeur de conductivité thermique du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphe de $0,24 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ que nous avons déterminée est proche de celle de $0,22 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ déterminée par Kim [90] même si nous n'avons pas tenu compte, comme lui l'a fait, de la résistance de contact à l'interface $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 / \text{ZnS-SiO}_2$.

Notre valeur de $0,28 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin est environ 2 fois plus faible que la conductivité thermique de réseau du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin massif ($0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) indiquée par Konstantinov [95] ou que la conductivité thermique totale du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin en couche mince déterminée par Kim [90] ($0,55 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ceci s'explique par le fait que notre traitement de cristallisation du matériau à changement de phase a consisté en un recuit de 30 minutes à 180°C alors que celui de Kim a consisté en un recuit de 1 minute à 250°C . Or, nous avons montré au chapitre 1 qu'un recuit à 180°C donne la phase cristalline cfc, alors qu'un recuit à 250°C donne la coexistence des phases cristallines cfc et hc. Nous rappelons également que cette augmentation de température de recuit induit une augmentation de la taille de grains. Chacun de ces deux effets induit une augmentation de la conductivité électrique du matériau cristallin.

La formule générale qui permet de calculer la contribution électronique λ_e à la conductivité thermique totale λ est la formule de Wiedemann-Franz [96], [97] : $\lambda_e = L \sigma T$ où σ est la conductivité électrique du matériau, $L = \left(\frac{k}{e}\right)^2 L$ le nombre de Lorentz (constante), k la constante de Boltzmann, e la charge élémentaire de l'électron et L le facteur de Lorentz. D'après cette loi de Wiedemann-Franz, on voit qu'en augmentant la conductivité électrique, on augmente également la conductivité thermique électronique. Il est donc normal de mesurer une conductivité thermique totale plus faible dans le cas de notre matériau cfc que dans le cas du matériau hc caractérisé par Kim.

Il peut sembler étonnant d'avoir aussi peu de différence entre les valeurs de conductivités thermiques perpendiculaires déterminées pour le matériau à changement de phase amorphe et cristallin cfc, puisque le contraste de conductivité électrique entre ces deux états est de l'ordre de 2 à 3 ordres de grandeur. Pourtant, Meinders [98], qui a mesuré la conductivité thermique du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ par une méthode de microscopie thermique (STM), trouve des valeurs plus importantes que les nôtres à la fois pour la phase amorphe ($0,45 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et pour la phase cristalline ($0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), mais avec un faible contraste entre les deux valeurs également.

Le chalcogénure dopé Sn présente une conductivité thermique plus élevée que le chalcogénure standard. Ceci s'explique une fois encore par une conductivité électrique plus importante en utilisant la loi de Wiedemann-Franz.

Les mesures sur TiN ont conduit à trouver les valeurs de 10, 11 et $15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sur des échantillons avec largeur de bande chauffante supérieure de 10, 9,5 et $2,17 \mu\text{m}$ respectivement. Comme on peut le voir, ces valeurs sont d'une part très dispersées, car le TiN, qui a un comportement semi-métallique, a une conductivité électrique, donc une conductivité thermique, bien plus grandes que les autres matériaux testés. Cet état de fait conduit à observer des échauffements dus au TiN dans l'empilement technologique qui sont beaucoup plus faibles que pour les autres matériaux, d'où l'incertitude plus grande. En fait, la méthode 3ω n'est déjà plus très adaptée pour les matériaux présentant des conductivités thermiques si élevées. D'autre part, les valeurs de conductivités thermiques trouvées pour notre TiN sont

très faibles par rapport aux valeurs déterminées sur du TiN massif [99]. De plus, l'application de la loi de Wiedemann-Franz avec une résistivité de $9 \mu\Omega.m$ donne une conductivité thermique électronique de $0,8 W.m^{-1}.K^{-1}$ pour le TiN que nous avons testé, ce qui implique que le transport thermique est essentiellement dominé par la composante de réseau, c'est à dire par les phonons. Cette résistivité de $9 \mu\Omega.m$ mesurée sur notre matériau déposé par PVD en atmosphère nitrurée est d'ailleurs grande par rapport aux valeurs proches de $1 \mu\Omega.m$ trouvées dans la littérature [100], ce qui nous a conduit à caractériser notre couche mince par spectrométrie RBS ; cette analyse a effectivement montré une forte oxydation de notre couche de TiN qui a en fait une composition proche de $TiNO_{0,5}$ (voir figure 2.42), ce qui pourrait très bien induire une transition du matériau d'un état métallique à un état semi-conducteur [101]

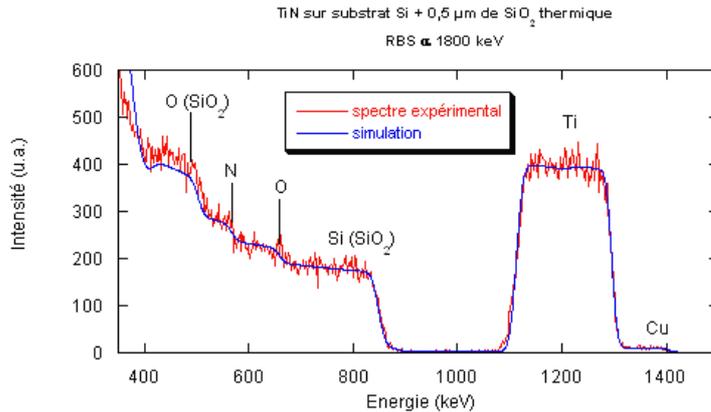


Fig 2.42 : spectre expérimental et simulation de spectre pour l'analyse à 1800 keV d'une couche mince de 1000 Å de TiN déposée par PVD réactif sur un substrat Si (525 μm) + SiO₂ thermique (0,5 μm)

Conclusion du chapitre : Dans ce chapitre, nous avons montré que la différence de conductivité thermique entre la phase amorphe ($0,24 W.m^{-1}.K^{-1}$) et la phase cristalline ($0,28 W.m^{-1}.K^{-1}$) est négligeable comparée à la différence entre les conductivités électriques à faible champ (de l'ordre de 100 à 1000). La phase cristalline est semi-métallique, caractérisée par un régime ohmique uniquement ; la phase amorphe est semi-conductrice caractérisée, pour des champs électriques croissants, par un régime ohmique, puis un régime exponentiel, puis un régime hyperexponentiel. Les régimes exponentiels et hyperexponentiels, proviennent dans la phase amorphe du remplissage des pièges à porteurs que sont les VAP (singularités de coordinance du Te), et peuvent être expliqués par un phénomène d'ionisation par impact. Ce régime hyperexponentiel, qui est relativement bien pris en compte dans le modèle d'Adler, traduit la croissance de plus en plus rapide d'un filament conducteur dans la matrice amorphe, à l'origine de la transition OFF → ON étudiée au chapitre 3 suivant.

CHAPITRE 3

Etude de la transition OFF → ON

I. Etude théorique de la transition OFF → ON.....	79
1) Les semi-conducteurs amorphes présentant un basculement.....	79
2) Les deux types de basculement.....	79
3) La transition électronique.....	82
a) Mise en évidence.....	82
b) La tension de seuil.....	82
c) L'origine du basculement.....	84
d) Le filament conducteur.....	85
4) La transition thermique.....	87
II. Etude expérimentale de la transition OFF → ON.....	88
1) Introduction.....	88
2) Résultats expérimentaux.....	88
a) Méthode.....	88
b) Influence du diamètre.....	89
c) Influence de l'épaisseur.....	90
d) Influence de la température.....	92
e) Etude de l'amorphe conducteur.....	98
III. Discussion.....	100
1) A propos de l'hypothèse d'un filament conducteur.....	101
2) A propos de l'origine de la transition électronique.....	102

CHAPITRE 3

Etude de la transition OFF → ON

Introduction : Le chapitre 3 de ce mémoire traite de la transition OFF → ON. Nous étudierons d'abord d'un point de vue théorique et bibliographique cette transition de l'amorphe résistif vers le cristal conducteur, qui se passe, pour les matériaux à changement de phase, en deux temps. Puis nous montrerons les différents résultats expérimentaux obtenus sur deux matériaux à changements de phase ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ standard et dopé Sn), en étudiant principalement l'influence de trois paramètres : le diamètre du point mémoire, l'épaisseur du matériau à changement de phase, et la température. Enfin, nous discuterons de ces résultats expérimentaux pour les comparer aux modèles de l'étude théorique préalable, afin d'essayer de répondre aux deux questions qui vont se poser à nous : cette transition est-elle localisée ou volumique ? et son amorçage est-il de nature électrique ou bien thermique ?

I. Etude théorique de la transition OFF → ON

Le but de ce paragraphe est de présenter brièvement les éléments intéressants qui apparaissent dans la littérature à propos de la transition OFF → ON (cristallisation). Nous montrerons notamment les deux types de basculements qui peuvent intervenir dans un semi-conducteur amorphe, et les deux types de matériaux correspondants. Nous montrerons comment cette transition peut être caractérisée et comment certains auteurs l'ont analysée.

1) Les semi-conducteurs amorphes présentant un basculement

Parmi les semi-conducteurs amorphes, certains présentent un basculement d'un état faiblement conducteur OFF vers un état conducteur ON, pour une valeur critique E_{th} importante du champ électrique auquel ils sont soumis, de l'ordre de 10^5V/cm . Les principaux matériaux qui ont cette caractéristique sont :

- certains oxydes amorphes [102], comme ceux de silicium [103], ou bien de métaux de transition [104], comme le nickel [105], le tantale [106], et le niobium [107]
- les verres à base de bore [102]
- les tellurures et arséniures contenant d'autres éléments des groupes III, IV, et VI [102], [108]. Ce sont des semi-conducteurs intrinsèques avec un gap optique $E_g = 0,6$ à $1,4$ eV et une énergie d'activation de conduction électrique de $E_a = 0,7$ à $1,6$ eV selon la composition. Des mesures sous effet de champ ont montré l'existence de pièges à porteurs et de centres de recombinaison avec une concentration supérieure à 10^{19}cm^{-3} .

2) Les deux types de basculement

Les deux types de basculement qui peuvent se présenter sont [74] :

- le basculement de l'amorphe résistif vers un amorphe conducteur (basculement de nature électronique)
- le basculement de l'amorphe conducteur vers le cristal (basculement de nature thermique car la cristallisation se produit par effet Joule dans l'amorphe conducteur)

Ces comportements peuvent être exploités dans deux types de dispositifs :

- le dispositif de type *threshold* : il s'agit simplement de la transition amorphe résistif → amorphe conducteur vue précédemment

- le dispositif de type *memory* : il s'agit d'un double basculement : transition amorphe résistif → amorphe conducteur suivie de la transition amorphe conducteur → cristal.

La deuxième partie du double basculement *memory* fait donc intervenir une transformation de phase, valable pour une partie seulement des matériaux qui présentent un basculement et qui sont cités plus haut, alors que le basculement *threshold* consiste en une transition électronique au sein de la matrice amorphe résistive, valable pour tous les semiconducteurs présentant un basculement. Il est donc clair que le temps de basculement dans un dispositif de type *memory* est plus long que celui observé dans un dispositif de type *threshold* [109], qui peut être aussi court que 150 ps [110].

De plus, il est à noter qu'un dispositif de type *memory* conduit toujours à une cristallisation, au moins partielle, du matériau, mais que cette cristallisation peut être obtenue de deux façons différentes : amorphe conducteur → cristal ou bien amorphe conducteur → liquide → cristal.

Parmi les chalcogénures, on observe des comportements à la fois de type *threshold* et de type *memory*, selon la composition et la stœchiométrie, ce qui a conduit à distinguer deux types de matériaux.

Le premier type (type A) fait intervenir des matériaux qui cristallisent difficilement, dont les atomes ont une interconnectivité et un encombrement stérique importants : le réarrangement atomique est alors difficile ; la stabilité thermique est grande donc l'énergie de cristallisation élevée. Ces matériaux de type A ne présentent qu'un basculement *threshold* à l'origine de l'état amorphe conducteur. Parmi les matériaux de type A, on trouve les systèmes Ge-Te, Si-Te, As-Te, Al-Te, Ge-As-Te sur de larges compositions.

De même, le second type (type B) fait intervenir des matériaux où le réarrangement atomique est facile [43, 111, 112], conduisant au cristal. Parmi les matériaux de type B, on trouve par exemple le système Si-Te-As-Ge sur des compositions très précises.

Au niveau atomistique, les matériaux de type B se caractérisent par une concentration en éléments IV (Ge) et V (Sb) est généralement plus faible que A. Le fait qu'il y ait dans les matériaux B moins de liaisons covalentes fortes le long du chemin de réticulation des atomes de chalcogène et plus d'interactions LP conduit à une moins bonne stabilité de l'état amorphe et à une cristallisation beaucoup plus facile [39].

Certains matériaux peuvent présenter, selon leur composition, à la fois des basculements *threshold* et *memory*, comme Al-As-Te ou Ge-Te-Se.

Si l'on souhaite particulièrement avoir un dispositif de type A ou bien un dispositif de type B, on peut prendre en compte les éléments de choix suivants :

- pour un type A : utiliser, dans le cas d'un chalcogénure, l'élément Te qui a un rayon atomique relativement important (1,37 Å), donc qui présente une mobilité atomique réduite et une faible aptitude à la cristallisation. On peut aussi, comme on l'a déjà dit, jouer sur l'interconnectivité des atomes de façon à augmenter l'encombrement stérique. Par exemple, on pourra, dans un système Ge-Te-X où X est un élément d'addition à coordinance 3 (As ou P), maximiser les liaisons hétéropolaires Ge-Te et minimiser les liaisons homopolaires Te-Te, en ayant au moins 20at% de l'élément de coordinance 4 (Ge), au moins 16at% de l'élément de coordinance 3 (As ou P), et le complément en Te [113]. On sait aussi que certains éléments,

comme As, favorisent, à concentration suffisante, les configurations A pour des semi-conducteurs des systèmes Al-As-Te ou Ge-Si-As-Te par exemple [114, 115]. On peut encore baser le choix sur des considérations d'ordre thermique ; en effet, si l'on veut un basculement de type A, il faut que le matériau considéré offre une grande stabilité thermique, caractérisé par la différence $T_c - T_g$ entre la température de cristallisation et la température de transition vitreuse [116].

- pour un type B : utiliser, dans le cas d'un chalcogénure, l'élément Se qui a un rayon atomique relativement faible (1,17 Å), donc qui présente une bonne mobilité atomique et une bonne aptitude à la cristallisation [113]. On pourra aussi choisir un matériau présentant une faible stabilité thermique $T_c - T_g$ [116]. Il a été aussi montré [117] que le dopage de certains matériaux comme Ge-Te par des éléments d'addition tels que Cu ou Ag permet de favoriser la cristallisation donc favorise le basculement de type B.

Les caractéristiques électriques $I(V)$ pour les deux classes de matériaux montrent les points communs suivants (figure 3.1) :

- un état OFF résistif
- une *tension seuil* ou *tension de basculement*, habituellement notée V_{th} (*Threshold Voltage* en Anglais) à partir de laquelle le basculement se produit
- un état ON conducteur, composé de l'amorphe conducteur pour les matériaux A, et du cristal pour les matériaux B

Les différences sont :

- pour les matériaux de type A : une branche OFF stable et une branche ON qui est non stable car lorsque le courant revient à une valeur inférieure à la valeur critique I_{MH} , le matériau retourne à son état OFF. Cette classe de matériau a donc été envisagée dans le passé pour réaliser des mémoires volatiles, à cause de ce basculement « fugitif ».
- pour les matériaux de type B : deux branches OFF et ON stables (c'est ce qu'on appelle la bi-stabilité des matériaux de type B). En effet, le matériau, une fois cristallisé, reste cristallin même après coupure de la tension ou du courant. Cette classe de matériau connaît donc actuellement un regain d'intérêt, en vue d'une application aux mémoires non volatiles telles que les PC-RAM.

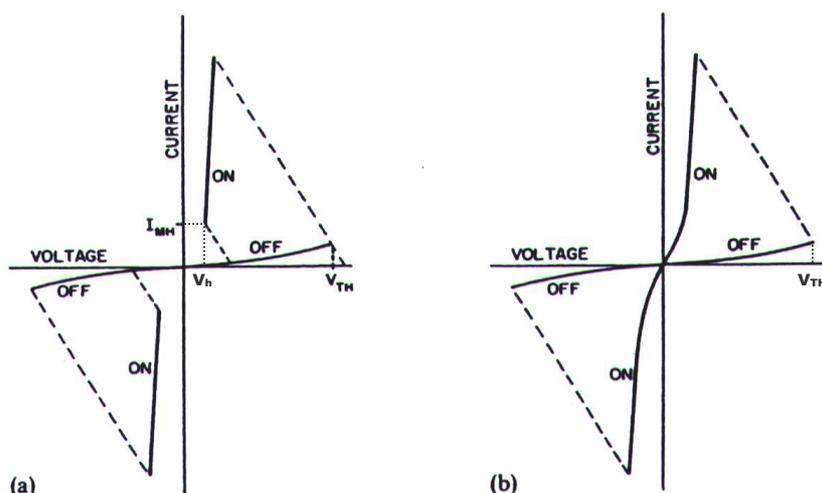


fig 3.1 : caractéristique électrique $I(V)$
 (a) d'un matériau de type A (threshold) et (b) d'un matériau de type B (memory)
 (d'après [109])

3) La transition électronique

a) Mise en évidence

Quand on décrit la caractéristique $I(V)$ du matériau amorphe en augmentant progressivement le courant (voir figure 3.2), on a établi au chapitre 2 que les régimes de conduction impliqués étaient d'abord le régime ohmique, puis, aux champs électriques plus intenses, un régime exponentiel de type ionisation par impact. Sur cette dernière partie (point A à point B), les pièges à porteurs, que constituent les VAP C_3^+ et C_1^- qui proviennent des défauts de coordinance des atomes de tellure, jouent un rôle déterminant car ils imposent une recombinaison des porteurs. Aux basses tensions, la génération par impact est négligeable et on reste proche de l'équilibre thermique : la génération et la recombinaison via les pièges se compensent. Quand la tension augmente, la génération par impact intervient : le taux de génération augmente et les pièges se remplissent progressivement. A mesure que les pièges se remplissent, le courant de recombinaison diminue, d'où une augmentation de plus en plus rapide du courant [32], [42].

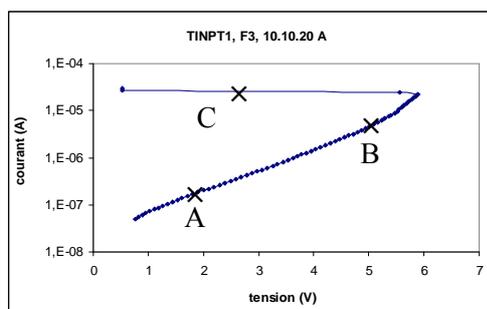


Fig 3.2 : représentation de la caractéristique $I(V)$ du $Ge_2Sb_2Te_3$ obtenue en contrôlant le courant depuis l'état OFF jusqu'au basculement

Lorsque le champ électrique atteint la valeur critique E_{th} reliée à la tension critique V_{th} , les pièges à porteurs (VAP) sont complètement remplis et l'ionisation devient prédominante par rapport à la recombinaison des porteurs. La seule façon pour le système de revenir à un état quasi-stationnaire est donc de diminuer le taux de génération en diminuant la tension [32] : un courant légèrement plus grand peut alors passer avec une tension bien plus faible, car le champ électrique correspondant est la force motrice de l'ionisation : c'est le basculement que l'on observe, qui permet de passer au point C de la figure 3.2.

Ce basculement, qui, rappelons-le, est la transition amorphe résistif → amorphe conducteur, présente donc une résistance négative sur la caractéristique $I(V)$ [118] par l'intermédiaire de la droite allant de l'état OFF à l'état ON et appelée *load line*. La caractéristique $I(V)$ présente donc une forme en S à cause de cette résistance négative, d'où son appellation SNDC (S-shaped Negative Differential Conductance).

Une fois le basculement passé, l'ionisation par impact, qui génère des trous secondaires, a toujours lieu, mais avec un taux beaucoup plus faible. La conduction devient de type n alors qu'à l'état OFF, elle était de type p [32].

b) La tension de seuil

Nous avons vu que le basculement OFF → ON se produit, pour les matériaux de type A comme pour les matériaux de type B, pour une valeur critique E_{th} du champ électrique donc une valeur critique V_{th} de la tension.

Il est donc important d'étudier ce paramètre qui détermine de façon prédominante le fonctionnement d'un dispositif de type A ou de type B. Notamment, de nombreux auteurs ont étudié l'influence de l'épaisseur et de la température sur cette tension seuil sur l'un ou l'autre des types de matériaux cités.

Ainsi, il découle de ces études que la tension seuil augmente toujours lorsque l'épaisseur du matériau augmente, et cette relation est souvent linéaire. De la dérivée de la courbe $V_{th} = f(e)$, on tire la valeur du champ électrique critique, voisin de $E_{th} = 10^5$ V/cm [43], qui est donc souvent indépendant de e . Le fait que le prolongement de la droite donne $V_{th} \neq 0$ pour $e = 0$ montre que le champ électrique n'est pas uniforme dans le matériau : il est en fait plus intense près des électrodes.

Il faut également noter qu'au delà d'une épaisseur critique de 10 μm , la dépendance linéaire de V_{th} en e (c'est à dire la constance de E_{th}) n'est plus vraie (figure 3.3), puisque V_{th} diminue alors lorsque e augmente (donc E_{th} diminue quand e augmente), comme cela a été montré par Kolomeits [119]. Sur la gamme des épaisseurs utilisées dans le domaine des mémoires PC-RAM (500 à 4000 Å), on considère donc la plupart du temps que le basculement OFF → ON est provoqué par un champ électrique seuil E_{th} .

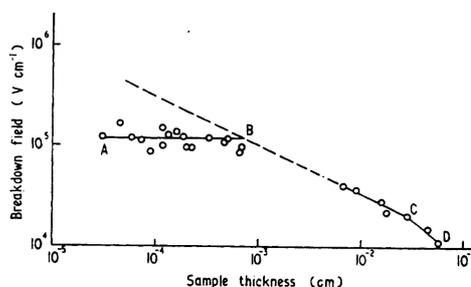


Fig 3.3 : détermination du champ électrique de basculement E_{th} en fonction de l'épaisseur du semi-conducteur amorphe, sur une large gamme d'épaisseurs (de 200 nm à 500 μm), et dans le cas d'un système Si-Ge-Te-As amorphe. D'après [119]

D'autre part, il est souvent admis que la tension seuil diminue exponentiellement lorsque la température augmente, et que la variation de V_{th} avec T s'écrit sous la forme d'une loi de type Arrhenius : $V_{th} = V_{th0} \exp\left(\frac{\varepsilon}{k T}\right)$ dans laquelle nous savons que V_{th0} dépend de l'épaisseur et de la composition, et que ε dépend uniquement de la composition [120, 121]

Le tableau 3.1 donne la valeur de ε calculée pour différents matériaux :

matériau	valeur de ε (eV)	référence
GeSe ₇ Tl ₂	0,15	[74]
Ga ₂ Te ₃	0,28	[120]
Sb ₂ Te ₃	0,32	[121]
Ge ₂₀ Se ₅ Te ₇₅	0,20	[75]
Ge ₂₀ Se ₁₀ Te ₇₀	0,18	
Ge ₂₀ Se ₁₅ Te ₆₅	0,18	
Ge ₂₀ Se ₂₀ Te ₆₀	0,24	
Ge ₂₀ Se ₂₅ Te ₅₅	0,22	
Ge ₄₆ S ₅₄	0,43	
Ge ₂₄ S ₇₆	0,22	[122]
Ge _{20,7} Bi _{6,8} S _{72,5}	0,19	[122]
GeSb ₂ Se ₇	0,41	[122]

Tableau 3.1 : détermination du terme ε de la loi de variation de la tension de seuil en fonction de l'épaisseur.

D'après [112], la tension de seuil peut être corrélée à la résistivité électrique et à la température de cristallisation pour les matériaux de type B. Ainsi, dans un système AlAsTe, quand la teneur en Al augmente, la résistivité, la température de cristallisation et la tension de seuil augmentent ; en effet, la fraction f_6 d'atomes d'aluminium de coordinance 6 augmente alors que la fraction f_4 des atomes d'aluminium de coordinance 4 diminue, ce qui augmente l'encombrement stérique, donc défavorise le réarrangement atomique nécessaire à la cristallisation.

c) L'origine du basculement

Depuis les premières études menées sur les semi-conducteurs amorphes présentant un basculement, les chercheurs se sont toujours beaucoup affrontés pour répondre à la question : le basculement amorphe résistif → amorphe conducteur, qui est de nature électronique, a-t-il un amorçage d'origine électronique ou bien d'origine thermique ? Certains auteurs donnent des éléments de réponse à cette question.

Par exemple, Prakash et al. [118] indiquent que le mécanisme responsable du basculement est :

- d'origine électronique si V_{th} est proportionnel à e
- d'origine thermique si V_{th} est proportionnel à \sqrt{e}
- due à l'injection de porteurs si V_{th} est proportionnel à e^2

et concluent que, dans un système Ge-As-Te, V_{th} ne suit aucune de ces dépendances donc que le mécanisme est sans doute à la fois électronique et thermique.

Murugavel et Asokan [111] indiquent que le basculement est d'origine :

- électrique si V_{th} est proportionnel à e^2
- thermique si V_{th} est proportionnel à e (dans le cas d'une couche épaisse) ou à \sqrt{e} (dans le cas d'une couche mince)

Jones et Collins [123] indiquent que le mécanisme responsable du basculement est d'origine :

- électronique (injection de charges) si V_{th} est proportionnel à e^2
- thermique si V_{th} est proportionnel à \sqrt{e}
- mixte (électrothermique) si V_{th} est proportionnel à e

et concluent donc que c'est le modèle mixte qui est le plus vraisemblable sur un système à base de Se.

Shimakawa et al. [75] pensent que l'origine du basculement est thermique, vu qu'au cours de la transition, la puissance dissipée s'écrit :

$$P = \frac{V_{th}^2}{\rho} = \frac{V_{th0}^2 \exp\left(\frac{2\varepsilon}{kT}\right)}{\rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)} = \frac{V_{th0}^2}{\rho_0} \exp\left(\frac{2\varepsilon - E_a}{kT}\right)$$

donc que cette puissance est indépendante de T si $\frac{E_a}{\varepsilon} \approx 2$, ce qui est vrai la plupart du temps, en tout cas sur les systèmes Ge-Se-Te [75] et Ge₄₆S₅₄ [53].

En fait, certains auteurs [109] ont montré qu'en traçant des caractéristiques I(V) sur des chalcogénures de type Te-As-Ge-Si ou Te-Ge-Sb-S, on peut, en soumettant l'amorphe à l'obscurité puis à une impulsion lumineuse, changer l'intensité du courant d'un facteur 10, donc changer également la puissance dissipée, alors que la tension de basculement reste quant à elle inchangée. Ceci signifie que pour un effet Joule donc un caractère thermique différent, on observe le même basculement. En conséquence, il semblerait que le basculement ait une origine bien plus électronique que thermique.

De même, Henisch et al. [124] ont volontairement utilisé des électrodes supérieure et inférieure de nature différente (n:Ge et p:Ge) de façon à obtenir les mêmes propriétés thermiques mais des propriétés électroniques différentes, et se sont rendus compte que les caractéristiques I(V) du matériau pour une injection dans un sens ou dans l'autre ne se superposaient pas, ce qui, là encore, confirmerait la nature électronique du basculement, en tout cas de son amorçage.

Adler, Henish et Mott [77] pensent eux aussi que le basculement a une origine électronique et que la thermique n'interviendrait que pour des couches épaisses de matériau (supérieures à 10 μm), car un modèle thermique supposerait des températures au centre du filament conducteur de l'ordre de plusieurs centaines de degrés Celsius, ce qui supposerait une instabilité énorme du basculement vu les faibles valeurs de la température de transition vitreuse des matériaux considéré (de 150°C à 350°C), et qui n'est pas vrai car l'élévation de température au centre du filament conducteur est, si l'on néglige les pertes thermiques latérales : $\Delta T = \frac{J^2 \rho_{ON} e^2}{8 \lambda_{ON}} \cong 60^\circ\text{C}$ avec $J=I/S$, et λ_{ON} la conductivité thermique du matériau.

Une telle instabilité thermique n'est pas possible puisqu'une cyclabilité de l'ordre de 10¹⁴ a déjà été démontrée sur de tels matériaux. De plus, on sait qu'on peut, sur des matériaux comme p.Te₄₀As₃₅Ge₆Si₁₈ par exemple, basculer de l'état OFF vers l'état ON avec des impulsions de 1 ns, suffisamment courtes pour être en condition quasi-isotherme, ce qui montre la nature électronique du basculement.

d) Le filament conducteur

Lorsque le semi-conducteur amorphe est soumis à un champ électrique suffisamment élevé, il bascule de l'état amorphe résistif (OFF) à l'état amorphe conducteur (ON). Cette transition, qui peut avoir une *origine* thermique ou purement électronique selon ce qui en a été dit au paragraphe précédent, est en tout cas de *nature* électronique car elle se produit grâce au remplissage de plus en plus rapide des pièges à porteurs, les VAP, qui sont constitués, comme on l'a vu au chapitre 2, des défauts de coordinance le long des chaînes de Te.

Au niveau cristallographique, le système Ge₁₅Te₈₁X₄ a permis de montrer que la zone cristalline qui découle de l'amorphe conducteur est constituée d'une région centrale composée de gros cristallites riches en Te correspondant aux régions les plus chaudes lors de l'impulsion de cristallisation, et de dendrites périphériques riches en Te également mais avec des espaces interdendritiques riches en Ge, correspondant aux régions plus froides [125]. Ce sont donc les

atomes de chalcogènes (Te) qui jouent un rôle prédominant dans cette transition amorphe résistif → amorphe conducteur, de par leurs singularités structurale et électronique.

La transition amorphe résistif → amorphe conducteur peut a priori se produire de deux façons différentes : en volume, ou par le biais de la formation d'un filament amorphe conducteur au sein de la matrice amorphe résistive.

On entend par *filament* une distribution radiale non uniforme du courant dans un matériau uniforme, sous un champ électrique uniforme. La densité de courant au centre du filament peut donc être de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle qui correspond au reste du matériau [126].

On peut alors faire l'hypothèse qu'un tel filament est en cours de formation dans la partie OFF de la caractéristique I(V) et grandit au fur et à mesure qu'on augmente la tension, grâce au remplissage progressif des pièges à porteurs de l'état amorphe résistif. Quand la tension vaut la valeur critique de la tension seuil, ce filament conducteur deviendrait débouchant, c'est à dire qu'il relierait à travers le volume du matériau les deux électrodes entre elles [127, 128]. Les filaments conducteurs sont effectivement généralement évoqués pour expliquer la partie à résistance négative de la caractéristique électrique I(V) en forme de S tracée à partir de certains semiconducteurs amorphes.

Il faut noter qu'on distingue deux types possibles de filaments conducteurs [126] :

- ceux qui proviennent d'une double injection telle que la durée de vie des porteurs injectés à une électrode est largement différente de celle des porteurs de signe opposé injectés à l'autre électrode. Les basculements électroniques apparaissent alors pour des champs électriques faibles et des puissances faibles, donc ne conduisent pas à des échauffements importants [129]. Ce cas correspond à une origine purement électronique du basculement amorphe résistif → amorphe conducteur, donc à une loi de variation de la tension seuil en fonction de l'épaisseur du type $V_{th} \propto e^2$

- ceux qui proviennent d'une avalanche de porteurs chauds. Les basculements électroniques correspondant apparaissent alors pour des champs électriques importants et des puissances importantes, ce qui fait qu'ils conduisent à des échauffements importants du matériau considéré [130]. Ce cas correspond à une origine thermique du basculement amorphe résistif → amorphe conducteur et à une loi de variation de la tension seuil en fonction de l'épaisseur du type $V_{th} \propto \sqrt{e}$

Il est probable que la réalité, plus complexe que ces deux cas simples, mette en jeu différents mécanismes superposés.

Lorsque les matériaux étudiés sont de type B c'est à dire que la basculement conduit forcément à une cristallisation, on peut observer expérimentalement les zones cristallines provenant de tels filaments amorphes conducteurs, au sein d'une matrice amorphe résistive. Leur présence peut être attribuée à une séparation de phases [131], comme c'est le cas dans le système $Tl_2SeAs_2Te_3$ [132].

Petersen et Adler [127] ont montré qu'en mettant un film de $2\mu m$ d'épaisseur d'un chalcogénure amorphe ($Te_{39}As_{36}Si_{17}Ge_7P_1$), on obtenait, pour $I = 7\text{ mA}$, un rayon de filament de $4,5\mu m$. Ceci indique que souvent, ce filament conducteur est plus large que long : le terme *tunnel* serait donc en fait plus adapté que *filament*.

De plus, ces auteurs ont étudié la nature axiale (selon la direction z) et la nature radiale (selon la direction r) d'un tel filament conducteur [133]. En ce qui concerne l'aspect axial, le

filament est constitué d'une grande densité d'électrons libres (de l'ordre de $7.10^{18} \text{ cm}^{-3}$) injectés à la cathode avec une grande densité de courant contrôlée soit par génération en avalanche dans la région à fort champ électrique près de la cathode, soit directement par effet tunnel à travers la barrière Schottky depuis l'électrode. La concentration des porteurs dans le filament ne dépend pas de z mais de r . La figure 3.4 montre ainsi l'allure de la concentration de porteurs en fonction de r , ce qui permet de distinguer trois zones. La zone I est constituée du filament conducteur lui-même où la concentration des porteurs est constante ; la zone II est une région de transition entre le filament et la matrice amorphe résistive ; la zone III est l'extérieur du filament et correspond à l'état OFF, avec une faible densité de porteurs (environ $5.10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Bien entendu, c'est dans la zone II que la diffusion radiale, qui contrôle la concentration des porteurs, est importante et se produit de la zone I à forte concentration de porteurs, vers la zone III à faible concentration de porteurs. La diffusion est également présente, dans une moindre mesure, à l'intérieur de la zone III, mais le taux de recombinaison des porteurs est important et fait que la concentration chute rapidement lorsque r augmente. Si $\tau_{s(\text{max})}$ désigne le temps de diffusion radiale des porteurs de la zone I vers la zone III, alors le rayon r_f du filament conducteur s'écrit, pour un courant I en régime stationnaire et un coefficient D de diffusion des porteurs : $r_f(I) = 2 \sqrt{D \tau_{s(\text{max})}}$ (pour nous, $D \approx 0,25 \text{ cm}^2/\text{s}$).

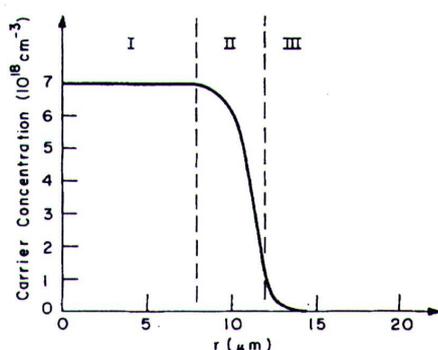


Fig 3.4 : représentation de la concentration des porteurs de charges en fonction de la distance r au centre du filament conducteur (d'après [133])

La dimension d'un tel filament conducteur semble dépendre du courant traversant le volume du matériau au moment du basculement. En effet, plus le courant est important, plus le filament conducteur est gros, comme indiqué par Ovshinsky [134] sur le chalcogénure $\text{Ge}_{10}\text{Si}_{12}\text{As}_{30}\text{Te}_{48}$, par Petersen et Adler [127] qui montrent sur $\text{Te}_{39}\text{As}_{36}\text{Si}_{17}\text{Ge}_7\text{P}_1$ que $r_f(I) = 30 I^{0,4}$ avec r_f en μm et I en A, et par Sie, Dugan et Moss [125] qui montrent sur $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{X}_4$ que $r_f(I) = 0,305 \ln(I) + 0,9$ avec r_f en μm et I en mA.

4) La transition thermique

La transition thermique concerne les matériaux de type B : la transition OFF → ON est initiée par la transition électronique, suivie d'un effet thermique induisant la cristallisation (échauffement du filament amorphe conducteur par effet Joule).

La thermique de la cristallisation sera étudiée en annexe 4. A l'origine, la réorganisation atomique fait apparaître un germe de cristal qui croît rapidement (il peut aussi se redissoudre). Au delà d'une taille critique, la croissance du germe devient irréversible et la cristallisation est obtenue.

Le filament conducteur formé dans la première étape est un site privilégié pour la germination.

II. Etude expérimentale de la transition OFF → ON

Nous présentons dans ce paragraphe les différents éléments expérimentaux que nous avons observés quant à la transition OFF → ON.

1) Introduction

Dans cette étude expérimentale, nous avons eu pour premier objectif de montrer l'influence du diamètre du point mémoire, de l'épaisseur de matériau, et de la température sur la tension de seuil V_{th} . Deux matériaux à changement de phase ont été étudiés à cet effet : $Ge_2Sb_2Te_5$ standard ($Ge_{19,2}Sb_{24,3}Te_{56,5}$ en réalité), et $Ge_2Sb_2Te_5$ dopé à 10 at% de Sn ($Sn_{10}Ge_{20}Sb_{16}Te_{54}$ en réalité), tous deux de type B et souvent utilisés dans les mémoires PC-RAM non volatiles. Les dispositifs utilisés sont du type TINPT (figure 3.5), dont on a déjà parlé au chapitre 2 pour caractériser la phase amorphe, et dont le procédé de fabrication est indiqué au chapitre 1. Le tableau 3.2 récapitule les différents lots fabriqués, avec les épaisseurs employées de matériau à changement de phase.

Le deuxième objectif était d'essayer de figer l'état amorphe conducteur, ou en tout cas de voir la stabilité d'un tel état.

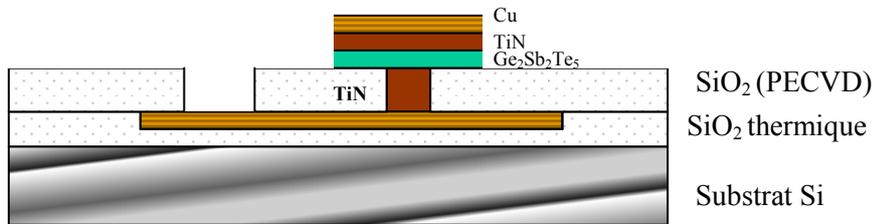


fig 3.5 : schéma de la structure TINPT utilisée dans cette étude.

Lot	Matériau CP	Epaisseur de matériau CP
TINPT 1	$Ge_2Sb_2Te_5$ standard	3000 Å
TINPT 2	$Ge_2Sb_2Te_5$ standard	2000 Å
TINPT 3	$Ge_2Sb_2Te_5$ standard	1000 Å
TINPT 4	$Ge_2Sb_2Te_5$ dopé à 10 at% de Sn	3000 Å
TINPT 5	$Ge_2Sb_2Te_5$ dopé à 10 at% de Sn	2000 Å
TINPT 6	$Ge_2Sb_2Te_5$ dopé à 10 at% de Sn	1000 Å

Tableau 3.2 : récapitulatif des différents lots utilisés.

2) Résultats expérimentaux

a) Méthode

L'étude expérimentale a consisté à tracer des caractéristiques courant-tension sur des points mémoires PC-RAM de type TINPT initialement amorphes, tels que ceux utilisés dans le chapitre 2, en régime quasi-statique et au moyen d'un analyseur HP4156. Une rampe de courant logarithmique aller-retour (de 50 nA à 10 mA) était imposée entre les électrodes inférieure et supérieure, et la tension mesurée sur les mêmes plots.

La figure 3.6 montre une caractéristique I(V) typique, sur laquelle on observe quatre domaines :

1. domaine amorphe résistif (état OFF) : remplissage progressif des pièges à porteurs (voir chapitre 2)
2. transition caractérisée par la tension seuil V_{th}
3. chute de la tension : formation du filament amorphe conducteur
4. domaine cristallin conducteur (état ON)

On remarque l'énorme différence de tension pour le même courant entre les domaines (1) et (4).

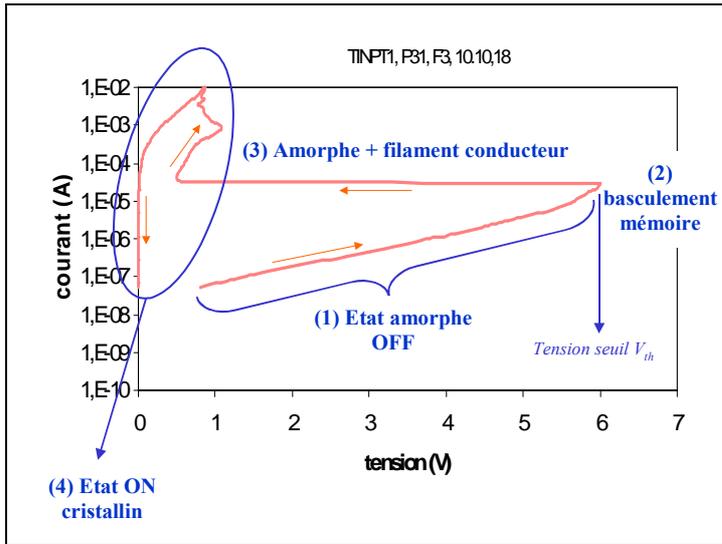


fig 3.6 : caractéristique I(V) complète typique sur un point mémoire PC-RAM d'un lot TINPT. Lorsque le courant augmente progressivement, les différentes parties de la caractéristique sont décrites, respectivement: celle de l'amorphe résistif, celle qui correspond au basculement, et celle du cristal.

b) Influence du diamètre

La figure 3.7a montre trois caractéristiques I(V) complètes obtenues sur 3000 Å de $Ge_2Sb_2Te_5$ standard avec des points mémoires de diamètres respectifs 2, 1,8 et 1,6 µm, et la figure 3.7b cinq caractéristiques I(V) complètes obtenues sur 3000 Å de Sn : $Ge_2Sb_2Te_5$ avec des points mémoires de diamètres respectifs 2, 1,8, 1,6, 1,4 et 1,2 µm. Nous observons sur cette figure que la tension de seuil V_{th} ne dépend pas du diamètre du point mémoire considéré. La taille du point mémoire n'est donc pas un paramètre intervenant dans le basculement de l'état OFF vers l'état ON, excepté pour le courant de basculement.

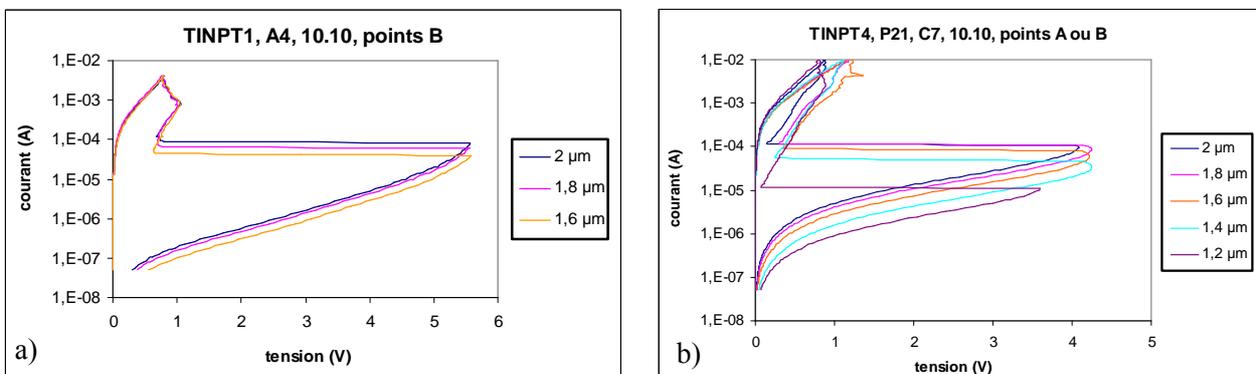


Fig 3.7 : caractéristiques I(V) complètes sur des points mémoires de différents diamètres avec une épaisseur de 3000 Å et un matériau CP qui est a) $Ge_2Sb_2Te_5$ standard et b) $Ge_2Sb_2Te_5$ dopé Sn

Sur la figure 3.7, nous pouvons de plus constater que le courant de basculement diminue lorsque la taille des points mémoires diminue, ce qui pourrait faire penser a priori à une densité de courant constante au moment du basculement.

Si l'on trace le courant de basculement en fonction de la taille des points mémoires (figure 3.8), on se rend compte qu'elle est effectivement quasiment constante et de l'ordre de $39 \mu\text{A}/\mu\text{m}^2$ pour le matériau dopé Sn. Cette constance de la densité de courant dans la transition OFF → ON a souvent été évoquée [4], [32].

Par contre, la densité de courant n'est pas constante pour le matériau standard, puisque la droite $I_{\text{th}} = f(S)$ ne passe pas par l'origine.

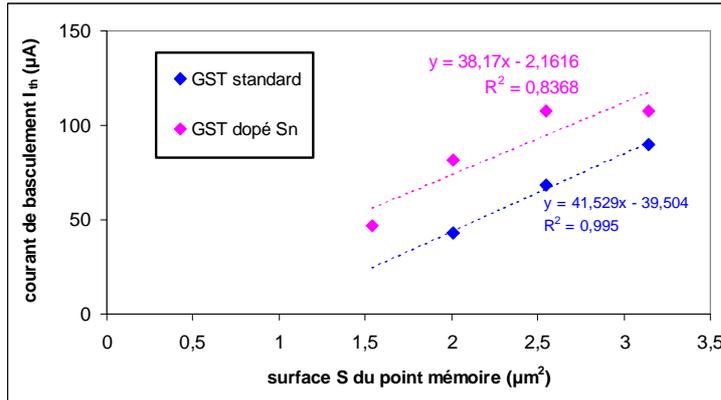


Fig 3.8 : tracé des courants de basculement en fonction des tailles de points mémoires, pour les deux matériaux à changement de phase étudiés.

c) Influence de l'épaisseur

Le deuxième paramètre étudié est l'épaisseur du matériau à changement de phase sur la tension seuil V_{th} . Pour cela, nous avons tracé comme précédemment des caractéristiques complètes $I(V)$ sur des points mémoires ayant un diamètre nominal constant de $2 \mu\text{m}$, pour chacun des lots TINPT. L'expérience a été menée à la fois sur du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ standard et sur du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ dopé Sn, pour des épaisseurs de 1000, 2000 et 3000 Å (figure 3.9).

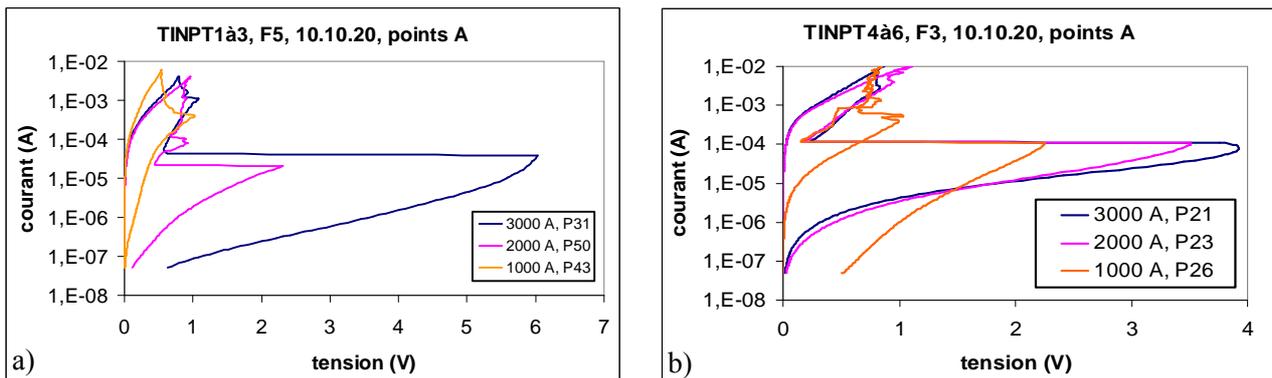


Fig 3.9 : étude de l'influence de l'épaisseur de matériau à changement de phase sur la tension seuil, pour a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et b) Sn : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$
Les caractéristiques $I(V)$ sont tracées à partir de points mémoires de diamètre $2 \mu\text{m}$.

On remarque sur la figure 3.9 que le courant de basculement varie peu, ou pas du tout pour Sn : GST (environ de 0,1 mA), tandis que la tension seuil varie avec l'épaisseur, et de façon beaucoup plus forte avec le matériau standard qu'avec le matériau dopé, tandis.

La figure 3.10 fait la synthèse des différentes mesures et montre que la variation de la tension seuil est très différente pour les deux matériaux. Avec le choix arbitraire d'une loi en puissance on obtient :

- $V_{th} \propto e^{1,7}$ pour $Ge_2Sb_2Te_5$
- $V_{th} \propto \sqrt{e}$ pour Sn : $Ge_2Sb_2Te_5$

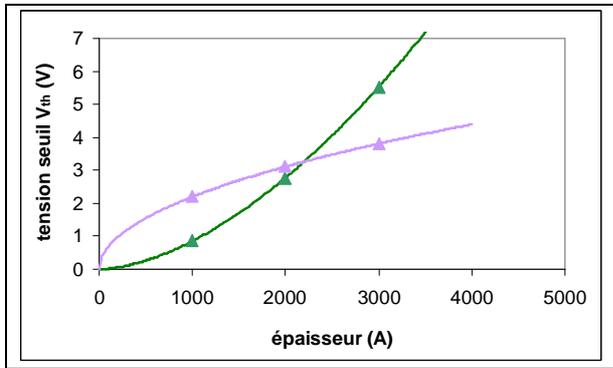


Fig 3.10 : comparaison des tensions seuil mesurées sur $Ge_2Sb_2Te_5$ standard (GST) ou dopé Sn (Sn:GST). Nous voyons qu'en dessous de 2200 Å, la tension de seuil la plus élevée est obtenue pour le matériau dopé Sn, et que ce n'est qu'à partir de cette épaisseur critique de 2200 Å que la tension de seuil du matériau standard devient supérieure à celle du matériau dopé Sn.

Une autre représentation est donnée par la figure 3.11 en utilisant le champ électrique de basculement E_{th} : le champ critique augmente avec l'épaisseur pour GST, alors qu'il diminue pour Sn : GST.

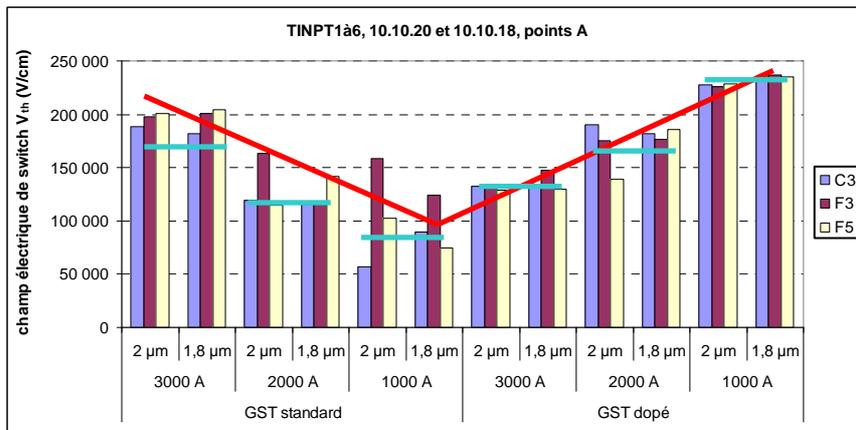


Fig 3.11 : représentation pour les matériaux à changement de phase $Ge_2Sb_2Te_5$ et Sn : $Ge_2Sb_2Te_5$ des champs électriques de basculement pour différentes épaisseurs, différents diamètres de points, et différentes puces testées sur la plaque (C3, F3 et F5).

Comment expliquer que pour toutes les épaisseurs supérieures à 2200 Å, la tension seuil du matériau dopé Sn est inférieure à celle du matériau standard ?

D'abord, nous avons établi au chapitre 2 que la concentration de pièges C_3^+ et C_1^- (VAP) dans l'état amorphe avait une expression, en fonction de la température de transition vitreuse, qui s'écrit : $\frac{n_{VAP}}{n} = \exp\left(-\frac{E_{VAP}}{2 k_B T_g}\right)$. Or, nous savons que le matériau dopé Sn a une température de cristallisation voisine de 135°C, contre 155°C environ pour le matériau standard (figure 3.12) ; ceci conduit donc, en prenant une énergie E_{VAP} de création d'une paire à valence alternative de 0,8 eV et une température de transition vitreuse égale à la température

de cristallisation, à une concentration en $\frac{n_{VAP}}{n}$ de 12 ppm pour le matériau dopé Sn contre 20 ppm pour le matériau standard. Si le matériau dopé Sn contient moins de pièges à porteurs dans sa phase amorphe que le matériau standard, on devrait avoir un champ électrique de basculement plus faible.

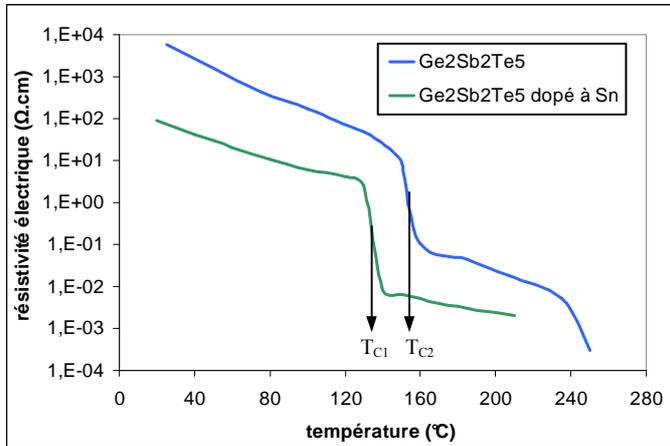


Fig 3.12 : mesure de la résistivité électrique en fonction de la température de $Ge_2Sb_2Te_5$ standard et dopé Sn. Aux basses températures, la phase est amorphe ; aux températures plus élevées, la phase est cristalline. Le milieu du segment reliant la partie amorphe et la partie cristal de chaque courbe donne la température de cristallisation statique du matériau (pour un vitesse de chauffe d'environ 4 K/min dans notre cas). La méthode employée est ici une méthode 4 pointes sur dépôt pleine tranche, qui donne la résistance carrée, puis, par l'intermédiaire de l'épaisseur, la résistivité.

Ensuite, certains auteurs [130] montrent que la tension seuil est directement liée à la température de transition vitreuse par la relation $V_{th} \propto \exp(C T_g)$ où C est une constante

(figure 3.13) ou bien par la relation $V_{th} = \sqrt{A \exp\left(B \frac{T_g - T}{T}\right)}$ où A et B sont des constantes

[118]. Sachant que le matériau dopé Sn a une température de cristallisation donc une température de transition vitreuse plus basse que celle du matériau standard (figure 3.12), la tension seuil mesurée sur ce matériau devrait toujours être inférieure, quelle que soit l'épaisseur.

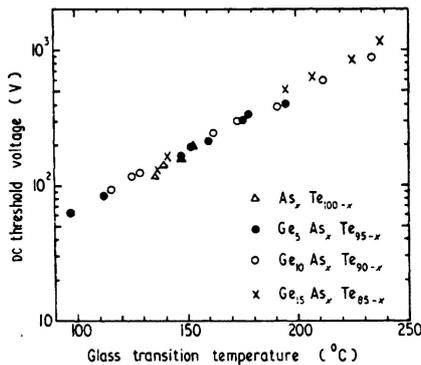


Fig 3.13 : mesure de la tension seuil sur différents semi-conducteurs amorphes, présentant des températures de transition vitreuse différentes. D'après [136]

d) Influence de la température

Les caractéristiques électriques I(V) ont été tracées sur des points mémoires de diamètre 2 μm et ayant une épaisseur de matériau CP de 3000 Å, de 20°C à 100°C grâce à la platine chauffante *Thermochuck* du banc Cascade. Les mesures ont été faites tous les 10°C. Les figures 3.14 et 3.15 montrent l'allure des tracés pour les différentes températures utilisées sur du $Ge_2Sb_2Te_5$ standard et dopé Sn respectivement.

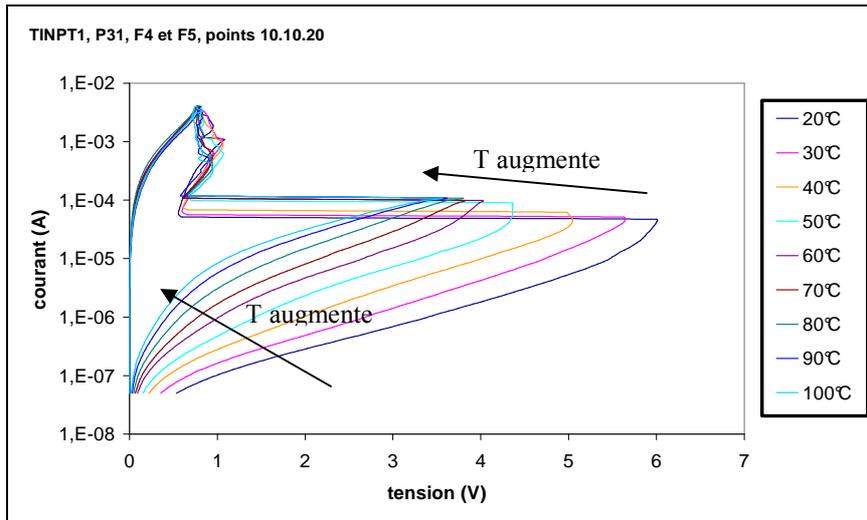


fig 3.14 : étude des caractéristiques $I(V)$ en température, sur le matériau $Ge_2Sb_2Te_5$ standard, en utilisant une épaisseur de matériau de 3000 \AA , et un diamètre de point mémoire de $2 \mu\text{m}$.

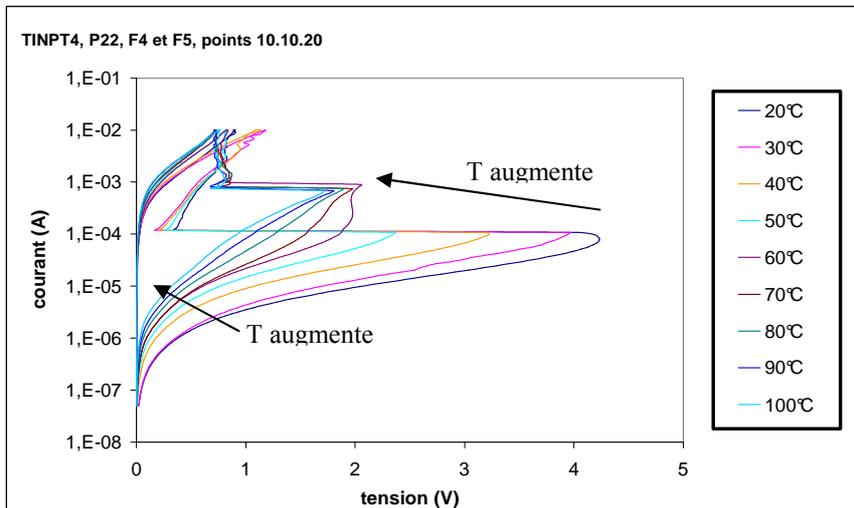


fig 3.15 : étude des caractéristiques $I(V)$ en température, sur le matériau $Ge_2Sb_2Te_5$ dopé Sn, en utilisant une épaisseur de matériau de 3000 \AA , et un diamètre de point mémoire de $2 \mu\text{m}$.

Ces tracés amènent trois observations .

- D'abord, on retrouve l'activation thermique du courant dans la phase amorphe, vue au chapitre 2.
- Ensuite, le courant de basculement I_{th} n'est pas activé thermiquement de façon continue, mais présente un saut vers $50 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (facteur $\times 2$ pour GST et $\times 8$ pour Sn : GST).
- Enfin, on remarque une diminution de la tension seuil V_{th} lorsque la température augmente. La diminution de la tension seuil V_{th} est une conséquence de la constance du courant de seuil I_{th} .

La figure 3.16 représente la variation de la tension seuil avec la température. On retrouve un changement du régime de variation vers $50 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les deux matériaux.

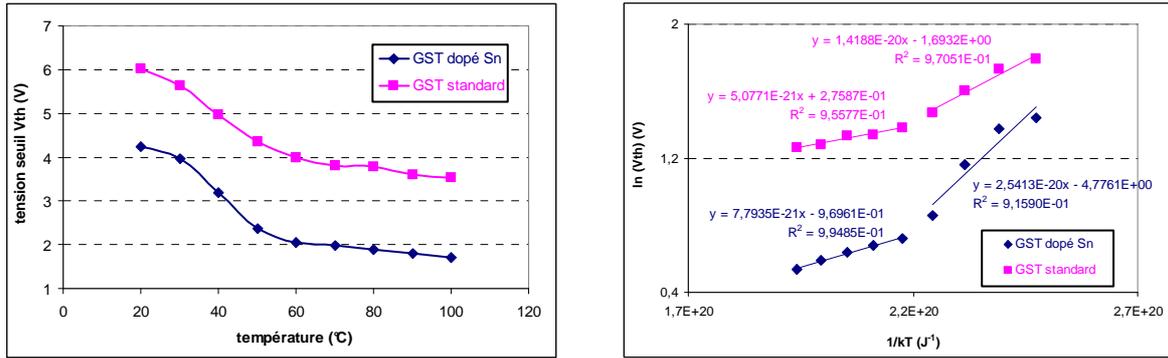


Fig 3.16 : étude de la variation de la tension de basculement en fonction de la température, pour les deux matériaux CP considérés. Points mémoires de 2 μm et épaisseur de 3000 Å

En exprimant la tension seuil V_{th} sous la forme $V_{th} = V_0 \cdot \exp\left(\frac{\epsilon}{k T}\right)$, on trouve des valeurs de V_0 et de ϵ indiquées dans le tableau 3.3.

	θ de 20 à 50°C		θ de 60 à 100°C	
	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	Sn : Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	Sn : Ge ₂ Sb ₂ Te ₅
V_0 (V)	0,184	0,008	0,759	0,379
ϵ (eV)	0,089	0,159	0,032	0,049

Tableau 3.3 : calcul des paramètres V_0 et ϵ traduisant la variation de la tension de seuil V_{th} en fonction de la température θ .

Cette étude de la tension seuil en fonction de la température est intéressante à deux points de vue.

En effet, nous savons d’une part que les dispositifs réels sont loin de fonctionner à la température ambiante du fait de la dissipation de puissance à l’intérieur de la puce (circuits d’adressage, etc...). La température de la puce en fonctionnement sera en fait voisine de 100°C. Puisque nous venons d’établir la décroissance exponentielle de la tension seuil lorsque la température augmente, nous remarquons qu’on gagne un facteur 1,7 en tension seuil entre la température ambiante (20°C) et 100°C pour le matériau à changement de phase standard, et un facteur 2,5 pour le matériau dopé Sn. Cela permet d’envisager des tensions d’adressage en cristallisation déjà plus faibles que celles rencontrées dans cette étude.

D’autre part, la forte dépendance de la température dans la valeur de la tension seuil mesurée nous laisse penser que le basculement est en fait également très dépendant des conditions expérimentales de mesure, à cause de la chaleur dissipée dans le matériau à changement de phase par effet Joule pendant le temps du tracé. En effet, en test quasi-statique, l’analyseur de semiconducteurs HP4156 impose un palier de courant pendant un certain temps et mesure au cours de ce palier la valeur de tension qui en découle aux bornes du point mémoire. Ainsi, lorsqu’on trace une caractéristique I(V) on chauffe d’autant plus le point par effet Joule que la tension se rapproche de V_{th} et que le tracé est lent. Nous avons donc étudié l’influence du facteur temps en faisant varier la vitesse de balayage en courant. La figure 3.17 présente des caractéristiques électriques I(V) tracées sur des points strictement identiques (et voisins sur la plaque), de diamètre 1,8 μm, et d’épaisseur 3000 Å. La durée des paliers de mesure a été de 80 μs (*very short*), 640 μs (*short*), 20 ms (*medium*), ou bien 320 ms (*long*), ce qui correspond à des temps cumulés depuis le début de la mesure jusqu’au basculement de 6,4 ms (*very short*), 48 ms (*short*), 1 500 ms (*medium*), ou bien 24 960 ms (*long*). Nous pouvons alors calculer pour chaque essai, l’énergie cumulée

$E = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n U_i \times I_i \times \Delta t$ entre le premier point de mesure ($i=1$) et celui qui correspond au basculement OFF → ON ($i=n$).

Plus la vitesse de balayage en courant diminue, plus le temps avant basculement augmente (figure 3.18a), plus l'énergie apportée au matériau CP jusqu'au moment du basculement est importante, donc plus la tension seuil diminue (figure 3.18b).

S'il n'est pas fait référence à un régime particulier quant aux temps de palier de courant lors de tests quasi-statiques, ce régime est par défaut le « *medium* », c'est à dire que la tension seuil mesurée et la résistance avant basculement sont les valeurs mesurées lorsque l'intervalle de temps entre deux points de mesure successifs est 20 ms.

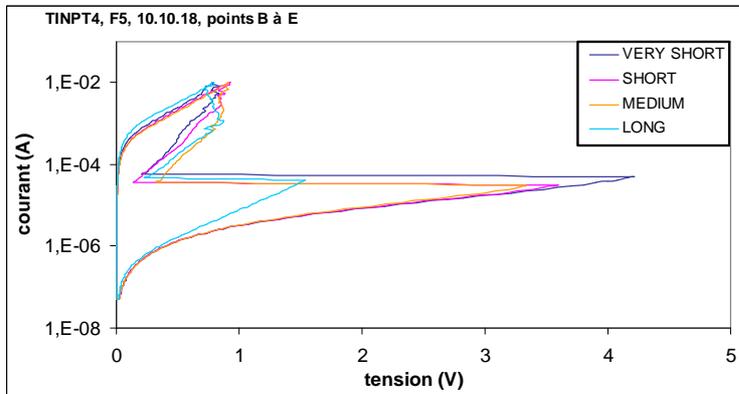


Fig 3.17 : tracé de caractéristiques électriques $I(V)$ à l'analyseur de semi-conducteurs HP4156, sur 4 points mémoires de diamètre $1,8 \mu\text{m}$ et dont l'épaisseur du matériau CP est 3000 \AA . Le matériau CP présent est le dopé Sn. Les mesures sont faites avec différents temps de palier d'imposition du courant, à savoir : $80 \mu\text{s}$ (very short), $640 \mu\text{s}$ (short), 20 ms (medium), 320 ms (long), mais avec un nombre de points de mesure constant (25 points par décade de courant).

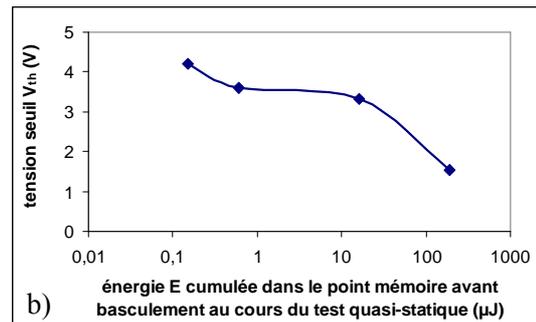
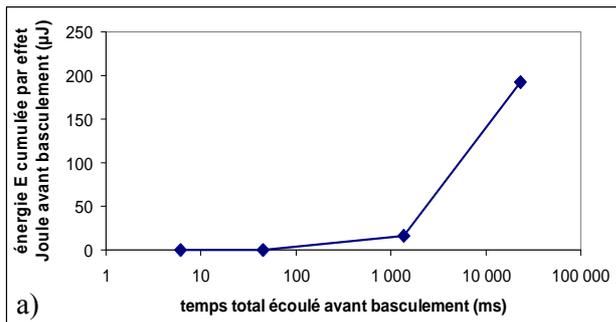


Fig 3.18 : mise en évidence, pour un test quasi-statique, de la relation entre temps total de mesure depuis le 1^{er} point de mesure jusqu'au basculement, énergie Joule apportée au matériau à changement de phase, et tension de seuil mesurée.

Dans ces expériences d'étude de l'influence des conditions expérimentales sur la valeur de la tension seuil mesurée, nous avons ici pris comme variable le délai Δt entre deux mesures consécutives, sachant que les pas ΔI du courant étaient constants, comme indiqué en figure 3.19.

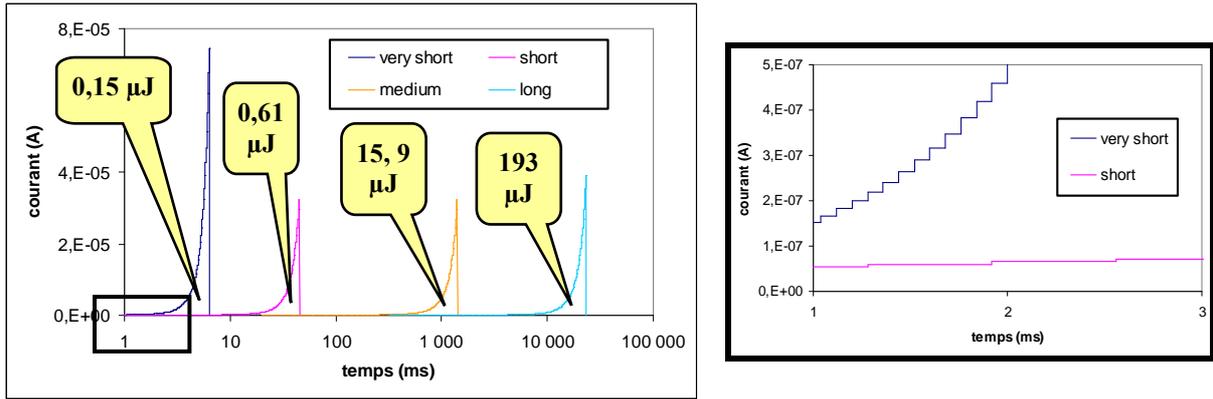


Fig 3.19 : profils courant imposé – temps pour différents modes de mesure du HP4156 ayant un pas de courant constant (entre les 4 essais) et un pas de temps variable. L'encart de droite est un zoom du graphe de gauche.

Nous pouvons de la même façon prendre comme variable le pas ΔI du courant entre deux mesures consécutives, pour des pas de temps Δt constants. En effet, l'analyseur HP4156 permet de choisir le nombre de points de mesure que l'on souhaite entre les valeurs minimale et maximale du courant imposé. Ainsi, la figure 3.20 montre le profil courant imposé – temps pour trois modes différents d'utilisation de l'analyseur :

- LOG 10 : 10 points de mesure par décade de courant
- LOG 25 : 25 points de mesure par décade de courant
- LOG 50 : 50 points de mesure par décade de courant

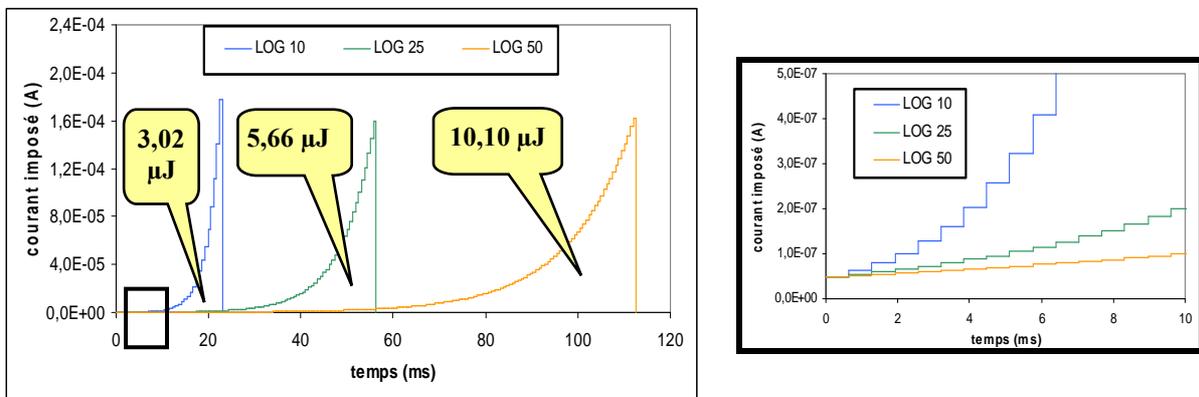


Fig 3.20 : profils courant imposé – temps pour différents modes de mesure du HP4156 ayant un pas de temps constant et un pas de courant variable (entre les 2 essais) L'encart de droite est un zoom du graphe de gauche.

On voit que l'énergie apportée au matériau à changement de phase est plus grande dans le cas d'un essai à 50 points de mesure par décade de courant que dans le cas d'un essai à 25 points de mesure, qui est elle-même supérieure au cas d'un essai à 10 points par décade. Cet excès d'énergie va provoquer un échauffement plus important du point mémoire, ce qui fait diminuer le tension seuil mesurée de 6 V, à 5,26 V, à 4,87 V (voir figure 3.21).

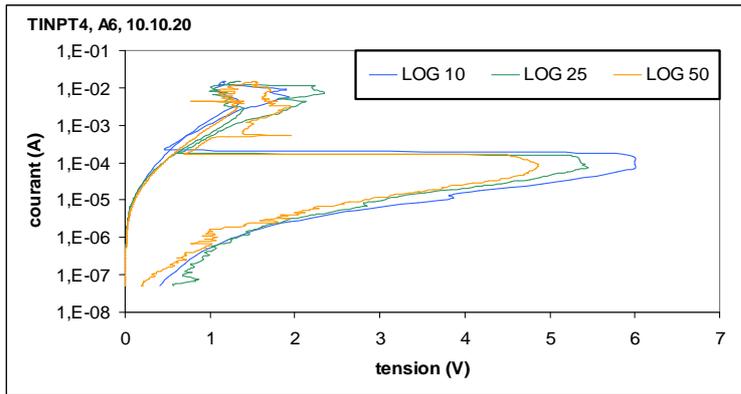


Fig 3.21 : tracé de caractéristiques électriques $I(V)$ à l'analyseur de semi-conducteurs HP4156, sur 3 points mémoires de diamètre $2 \mu\text{m}$ et dont l'épaisseur du matériau CP est 3000 \AA . Le matériau CP présent est le dopé Sn. Les mesures sont faites avec différents pas de courant, à savoir : 10 (LOG 10), 25 (LOG 25) ou 50 (LOG 50) points de mesure par décade de courant. Les trois tracés sont réalisés en mode short (temps constant du palier d'imposition du courant : $640 \mu\text{s}$).

On peut relier les résultats obtenus sur la dépendance en épaisseur et en température de la tension seuil, grâce à la référence [137] qui indique clairement que la relation entre le champ électrique de basculement et l'épaisseur est intimement liée à la relation entre la tension de seuil et la température (c'est à dire à l'influence des conditions expérimentales). En effet, Buckley et Holmberg montrent que pour des temps de mesure courts (donc en conditions quasi-isothermes), le champ électrique de basculement ne dépend pas de l'épaisseur du matériau à changement de phase. Pour des temps de mesure plus longs, ce champ électrique critique diminue lorsque l'épaisseur du matériau (ici $\text{Ge}_{17}\text{Te}_{19}\text{Sb}_2\text{S}_2$) augmente (figure 3.22). C'est ce que nous avons nous-mêmes observé pour le matériau dopé Sn.

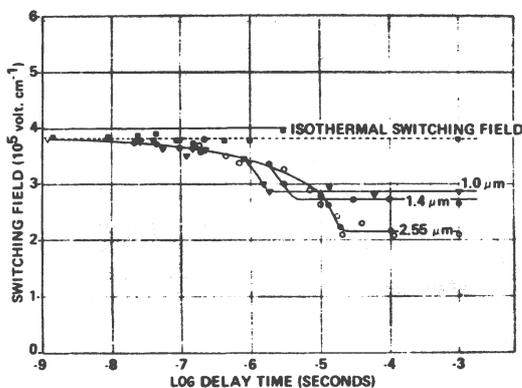


Fig 3.22 : variation du champ électrique de seuil E_{th} en fonction du temps d'impulsion, pour différentes épaisseurs de matériau ($\text{Ge}_{17}\text{Te}_{19}\text{Sb}_2\text{S}_2$). D'après [137]

Nous avons dit précédemment que l'échauffement des circuits d'adressage des points mémoires permettra de diminuer les tensions de seuil par rapport à celles que nous indiquons ici pour la température ambiante. Au contraire, la transposition de la cristallisation des conditions quasi-statiques (régime thermique stationnaire) à des conditions dynamiques (régime thermique isotherme) va quant à elle augmenter les tensions de seuil présentées dans ce chapitre, puisque l'échauffement dû au test lui-même est plus faible. Dans un dispositif réel, il faudra donc tenir compte des deux effets : échauffement de la puce et fonctionnement impulsionnel.

e) Etude de l'amorphe conducteur

Le 2^{ème} objectif de cette étude sur les basculements OFF → ON était d'étudier les propriétés de l'amorphe conducteur. Il faut pour cela effectuer des balayages courant-tension aller-retour en contrôlant le courant au voisinage de la transition, afin de ne pas aller jusqu'à la cristallisation. En limitant le courant juste en dessous du courant de basculement I_{th} , on reste sur la partie OFF de la caractéristique (figure 3.23). En augmentant progressivement la limite supérieure du balayage en courant, on observe un basculement à $I = I_{th}$ (47,10 μA sur $Ge_2Sb_2Te_5$ standard et 38,94 μA sur $Ge_2Sb_2Te_5$ dopé Sn). Ceci signifie que malgré les précautions pour conférer au point mémoire le plus petit courant possible permettant de visualiser un basculement, nous n'arrivons pas à figer l'état amorphe conducteur.

Il est donc clair que l'état amorphe conducteur est un état transitoire instable pour ce matériau, impossible à figer dans nos conditions de mesure (créneau de courant de 20 ms généré par le HP4156). Par contre, l'état ON est stable, donnant une caractéristique électrique identique lors de balayages successifs séparés par de larges intervalles de temps. Il ne peut donc s'agir que du résultat de la cristallisation (et non par exemple d'un effet thermique sans cristallisation).

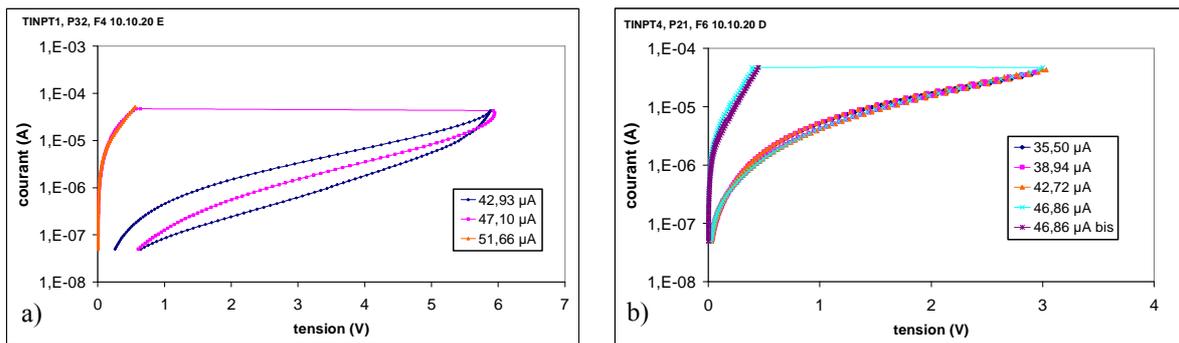


Fig 3.23 : étude de l'état amorphe conducteur par tracé de caractéristiques électriques $I(V)$ partielles à balayages de courant progressivement plus amples, sur :

- a) un point mémoire de 2 μm et ayant une épaisseur de $Ge_2Sb_2Te_5$ standard de 3000 Å
- b) un point mémoire de 2 μm et ayant une épaisseur de $Ge_2Sb_2Te_5$ dopé Sn de 3000 Å

Les valeurs indiquées dans les légendes sont les limites supérieures de courant imposés lors des balayages allers-retours.

Cependant, un état ON instable a été observé une seule fois. La figure 3.24 montre ainsi une succession de trois caractéristiques quasi-statiques $I(V)$ sur un même point initialement mixte, à quelques minutes d'intervalle. On y décèle une première tension seuil à 1,11 V lors du premier balayage, puis un triple basculement lors du deuxième, avec une tension seuil de 0,89 V, et enfin une troisième tension seuil de 0,86 V lors du dernier balayage. Ce qui est remarquable, c'est que contrairement à tous les autres échantillons, celui-ci montre un état ON instable, puisque le premier basculement conduit d'une résistance de 500 Ω à 31 Ω , le deuxième d'une résistance de 50 Ω à 27 Ω , et le troisième d'une résistance de 50 Ω à 21 Ω . Nous voyons donc qu'après basculement, on retourne à une caractéristique d'amorphe. On ne peut donc pas envisager qu'ici, l'état ON soit composé de cristal, mais qu'il est plutôt constitué de l'amorphe conducteur, dont les pièges se démettent progressivement de leurs porteurs lorsque le temps passe entre deux balayages, ce qui explique que le niveau de

résistance au début d'un balayage soit toujours plus grand que celui de la fin du balayage précédent.

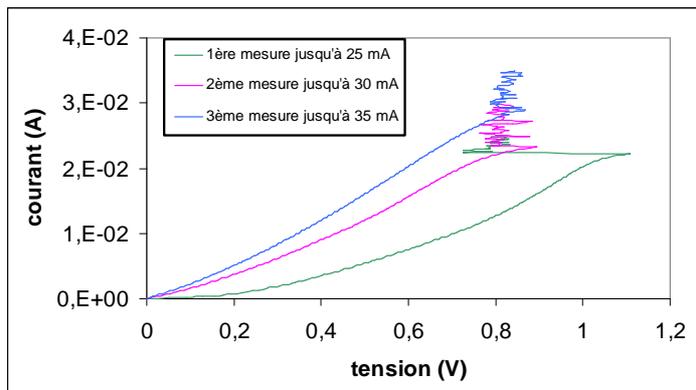


Fig 3.24 : caractéristiques quasi-statiques $I(V)$ successives sur un même point mémoire de taille $1,5 \times 1,7 \mu\text{m}$ et d'épaisseur 1000 \AA . Le balayage est fait en courant dans le sens de la montée seulement, trois fois de suite avec des limites supérieures de 25, 30 et 35 mA respectivement. Le temps mis entre deux mesures consécutives est estimé à plusieurs minutes. L'état initial du matériau est mixte, puisque la caractéristique a la forme de celle d'un amorphe, mais que la résistance est intermédiaire entre celle d'un pur cristal et celle d'un pur amorphe

Il existe une difficulté certaine à observer la répartition des deux phases amorphe et cristalline, vu d'une part l'empilement technologique qui utilise des électrodes sur des niveaux supérieurs au matériau à CP et d'autre part la faible dimension des points mémoires [138]. Malgré cela, il a été possible d'observer des points mémoires PC-RAM ayant subi différents balayages en courant. Pour cela, il a fallu graver par usinage ionique les électrodes supérieures et le TiN sur le matériau à changement de phase.

Les observations ont été effectuées au MEB, grâce à la superposition d'images en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés, pour obtenir un bon contraste morphologique. Les vues de la figure 3.25 correspondant à trois cas :

- (a) balayage obtenu juste avant la transition : le matériau présente un aspect uniforme.
- (b) balayage arrêté juste après la transition : on voit un point sombre à la périphérie du motif, interprété comme une zone cristallisée de petite taille
- (c) balayage maintenu au-delà de la transition dans le domaine « cristal conducteur ON » : le point sombre s'est étendu, toujours à la périphérie de la zone amorphe.

le point mémoire dont on a seulement décrit la branche OFF présente un aspect homogène, alors que celui qui a subi un balayage en courant jusqu'au basculement montre un contraste morphologique, et que celui qui a été testé jusqu'à la branche ON montre également un contraste morphologique, encore plus important. Cette expérience permet donc de corroborer les tests quasi-statiques effectués avec les transitions de phase qu'ils induisent éventuellement. En effet, le point mémoire soumis à un balayage en courant décrivant la branche OFF avant le basculement est purement amorphe, celui qui a été testé jusqu'au basculement est très partiellement cristallisé, et celui qui a été testé jusqu'à la branche ON est partiellement cristallisé, avec un volume de phase cristalline supérieur au précédent. Dans ces deux derniers cas, on voit que la cristallisation est initiée sur la périphérie du point mémoire. L'état amorphe conducteur est par conséquent instable et transitoire.

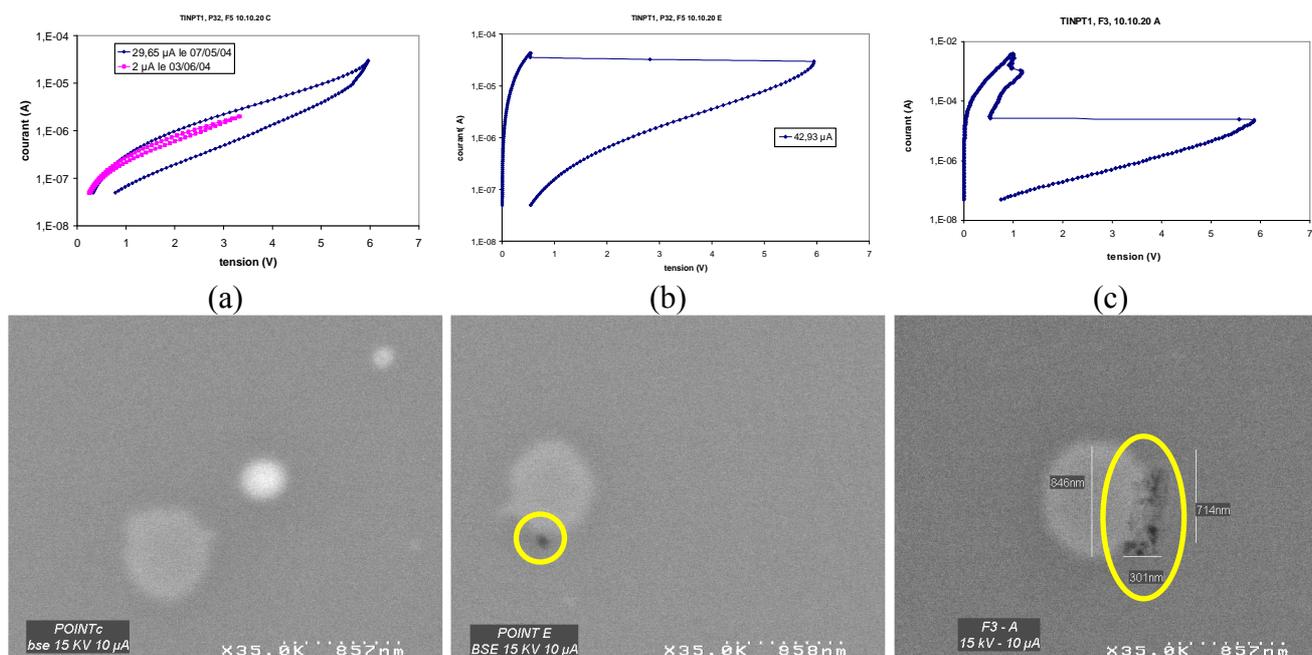


Fig 3.25 : vérification après gravure des électrodes supérieures de l'état morphologique de :
 (a) un point ayant subi un balayage en courant en-deçà du courant de basculement
 (b) un point ayant subi un balayage en courant jusqu'au courant de basculement
 (c) un point ayant subi un balayage en courant au-delà du courant de basculement

Lorsqu'un point est partiellement cristallisé comme c'est le cas pour les points mémoires des figures 3.25b et 3.25c, le courant passe quasiment entièrement par la zone cristalline puisque sa résistivité électrique est beaucoup plus faible que celle de la partie amorphe. Nous pouvons donc évaluer la taille S de la zone cristalline en partant de la résistance finale R_f du point et de sa résistivité à l'état cristallin ρ_{ON} . $R_f = \frac{\rho_{ON} e}{S}$ donc

$$S = \frac{\rho_{ON} e}{R_f}.$$

Le point de la figure 3.25b présente une résistance finale (au retour du balayage en courant) de $R_f = 27\,700\ \Omega$ pour $I = 50\ \text{nA}$. En prenant $\rho_{ON} = 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{m}$ et $e = 3\,000\ \text{\AA}$, on trouve $S = 10\,800\ \text{nm}^2$. Le cliché MEB donne une zone cristalline de taille $93\ \text{nm} \times 93\ \text{nm} = 8\,650\ \text{nm}^2$. Ces deux évaluations de taille cristalline sont en bon accord.

Le point de la figure 3.25c présente une résistance finale (au retour du balayage en courant) de $R_f = 1\,400\ \Omega$ pour $I = 50\ \text{nA}$. En prenant $\rho_{ON} = 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{m}$ et $e = 3\,000\ \text{\AA}$, on trouve $S = 214\,300\ \text{nm}^2$. Le cliché MEB donne une zone cristalline de taille $714\ \text{nm} \times 300\ \text{nm} = 214\,200\ \text{nm}^2$. Ces deux évaluations de taille cristalline sont en bon accord.

III. Discussion

A la lumière des éléments expérimentaux que nous avons montrés au paragraphe II précédent et que nous allons comparer aux éléments de la littérature du paragraphe I, nous tenterons de répondre (au moins partiellement) aux questions principales relatives à la transition OFF → ON, c'est à dire : la transition est-elle localisée ou bien volumique ? et l'amorçage est-il d'origine thermique ou bien électrique ?

1) A propos de l'hypothèse d'un filament conducteur

La première des interrogations que nous devons nous poser est de savoir si la transition OFF → ON est un phénomène de volume, ou bien un phénomène filamentaire, comme le proposent bon nombre de publications (voir plus haut).

Un élément expérimental vient s'opposer aux arguments précédents. En effet, nous avons montré précédemment que la densité de courant au moment du basculement est approximativement indépendante du diamètre nominal du point, à la fois pour le Ge₂Sb₂Te₅ standard et le matériau dopé Sn. Dans un régime de conduction filamentaire, on s'attend plutôt à ce que le courant I_{th} lui-même soit constant (aux variations stochastiques du diamètre de ce filament près), et non la densité de courant associée. Ce résultat impliquerait donc de préférence une transition de type volumique.

Par contre, plusieurs éléments expérimentaux tendent à valider l'hypothèse d'un filament conducteur pour expliquer la transition.

Premièrement, les clichés MEB que nous venons de présenter montrent une transformation OFF → ON localisée plutôt qu'une transformation volumique.

Deuxièmement, nous avons montré dans le paragraphe précédent que la tension seuil V_{th} augmente lorsque l'épaisseur e du matériau à changement de phase augmente. Or, plus l'épaisseur du matériau augmente, plus la distance à parcourir entre les deux électrodes est grande, ce qui augmente le temps de parcours des porteurs qui sont injectés à une électrode et doivent déboucher sur l'autre électrode. Il faut donc augmenter la tension pour augmenter la densité de porteurs et remplir plus rapidement les pièges de la phase amorphe.

Troisièmement, on observe parfois des transitions multiples, semblant montrer que la cristallisation s'effectue par à-coups, comme indiqué sur la figure 3.26 où l'on voit un double basculement : un premier basculement à la tension de seuil de $V_{th1} = 2,3$ V et un courant de seuil de 21 μ A, et un second basculement à la tension de seuil de $V_{th2} = 0,9$ V et un courant de seuil de 110 μ A. Ceci est déjà connu, comme indiqué dans la référence [139]. Ce phénomène peut s'interpréter par la formation de filaments successifs en parallèle.

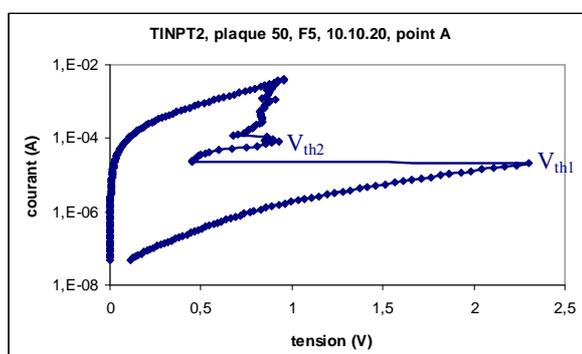


Fig 3.26 : caractéristique $I(V)$ quasi-statique présentant un double basculement de cristallisation.

Certains auteurs [138] pensent que le fait d'observer un basculement multiple comme celui de la figure 3.26 montre que la cristallisation ne peut pas avoir lieu par filamentation avec, comme argument principal, le fait que lorsque le filament conducteur se forme, la totalité du courant le traverse, ce qui ne laisse pas l'occasion au reste de la matrice amorphe résistive de dépasser la tension seuil, éventuellement différente de la première, et donc de

former un autre filament. Nous pourrions opposer à cela que la première tension seuil correspond à la formation d'un premier filament conducteur débouchant d'une électrode à l'autre, qui a cru en même temps qu'un ou plusieurs autres filaments parallèles, croissant avec une vitesse plus lente. Dans cette hypothèse, on conçoit bien que la majeure partie de courant traverse, après sa formation complète, le premier filament, mais comme les autres sont déjà bien formés, ils ont besoin de moins de tension pour déboucher.

Quatrièmement, nous avons constaté expérimentalement que la forme des caractéristiques $I(V)$ tracées à partir d'un point mémoire PC-RAM dépendait du sens du courant imposé. En effet, on voit sur la figure 3.27 que la tension seuil et le courant de basculement valent respectivement 3,56 V et 0,11 mA lorsque l'injection du courant se fait par l'électrode inférieure, et 3,44 V et 0,39 mA lorsque l'injection s'effectue par l'électrode inférieure. Dans le cas de ce genre de caractéristique $I(V)$ où l'on aperçoit après le basculement une zone à résistance négative qui confère au tracé une forme de S , on définit la tension seuil comme la plus grande tension avant de décrire la résistance négative (point le plus à droite de la courbe) et le courant de basculement comme le courant qui permet de relier les deux parties éloignées de la zone OFF et de la zone ON. Notons de plus que le niveau de résistance du point est très différent après basculement à la descente en courant, puisqu'il vaut 2,2 k Ω dans le cas de l'injection par l'électrode inférieure, et 22,8 k Ω dans le cas de l'injection par l'électrode supérieure, pour une même valeur de la résistance initiale de 615 k Ω et des régimes de conductions identiques jusqu'au basculement.

Cet élément vient conforter l'argument d'un filament amorphe conducteur, puisque la formation d'un tel filament, au contraire d'une transition volumique, doit en principe s'effectuer à partir d'un défaut ou de toute singularité qui pourrait expliquer sa présence précisément à cet endroit plutôt qu'à un autre. Le sens d'injection du courant doit donc avoir une influence dans l'hypothèse d'une transition OFF → ON filamentaire, et c'est effectivement ce que nous observons ici.

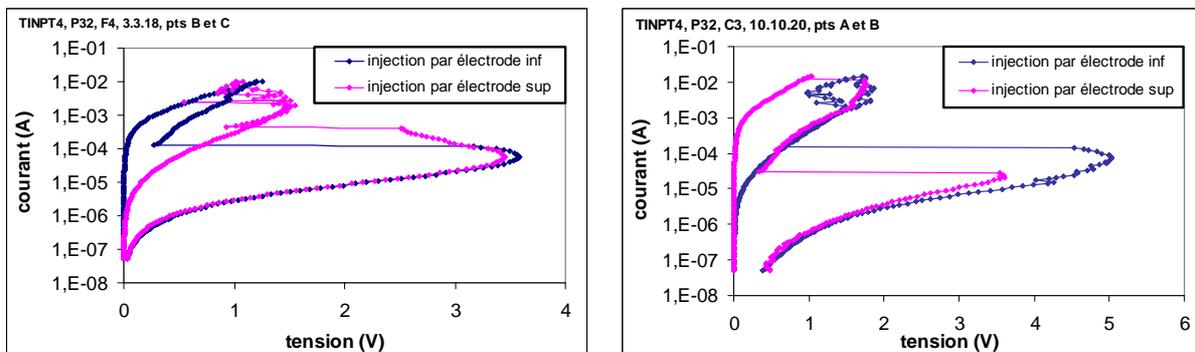


Fig 3.27 : tracé des caractéristiques $I(V)$ sur deux points mémoires de type TINPT utilisant une épaisseur de Sn : $Ge_2Sb_2Te_5$ de 3000 Å, en imposant dans les deux cas un courant de sens opposé. Les deux figures correspondent à deux puces différentes de la plaque et à des diamètres de : a) 1,8 μm et b) 2 μm .

2) A propos de l'origine de la transition électronique

La deuxième question posée par de nombreux chercheurs ayant travaillé sur les semiconducteurs amorphes présentant un basculement est, comme on l'a déjà indiqué plus haut, de savoir si la transition amorphe résistif → amorphe conducteur, qui est électronique par nature, est d'origine thermique ou bien d'origine purement électronique, c'est à dire si le mécanisme responsable est l'injection de porteurs chauds, ou bien la double injection de porteurs provenant de la cathode et de l'anode de signe opposé et de mobilité très différente.

D'abord, nous avons montré au chapitre 2 que le modèle d'Adler retrace assez convenablement les caractéristiques $I(V)$ expérimentales, en particulier l'emballement du courant pour des tensions proches de la tension seuil. Or, c'est justement ce régime hyperexponentiel qui va préfigurer de la transition amorphe résistif → amorphe conducteur. Le modèle d'Adler indique clairement une génération exponentielle des porteurs, c'est à dire un régime de conduction du type ionisation par impact. L'ionisation par impact est un cas particulier de l'avalanche de porteurs chauds, ce qui laisse supposer que la transition OFF → ON est plutôt d'origine thermique.

Ensuite, nous avons vu, dans les résultats expérimentaux du paragraphe précédent, que la loi de variation de la tension seuil en fonction de l'épaisseur pour $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ n'est ni linéaire, ni quadratique, mais plutôt une fonction intermédiaire entre les deux. Il semble donc que le mécanisme de basculement OFF → ON soit à la fois d'origine électronique et thermique, comme nous l'avons déjà indiqué plus haut. Quant au Sn : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, la tension seuil varie comme la racine carrée de l'épaisseur, ce qui montre cette fois-ci que le mécanisme de basculement est d'origine thermique.

Par conséquent, la nature même du matériau, et probablement sa composition, influent sur le mécanisme de basculement.

Pourtant, si l'on considère la puissance $P_{th} = V_{th} \times I_{th}$ mise en jeu au moment du basculement en fonction de différents paramètres variables tels que le diamètre, l'épaisseur et la température de la platine, on se rend compte qu'elle n'est pas constante (figure 3.28)

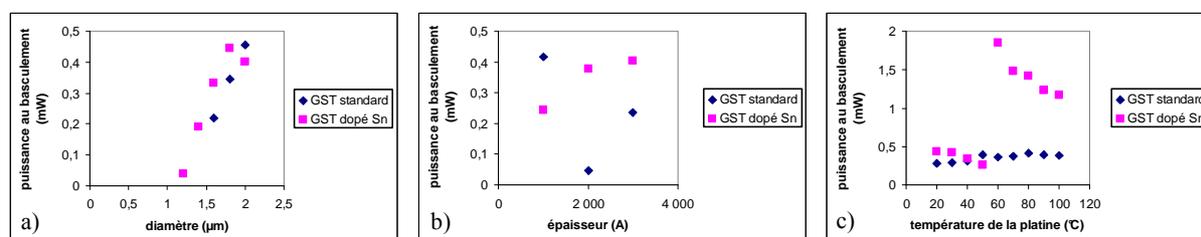


Fig 3.28 : calcul des puissances mises en jeu au moment du basculement, pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ standard et dopé Sn, en fonction de :

- la taille des points mémoires,
- l'épaisseur du matériau à changement de phase,
- la température de la platine.

Contrairement à Shimakawa et al. [75] qui ont montré que la puissance dissipée dans le matériau à changement de phase est constante pendant le basculement sur les systèmes Ge-Se-Te donc que l'origine de la transition amorphe résistif → amorphe conducteur est thermique, nous ne pouvons pas conclure la même chose sur nos deux matériaux : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ standard et dopé Sn.

Nous avons donc des résultats expérimentaux contradictoires quant à l'origine de la transition dans le matériau dopé Sn.

Conclusion du chapitre : Nous avons montré dans ce chapitre que les principaux modèles prévoient, pour la transition OFF → ON, la formation d'un filament amorphe conducteur au sein de la matrice amorphe résistive plutôt qu'une transition volumique : il s'agit ici d'une transition de nature électronique, intervenant pour un champ électrique critique E_{th} relié à une tension seuil V_{th} , et dont l'origine peut être thermique (avalanche de porteurs chauds) ou bien purement électronique (double injection de porteurs ayant des mobilités très différentes aux électrodes). Cette première transition apparaît dans la totalité des semiconducteurs présentant un basculement (type A et type B). Elle est suivie, pour les matériaux à changement de phase (type B), d'une transformation de phase (transition de nature thermique) depuis le filament amorphe conducteur vers le cristal. Le germe est très probablement le filament amorphe conducteur ; un régime de croissance s'ensuit.

Les résultats expérimentaux montrent une tension seuil qui ne dépend pas du diamètre du point mémoire, qui augmente avec l'épaisseur du matériau, et qui diminue lorsque la température augmente. Le champ électrique critique E_{th} augmente avec l'épaisseur dans le cas du $Ge_2Sb_2Te_5$ standard, et diminue avec l'épaisseur pour le $Ge_2Sb_2Te_5$ dopé Sn. Les conditions de mesure (vitesse de balayage en courant et nombre de points de mesure) influent sur la tension seuil à cause de l'échauffement plus ou moins important du point mémoire.

L'observation morphologique de zones cristallines localisées dans le point mémoire et l'observation électrique de basculements multiples sont des arguments forts en faveur de l'hypothèse d'une transition électronique de type filamentaire plutôt que de type volumique. Au contraire, la densité de courant de basculement est approximativement constante, ce qui a priori est un élément en faveur de l'hypothèse d'une transition volumique. Mais il n'est pas certain que le courant de basculement soit le bon indicateur car :

- une conduction filamentaire ne garantit pas forcément un courant constant (filament plus ou moins conducteur, et diamètre de filament variable d'un essai sur l'autre)
- à l'instant précédent le basculement, une partie importante du courant peut être transportée en volume (donc $I_{\text{filament}} < I_{\text{th mesuré}}$) et au delà du basculement (état ON), la zone filamentaire cristallisée commence à se modifier.

CHAPITRE 4

Etude dynamique de points mémoires

I. <u>Les différents tests utilisés</u>	107
1) Tests paramétriques.....	107
2) Tests dynamiques.....	108
a) Principe.....	108
b) Appareillage.....	109
c) Limitations des tests dynamiques.....	112
3) Tests quasi-statiques.....	113
II. <u>Analyse des lots microniques</u>	114
1) Analyse des tests paramétriques.....	114
2) Amorphisation.....	115
a) Paramètres d'amorphisation.....	115
b) Mise en évidence d'une amorphisation partielle.....	116
c) Influence de l'amorphisation partielle sur l'étape de cristallisation ultérieure.....	119
3) Cristallisation.....	119
4) Cyclabilité.....	122
III. <u>Analyse des lots submicroniques</u>	123
1) Lot impliquant un masque en résine pour la lithographie du point mémoire	123
2) Lot impliquant un masque dur pour la lithographie du point mémoire..	126
a) Analyse des tests paramétriques.....	126
b) Amorphisation.....	127
c) Cristallisation.....	128
d) Cyclabilité.....	130

CHAPITRE 4

Etude dynamique de points mémoires

Introduction : le but de ce chapitre 4 est de présenter les résultats expérimentaux des tests dynamiques réalisés sur des dispositifs PC-RAM. Nous montrerons comment effectuer ce genre de tests impulsions, tout en s'aidant d'autres type de tests : les tests paramétriques ou statistiques, qui permettent de voir le niveau de résistance de tous les points mémoires d'une plaque, et les tests quasi-statiques, déjà utilisés dans le chapitre 2 pour caractériser la phase amorphe et dans le chapitre 3 pour caractériser le basculement. Nous tenterons d'observer l'effet mémoire dans les dispositifs PC-RAM de type PCPT, c'est à dire le basculement réversible en amorphisation et cristallisation, tout en étudiant l'effet de la taille du point mémoire (utilisation de points microniques et submicroniques). Si cet effet mémoire est effectivement observé, nous décrirons les paramètres d'impulsions (temps, tension, courant) à utiliser.

I. Les différents tests utilisés

1) Tests paramétriques

Les tests *paramétriques*, aussi appelés tests *statistiques*, sont des tests automatiques qui servent à vérifier l'état d'une plaque sortie de fabrication. Dans notre cas, il s'agit d'une mesure de résistance statique en un point de fonctionnement. Un courant faible est imposé à travers le point mémoire par deux plots de contact, et la tension correspondante est mesurée sur une autre paire de plots, de façon à éliminer la résistance du contact pointe – plot. La faible valeur du courant permet de se placer dans le régime linéaire, où la mesure de la résistance statique est significative. Cette procédure, beaucoup plus rapide qu'un balayage courant – tension, permet de mesurer les différents points mémoires d'une puce pour un grand nombre de puces, et de faire une analyse statistique :

- calculer les moyennes des résistances par type de point considéré
- étudier l'influence de la taille du point mémoire sur la résistance mesurée
- tracer des courbes de dispersion. Par exemple, dispersion cumulée des valeurs de résistance mesurées, en pourcentage du nombre total de points observés, en fonction de ces mêmes résistances, ou bien gaussienne de dispersion en R : nombre de valeurs mesurées dans une gamme choisie de résistances, en fonction des gammes de résistances.

Ainsi, dans le cas de la figure 4.1 (lot TINPT), environ 18% des points mesurés ont une résistance inférieure à $1\text{M}\Omega$ et présentent une forte dispersion, pour une taille donnée. Les 82% restant ont une résistance très peu dispersée, comprise entre 2 et 3 $\text{M}\Omega$ pour les points de taille $2\mu\text{m}$ (courbe bleue 10.10.20), entre 2 et 4 $\text{M}\Omega$ pour les points de taille $1,8\mu\text{m}$ (courbe rose 10.10.18), et entre 3 et 8 $\text{M}\Omega$ pour les points de taille $1,6\mu\text{m}$ (courbe orange 10.10.16).

- tracer des cartographies de résistances mesurées, dans une zone géographique de la plaque plus ou moins grande (voir figure 4.2).

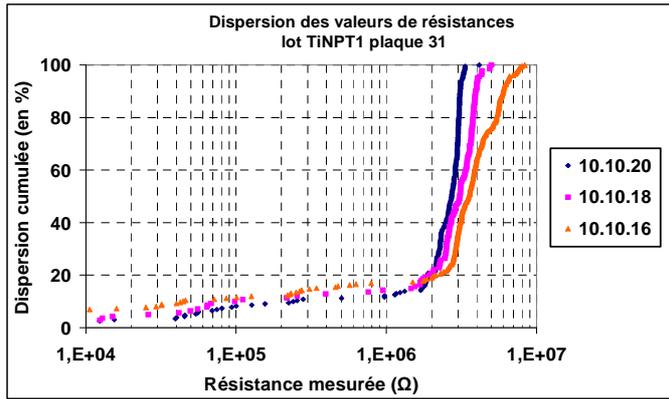


Fig 4.1 : représentation d'un diagramme de dispersion des résistances mesurées en paramétrique sur une plaque de points microniques du lot TINPT1 (plaque P31), en utilisant un courant de 100 nA et en lisant la tension résultante. Ce lot est sorti de fabrication en phase amorphe et les résistances mesurées, qui sont importantes. En abscisses : les valeurs de résistances mesurées ; en ordonnées : la dispersion cumulée, en % du nombre total de points testés.

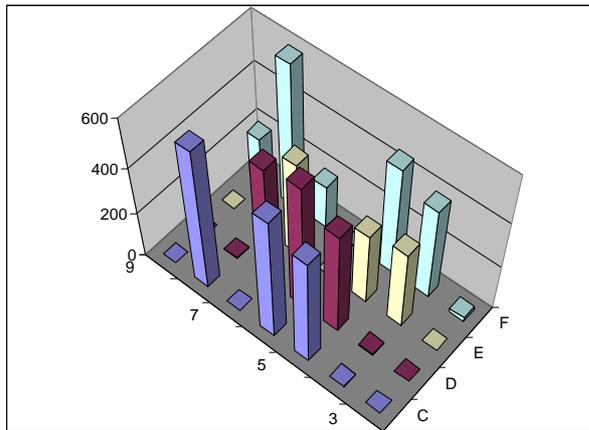


Fig 4.2 : cartographie des résistances de points mémoires mesurés (rectangles de taille 1,8 x 1,6 μm) en test paramétrique sur une plaque micronique du lot PCPT8 (plaque P07, motifs 7A). On peut supposer un effet de bords en ce qui concerne les basses résistances (courts-circuits) observées. La cartographie est ici représentée de façon à sonder les puces des lignes C à F et des colonnes 3 à 9 de la nappe.

La mesure en un point d'une résistance statique ne pose aucun problème dans le cas où le matériau est cristallin car le régime de conduction est ohmique (voir chapitre 2). Avec le matériau amorphe, il faut d'une part se limiter au régime linéaire et d'autre part rester loin des conditions de basculement (cristallisation). Les courants généralement utilisés lors de ces tests paramétriques, grâce aux modèles 450 ou S425 de la marque Keithley, sont donc de 50 à 200 μA dans le cas de plaques où le matériau à changement de phase est cristallin, et de 100 nA dans le cas de plaques où le matériau à changement de phase est amorphe

Dans tous les cas, ces tests paramétriques sont très utiles pour savoir si le procédé de fabrication peut être validé et si les dispositifs peuvent être utilisés dans des tests dynamiques plus élaborés.

Des motifs particuliers (électrodes isolées, sans le motif de matériau à changement de phase) permettent de vérifier l'état d'isolement des électrodes ou au contraire de détecter d'éventuels courts-circuits inopinés.

2) Tests dynamiques

a) Principe de la méthode

Le but des tests *dynamiques* ou *impulsionnels* que nous avons mis en place est de caractériser l'effet mémoire de nos cellules PC-RAM, dans des conditions représentatives du fonctionnement réel. Le point mémoire est soumis à des impulsions de tension et de durée

variables, afin de forcer le matériau à changement de phase à basculer de la phase amorphe à la phase cristalline ou vice-versa.

Notons que les caractéristiques quasi-statiques étudiées au chapitre 3 sur la phase amorphe nous donnent une indication des tensions à appliquer en test dynamique, notamment en ce qui concerne le processus de cristallisation. La figure 4.3 rappelle cette caractéristique, avec les domaines de fonctionnement : lecture aux faibles tensions, et écriture (cristallisation) aux tensions supérieures à la tension seuil ; le domaine d'effacement se situe quant à lui aux tensions encore plus importantes. Compte tenu des effets thermiques propres au régime d'étude quasi-statique discutés au chapitre 3, il faut attendre des tensions d'écritures plus élevées pour le régime impulsionnel.

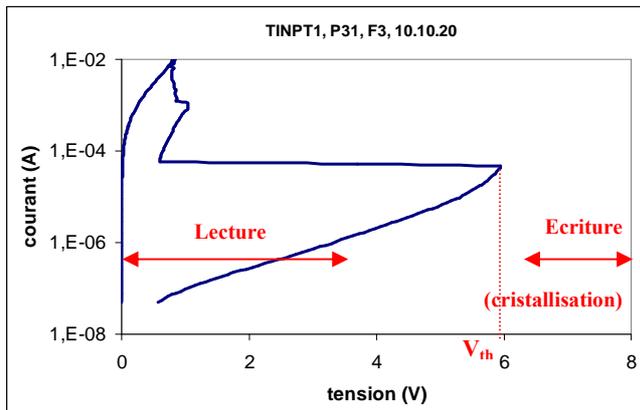


Fig 4.3 : représentation des domaines de lecture et d'écriture à considérer sur les tests quasi-statiques pour application aux impulsions des tests dynamiques

b) Appareillage

Afin d'effectuer les tests dynamiques sur les points mémoires PC-RAM, différents équipements ont été utilisés :

- un banc de test avec deux pointes manuelles
- un générateur d'impulsions : modèle 8110 de la marque Hewlett Packard, qui permet de faire des impulsions de 200 mV à 20 V avec des fronts de montée et de descente de 2 ns minimum et des paliers de durée 5 ns minimum.
- un oscilloscope numérique : modèle 54540A de la marque Hewlett Packard, qui permet d'étudier jusqu'à quatre voies différentes, et qui travaille avec une fréquence d'échantillonnage de 500 MHz.
- différentes résistances de charge, de valeur généralement comprise entre 50 et 500 Ω , pour la mesure du courant.

Le schéma de la figure 4.4 montre le montage électrique utilisé pour ces tests dynamiques. Notons que pour avoir des signaux propres sur des temps d'impulsion aussi courts que ceux que nous utilisons, il a fallu prendre quelques précautions comme relier les masses des deux pointes manuelles, et aussi garder l'adaptation 50 Ω en ajoutant une résistance de cette valeur entre l'âme et la gaine de la pointe d'entrée. Ces précautions ont permis de limiter au mieux les réflexions de signaux, et les formes « capacitives » des créneaux.

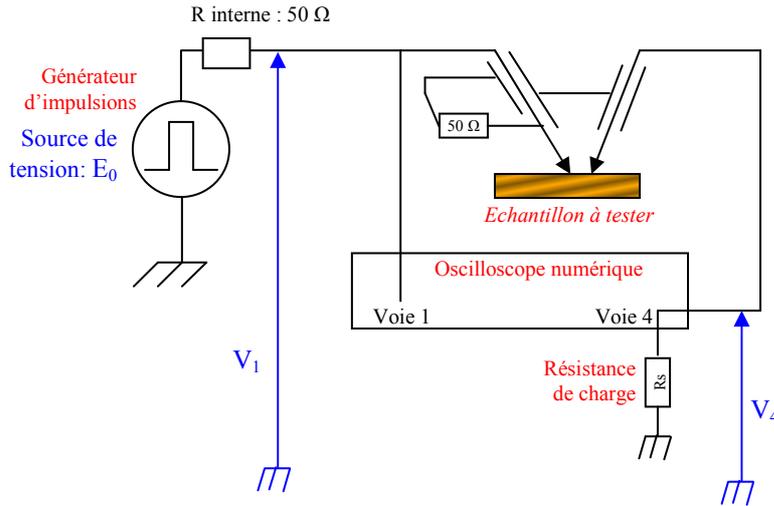


Fig 4.4 : schéma du dispositif de test dynamique utilisé sur des mémoires PC-RAM pour faire basculer les points mémoire d'une phase à l'autre par impulsion de tension

Dans les paragraphes qui suivent, la tension notée V_1 sera la tension appliquée au système constitué par le point mémoire et la résistance série, et V_4 la tension mesurée aux bornes de la résistance de charge ; c'est donc V_4 qui permet d'accéder au courant I . La tension réellement appliquée au point mémoire est donc $V_d = V_1 - V_4$, et la résistance du point mémoire est : $R = \frac{V_d}{I} = \frac{V_1 - V_4}{I}$. En effet, on prend généralement une résistance de charge de 50Ω en

amorphisation (ce qui permet de garder l'adaptation des impédances) car il faut apporter une quantité d'énergie suffisamment grande donc ne pas trop limiter le courant par cette résistance série qui ne sert ici qu'à mesurer le courant traversant le point mémoire.

On vérifie sur l'oscilloscope que les tensions V_1 aux bornes du point mémoire en série avec la résistance, la tension V_4 aux bornes de la résistance de charge, donc le courant I qui traverse le point mémoire, et la tension $V_d = V_1 - V_4$ aux bornes du point mémoire seul, sont des fonctions quasi-linéaires de la tension de consigne V_0 qu'on demande de délivrer au générateur d'impulsion (voir figure 4.5).

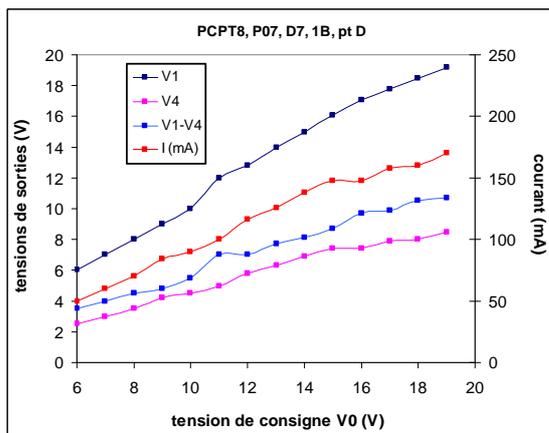


Fig 4.5 : vérification de l'augmentation des tensions de sortie et du courant traversant le point mémoire en fonction de la tension de consigne demandée au générateur d'impulsion, pour un même point mémoire sur lequel aucun basculement d'amorphisation n'a été observé au cours des impulsions successives de hauteur $V_1 - V_4$ et de durée 15 ns.

La plupart des plaques de type PCPT montrent en sortie de fabrication un état cristallin à cause de l'étape de recouvrement du pion de $Ge_2Sb_2Te_5$ par de la silice amorphe dont le dépôt se fait par PECVD à $220^\circ C$; la première étape est donc de procéder à l'amorphisation du point mémoire à caractériser. Pour cela, on applique une impulsion de 10 à 20 ns dont la

tension est augmentée progressivement de 1 V à 18 V par pas de 1 V, afin de mesurer le plus petit courant d'amorphisation nécessaire sans risquer d'endommager le point mémoire ou une électrode. Pour contrôler à chaque fois l'état du matériau à changement de phase, on applique une impulsion de lecture de 200 ns et 0,5 V avant et après chaque impulsion d'amorphisation (voir figure 4.6). Le courant traversant le dispositif est mesuré grâce à la résistance de charge.

Si le matériau est resté cristallin, le courant et la tension correspondante V_4 sont inchangés. Au contraire, l'amorphisation du point mémoire entraîne une forte diminution du courant et la tension V_4 ne montre plus de créneau mesurable (figure 4.7). Cependant, il arrive que le point mémoire soit endommagé lors de l'essai, et se mette en circuit ouvert : dans ce cas aussi, le créneau de V_4 disparaît. Afin de trancher entre ces deux cas, seul un test quasi-statique, permet de vérifier l'état réel du point.

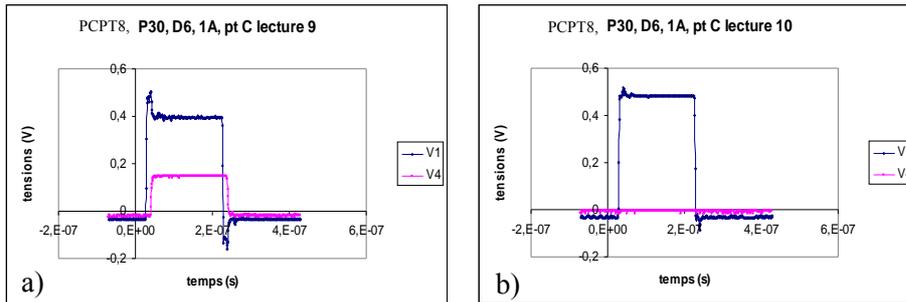


Fig 4.6 : impulsions de lecture dynamique de 0,5 V pendant 200 ns sur un point mémoire PC-RAM micronique :
 a) avant impulsion d'amorphisation
 b) après impulsion d'amorphisation

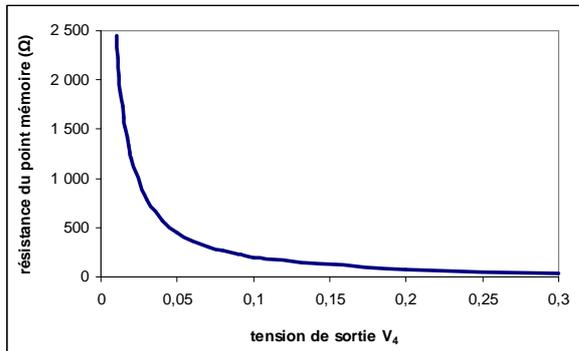


Fig 4.7 : allure de la résistance du point mémoire PC-RAM lue en test dynamique par impulsion de $V_0 = 0,5$ V et de 200 ns, en fonction de la tension de sortie V_4 (lue à l'oscilloscope), pour une résistance de charge de 50 Ω , et en supposant que l'adaptation d'impédance du système est bonne, c'est à dire que la tension de consigne V_0 imposée au générateur d'impulsion est égale à la tension V_1 aux bornes du point mémoire et de la résistance série, lue à l'oscilloscope.

De la même façon, pour obtenir la cristallisation, on imposera une impulsion de durée plus longue qu'en amorphisation (100 à 200 ns) telle que la tension $V_d = V_1 - V_4$ aux bornes du point mémoire soit supérieure à la tension seuil V_{th} étudiée au chapitre 3, et qui est le paramètre important à dépasser pour pouvoir engendrer la transition électronique amorphe résistif \rightarrow amorphe conducteur. La réussite de la cristallisation est vérifiée par une opération de lecture et l'obtention d'un créneau de la tension V_4 , montrant un courant important donc un état de faible résistance du point mémoire.

Dans toutes les impulsions de lecture avant et après processus d'amorphisation ou de cristallisation, nous avons pris une tension de consigne V_0 de 500 mV, suffisamment faible pour ne pas dépasser la tension seuil du matériau à changement de phase (voir figure 4.6 ci-dessus), afin de ne pas endommager celui-ci, ou tout au moins le perturber ; en effet, une lecture sur un point mémoire amorphe avec une tension supérieure à la tension seuil engendrerait la cristallisation du point en cours de lecture, puisque les temps d'impulsion en lecture et en cristallisation sont voisins (de l'ordre de 100 à 200 ns).

c) Limitations des tests dynamiques

La principale difficulté provient de la variation de l'impédance du circuit lors de la transition du dispositif entre état amorphe et état cristallin. Il y a plusieurs conséquences :

impossibilité de réaliser l'adaptation exacte des impédances

avec une commande en tension, le courant est mal contrôlé (en particulier augmentation du courant lors de la cristallisation)

difficulté aussi avec le contrôle de la tension V_1 appliquée au montage (figure 4.8).

En effet, le générateur calcule la tension source $E_0 = V_0 \times \frac{Z_{prog} + 50}{Z_{prog}}$ en fonction de la tension

de consigne V_0 et de l'impédance du montage Z_{prog} qu'il faut programmer : Si l'impédance réelle du montage Z_{eff} est différente de Z_{prog} , la tension V_1 sera différente de V_0 , selon la

relation : $V_1 = E_0 \times \frac{Z_{eff}}{Z_{eff} + 50} = V_0 \times \frac{Z_{eff}}{Z_{prog}} \times \frac{Z_{prog} + 50}{Z_{eff} + 50}$. La tableau 4.1 montre l'influence de

Z_{eff} et Z_{prog} sur la tension V_1 , en prenant deux valeurs d'impédance de 100 Ω et 1 M Ω représentative respectivement des états cristallins et amorphe.

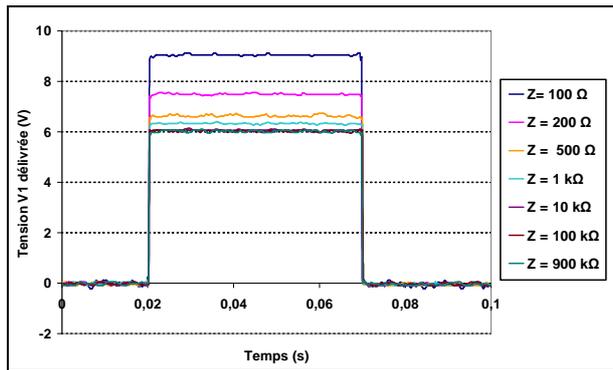


Fig 4.8 : Influence de la valeur Z_{prog} programmée pour l'impédance du circuit sur la tension de sortie réelle V_1 du générateur. Cas d'une impulsion de durée 50 ms et de valeur de tension nominale $V_0 = 6 V$.

$V_0 = 6 V$	Programmé	V_1 (mesurée)	$I_{calculé}$
$Z_{effectif} = 1 M\Omega$	$Z_{prog.} = 1 M\Omega$	6 V	6 μA
	$Z_{prog.} = 100 \Omega$	9 V	9 μA
$Z_{effectif} = 100 \Omega$	$Z_{prog.} = 1 M\Omega$	4 V	40 mA
	$Z_{prog.} = 100 \Omega$	6 V	60 mA

Tableau 4.1 : Tension effective aux bornes du dispositif en fonction de l'impédance d'entrée réelle (effective) et de l'impédance d'entrée programmée (valeur entrée dans le générateur d'impulsions)

L'idéal serait donc de travailler avec des impulsions de courant plutôt qu'avec des impulsions de tension, car dans ce cas la variation de la résistance du circuit au cours des transformations de phase serait sans importance. Malheureusement, ce type de générateurs n'existe pas pour le domaine de temps qui nous concerne. On pourrait aussi utiliser un générateur d'impulsions de tensions de fortes valeurs en association avec une très forte

résistance de charge pour contrôler le courant, mais alors le temps de montée serait sérieusement augmenté (par exemple $\tau = 100$ ns pour $R_s = 100$ k Ω et $C = 1$ pF) et des problèmes d'adaptation d'impédance apparaîtraient également.

Par ailleurs, nous sommes également confrontés à une autre difficulté pour ces tests dynamiques sur points mémoires : la différence de longueur de câble (résistance voisine de 0,1 Ω et capacité de 150 pF/m) entre les voies de mesure de V_1 et V_4 sur l'oscilloscope (2 m) est responsable d'un décalage d'environ 15 ns entre ces deux signaux (figure 4.9). Remarquons qu'en pratique, ce décalage n'est gênant que pour l'observation de signaux courts (amorphisation).

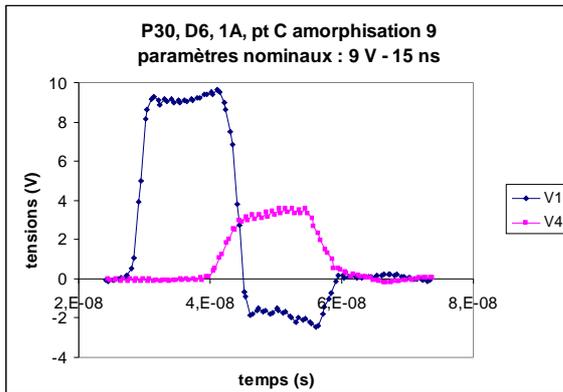


Fig 4.9 : allure des signaux de tensions mesurées à l'oscilloscope pendant une impulsion d'amorphisation de durée 15 ns et de tension de consigne $V_0 = 9$ V, sur un point mémoire micronique (lot PCPT8) de diamètre 1,6 μm . La courbe bleue représente la tension V_1 aux bornes du circuit complet (point mémoire + résistance de charge), et la courbe rose représente la tension aux bornes de la résistance de charge seule, indiquant le niveau de courant.

3) Tests quasi-statiques

Des mesures quasi-statiques, sont nécessaires au cours des tests dynamiques pour pouvoir vérifier l'état du matériau à changement de phase. En supprimant dans le montage électrique l'oscilloscope et en ajoutant un analyseur de semi-conducteur HP4155, on peut tracer une caractéristique $I(V)$. Si cette caractéristique présente la forme non linéaire de celle vue au chapitre 2, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.10 où l'on observe en plus une cristallisation partielle du matériau au cours du test, alors nous sommes en présence de la phase amorphe du matériau CP. Si par contre l'analyseur ne peut pas tracer de caractéristique ou s'il indique des valeurs de résistance extrêmement grandes, c'est que nous sommes en circuit ouvert du fait d'une dégradation. S'il trace une caractéristique linéaire, c'est qu'on est en présence de la phase cristalline.

De plus, ces tests quasi-statiques servent également à lire la résistance du point après une impulsion de cristallisation ou d'amorphisation (figure 4.11)

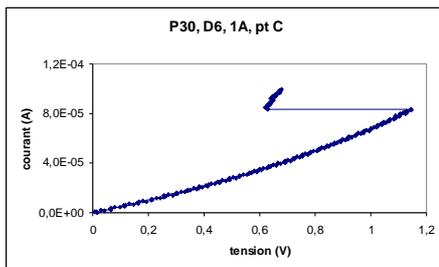


Fig 4.10 : allure de la caractéristique électrique $I(V)$ obtenue sur un analyseur de semi-conducteurs lors d'un test quasi-statique, après une lecture indiquant un courant très faible en test dynamique.

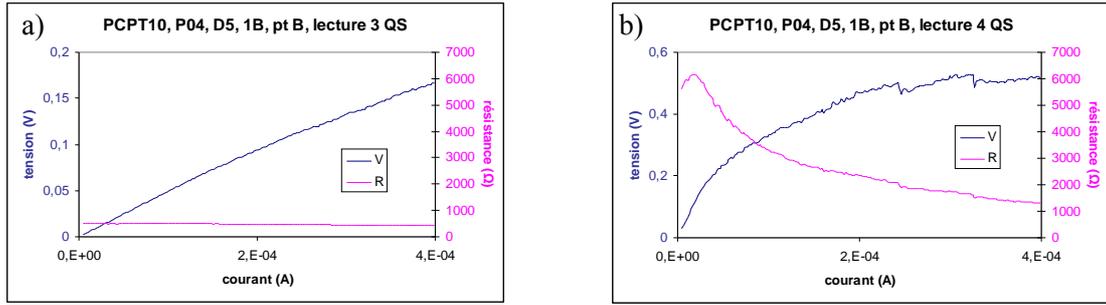


Fig 4.11 : lectures en mode quasi-statique sur un point mémoire PC-RAM submicronique (lot PCPT 10) :
 a) avant impulsion d'amorphisation b) après impulsion d'amorphisation

II. Analyse des lots microniques

1) Analyse des tests paramétriques

La réalisation technologique des dispositifs microniques de type PCPT, dont nous rappelons la structure en figure 4.12, a d'abord été contrôlée par une analyse des résistances de tous les points mémoires testés en paramétrique sur les plaques sorties de fabrication.

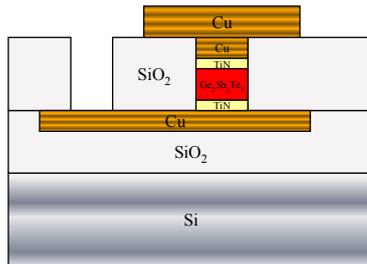


Fig 4.12 : représentation schématique d'échantillons PC-RAM de type PCPT

La figure 4.13 représente la distribution cumulée en pourcentage du nombre de points mesurés en fonction de leur résistance. Les points mémoires ont presque tous une résistance comprise entre 100 Ω et 200 Ω , ce qui correspond à l'état cristallin : la cristallisation s'est donc normalement effectuée lors du dépôt SiO_2 PECVD à 220°C d'encapsulation des points mémoires issus de gravure. Nous observons également quelques points mémoires à résistance très basse, donc en court-circuit, à raison de quelques %. De même, certains points mémoires, de l'ordre de quelques % également, présentent des valeurs de résistance anormalement élevées, correspondant à une mauvaise ouverture. La variante de diamètre 1 μm présente une distribution décalée vers les fortes valeurs, avec une dispersion plus forte. On peut attribuer cette différence à un médiocre contrôle des procédés de fabrication pour cette géométrie, et notamment à une mauvaise ouverture par planarisation CMP de ces petits points. Pour les dimensions supérieures, les résistances mesurées sur la plaque varient de façon monotone décroissante avec la taille des points mémoires (figure 4.14). Les résistances mesurées en paramétrique sont comparées avec des résistances attendues d'après le modèle basé sur la loi

$$R = \frac{\rho e}{S}$$
 où R est la résistance, ρ la résistivité, e l'épaisseur du matériau, et S la section du point mémoire. On observe peu de différence au niveau de la cohérence du modèle et de la mesure expérimentale, entre le cas où on prend le modèle avec taille S nominale de points mémoires, et celui où on considère le modèle avec taille S réelle. A ce propos, un contrôle

dimensionnel au MEB a montré que les tailles réelles sont plus grandes que les tailles nominales, d'autant plus que le point est gros (voir tableau 1.4 du chapitre 1). L'écart entre diamètre nominal et diamètre réel n'explique pas les valeurs mesurées pour la résistance. La

loi à considérer est en fait : $R = \frac{\rho e}{S} + R_0$ avec $\rho \approx 3,8.10^{-4} \Omega.m$ et $R_0 \approx 87 \Omega$. Cette résistance

R_0 qui apparaît ici dans notre nouveau modèle peut venir aussi bien des résistances de contact, que des résistances d'interfaces entre couches.

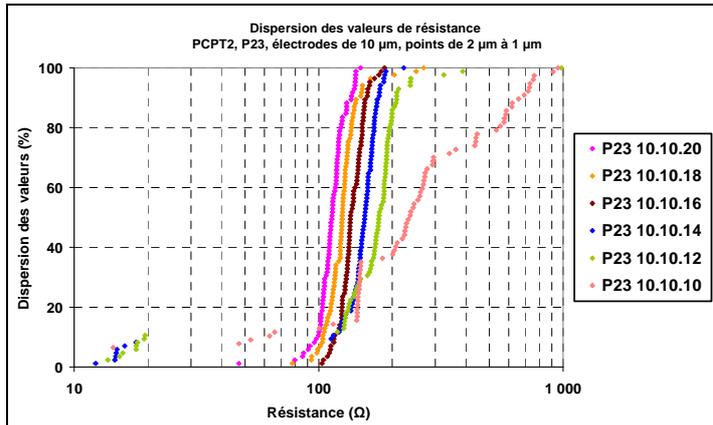
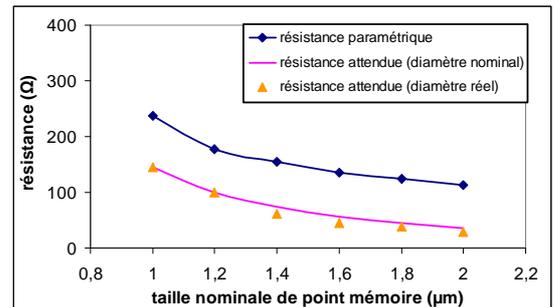


Fig 4.13 : distribution cumulée des valeurs de résistances mesurées en test paramétrique sur le lot micronique PCPT2 en sortie de fabrication (état cristallin). En ordonnées : la dispersion cumulée en % du nombre total de mesures ; en abscisses : les valeurs de résistances mesurées. Les tailles nominales de points étudiés sont 2 μm , 1,8 μm , 1,6 μm , 1,4 μm , 1,2 μm , et 1 μm .

Fig 4.14 : tracé de la résistance (attendue ou mesurée en paramétrique) en fonction de la taille des points mémoires, à la température ambiante. Les résistances attendues ont été calculées en utilisant une valeur de résistivité du matériau CP dans son état cristallin de $3,8.10^{-4} \Omega.m$, et des valeurs de tailles de points nominales ou réelles. Les résistances mesurées en paramétrique sont les valeurs à 50 % de dispersion cumulée sur les courbes de la figures 4.13.



2) Amorphisation

a) Paramètres d'amorphisation

Les essais d'amorphisation ont été effectués d'une part sur des points cristallins sortis de fabrication, et d'autre part sur des points d'abord amorphisés en dynamique, puis cristallisés en dynamique ou en quasi-statique.

Les courants mis en jeu pour l'amorphisation sont modérément limités par la résistance de charge et généralement compris entre 20 et 40 mA pour des tensions imposées comprises entre 8,5 et 16 V. Les résistances de points mémoires de 1 et 1,2 μm de diamètre, de 100 à 500 Ω avant impulsion, deviennent comprises entre 20 et 100 k Ω après impulsion. Les changements de phase ne sont effectifs que sur des points de taille inférieure ou égale à 1,2 μm .

La durée des impulsions ayant conduit à une amorphisation réussie est toujours comprise entre 10 et 15 ns. Aucune amorphisation n'a pu être obtenue avec des impulsions de

durée inférieure à 10 ns. Par ailleurs, les temps de montée et de descente semblaient ne pas avoir d'influence sur la résistance finale.

Des cristallisations en mode quasi-statique ont été effectuées sur des points amorphisés en dynamique avec la résistance de charge : les courbes $I(V)$ sont identiques à celles effectuées sur des points mémoires amorphisés sans résistance de charge. On a ainsi pu noter une tension de seuil comprise entre 1 et 2 V (figure 4.15), correspondant à des courants de basculement compris entre 2 et 8 mA.

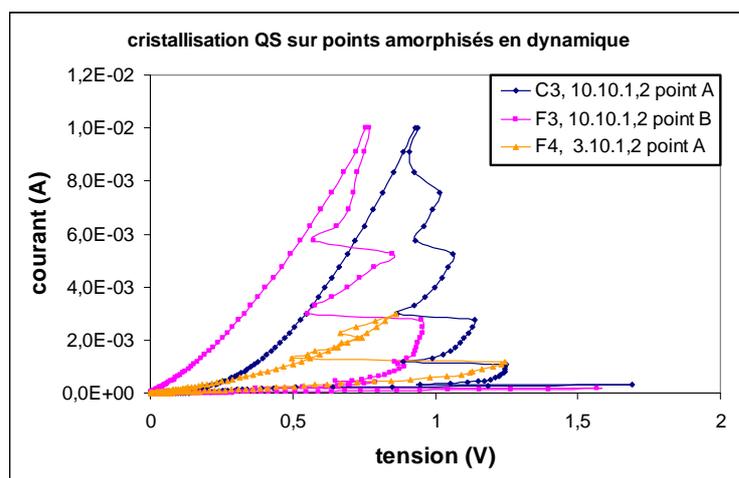


Fig 4.15 : tracé des caractéristiques IV sur des points du lot PCPT2 amorphisés en dynamique (impulsions de 20 V et 15 ns).

Ce test quasi-statique permet, outre de cristalliser, de déterminer les tensions seuils V_{th} qui sont ici respectivement : 1,7 V, 1,6 V, et 1,3 V

b) Mise en évidence d'une amorphisation partielle

La répétabilité des paramètres d'impulsions d'amorphisation est faible d'un point mémoire à l'autre, puisque les niveaux de courant pendant l'impulsion sont variables et que les résistances de points mémoires après impulsion sont variables également. Par contre, le niveau de résistance finale est dépendant du courant traversant le point mémoire pendant l'impulsion d'amorphisation : plus le courant augmente plus la résistance est élevée.

De plus, plusieurs impulsions d'amorphisation successives engendrent une augmentation progressive de la résistance du point mémoire : il apparaît d'ailleurs que le nombre d'impulsions nécessaire pour amorphiser le point diminue lorsque leur intensité augmente. On remarque sur la figure 4.16a que l'on passe d'une résistance initiale de 200 Ω à une résistance finale de 20 k Ω (mesures faites en quasi-statique) après quatre impulsions de 15 V et d'une durée de 12 ns. Cette valeur de 20 k Ω est cependant très éloignée des quelques M Ω mesurés sur des lots sortis de fabrication en phase amorphe. De même, en faisant des lectures directes par impulsions sur test dynamique (figure 4.16b), on se rend compte que la résistance d'un point mémoire peut augmenter graduellement après chacune des cinq impulsions d'amorphisation appliquées, pour passer d'un état initial de 128 Ω à un état final de 2,4 k Ω . Dans tous les cas, on constate que la variation du niveau de résistance entre deux impulsions consécutives est faible (de l'ordre de quelques %) pour les premières, et plus importante dans les suivantes. Si l'on poursuit de la sorte en opérant un nombre suffisant d'impulsions d'amorphisation, on observe parfois une détérioration soit du point soit d'une électrode, surtout lorsque la valeur de la résistance série est faible, ce qui conduit à un dispositif en circuit ouvert.

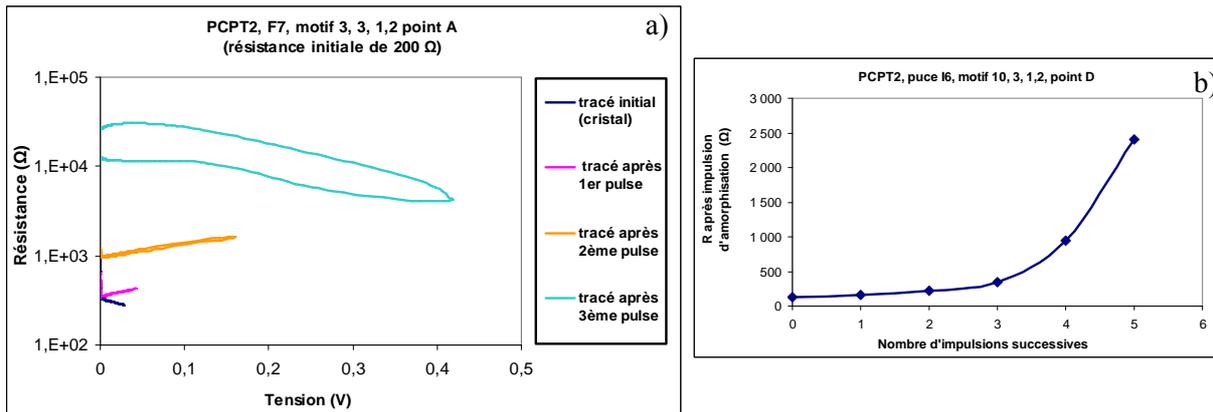


Fig 4.16 : suivi de l'état d'un point mémoire soumis à des impulsions d'amorphisation successives de 12 ns et 15 V sur un même point de diamètre 1,2 μm , permettant d'augmenter la résistance. Courbes enregistrées sur :
 a) PCPT2, F7, 3.3.1.2, point A à l'analyseur HP4155 en faisant un tracé $I(V)$ en mode quasi-statique.
 b) PCPT2, I6, 10.3.1.2 en lecture dynamique par impulsion au générateur

La figure 4.17 représente l'allure de la tension V_1 et du courant I dans le dispositif observés à l'oscilloscope pendant quatre impulsions d'amorphisation successives, pour $Z_{\text{prog}} = 1 \text{ M}\Omega$.

On constate que la tension V_1 appliquée, inférieure à la valeur programmée $V_0 = 12 \text{ V}$, augmente en fonction du nombre d'impulsions générées. Ceci reste cohérent avec le tableau 4.1 : étant donné que, au fur et à mesure des impulsions successives d'amorphisation, la résistance du point augmente, donc que l'impédance réelle du circuit augmente, la tension V_1 appliquée augmente également, pour une même impédance programmée. En même temps que la tension augmente graduellement aux bornes du dispositif, on observe que le courant I diminue progressivement, puisque la résistance du point mémoire augmente. Tout ceci est conforme à ce que nous avons déjà expliqué plus haut sur la principale limitation des tests dynamiques.

Remarquons que la forme des signaux pendant une impulsion d'amorphisation réussie, même partiellement comme c'est le cas pour la figure 4.17, ne montre aucune élévation brusque de tension ou chute brusque du courant traversant le point mémoire. Ceci reste cohérent avec ce que nous avons expliqué dans le chapitre 1 sur le principe de fonctionnement des mémoires PC-RAM. En effet, rappelons-nous que l'amorphisation a lieu après passage à la phase liquide puis trempe thermique. Il est donc clair que la fusion du matériau (même partielle) intervient bien pendant la durée de l'impulsion, mais que la transition liquide \rightarrow amorphe ne peut avoir lieu qu'après la coupure de l'impulsion, c'est à dire à la descente en température. Une variation de tension et de courant au cours de l'impulsion, si elle était visible, ne pourrait que traduire une différence de résistivité électrique entre la phase liquide et la phase amorphe, chose sur laquelle aucune donnée n'est disponible dans la littérature.

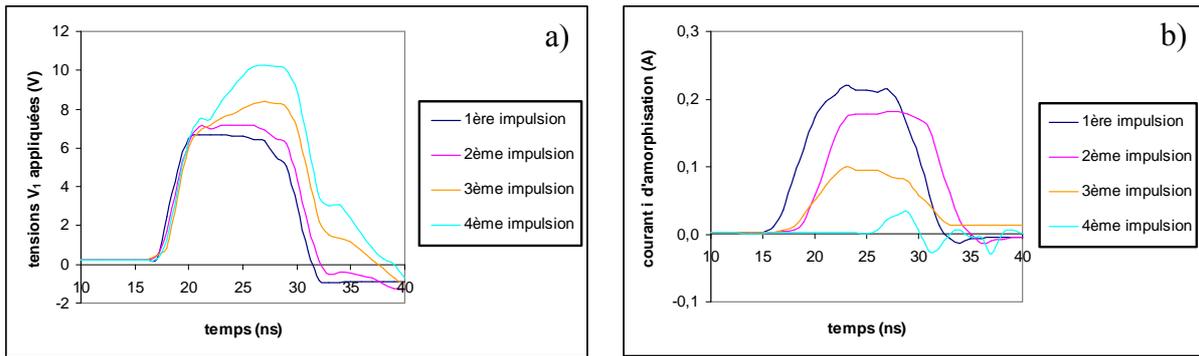


Fig 4.17 : visualisation à l'oscilloscope de quatre impulsions d'amorphisation successives sur un point mémoire micronique (Lot PCPT2), au travers de la variation en fonction du temps de : a) la tension V_1 appliquée aux bornes du circuit et b) le courant I traversant le circuit

Au final, nous pouvons faire trois constats importants :

- premièrement, plus le courant traversant le point mémoire pendant une seule impulsion d'amorphisation de durée constante augmente, plus la résistance finale du point augmente
- deuxièmement, on arrive à augmenter le niveau de résistance graduellement en appliquant des impulsions successives
- troisièmement, les rapports de résistances, entre la phase amorphe issue de plusieurs amorphisations successives et la phase cristalline, sont relativement importants et de l'ordre de 10^2 , donc suffisants pour la lecture, mais malgré tout assez éloignés des rapports 10^3 à 10^4 que l'on trouve sur les mesures de résistivité par la méthode 4 pointes sur un matériau déposé pleine tranche.

Ces trois observations nous conduisent à faire l'hypothèse d'une amorphisation partielle du point mémoire comme l'illustre la figure 4.18.

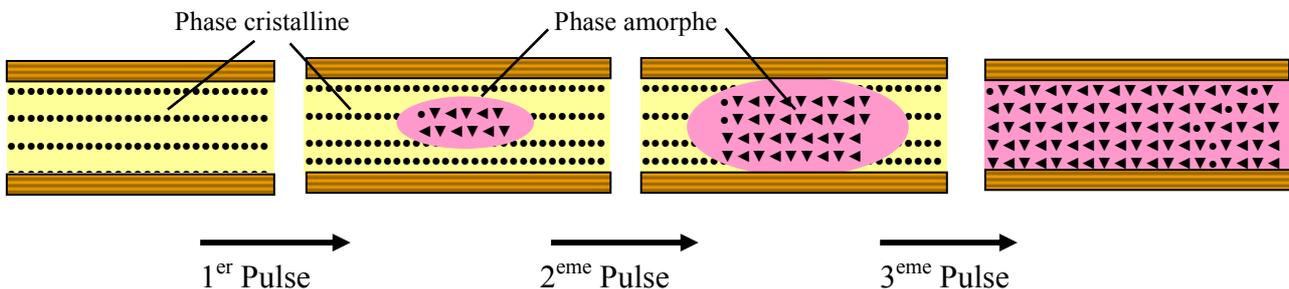


Fig 4.18 : amorphisation partielle d'un point mémoire. Les zones roses correspondent à la phase amorphe, les zones jaunes à la phase cristalline, et les bandes cuivrées en dessus et en dessous du point mémoire représentent les électrodes.

c) Influence de l'amorphisation partielle sur l'étape de cristallisation ultérieure

Le profil de croissance de la phase amorphe (forme ellipsoïdale) tel qu'il est attendu (figure 4.19) correspond aux données fournies par les modèles de la littérature [140] et de nos simulations (voir chapitre 5). Si le volume de cette phase correspond aux modèles alors les lignes de courant passeront par la périphérie du point mémoire, restée cristalline, puisque la phase cristalline est beaucoup plus conductrice que la phase amorphe. Le courant nécessaire pour fondre le point à cet endroit peut être moins élevé que celui pour amorphiser un point dans un état initial totalement cristallin, vu que la densité de courant j est très élevée. C'est ainsi que les courants utilisés pour la cristallisation sont susceptibles de provoquer la fusion en périphérie du point, là où la phase amorphe est la moins large, donc où la densité de courant est la plus importante. En supposant une durée d'impulsion suffisamment longue, l'environnement du point mémoire se sera échauffé et la phase liquide en périphérie du point mémoire deviendra cristalline à cause de la faible vitesse de refroidissement à la coupure de l'impulsion. Donc, dans ce processus, on court-circuite par les bords du point, donc on chauffe par les bords et non plus par le centre, ce qui ne fera pas beaucoup évoluer le volume de matériau ayant changé de phase : la cyclabilité sera donc compromise.

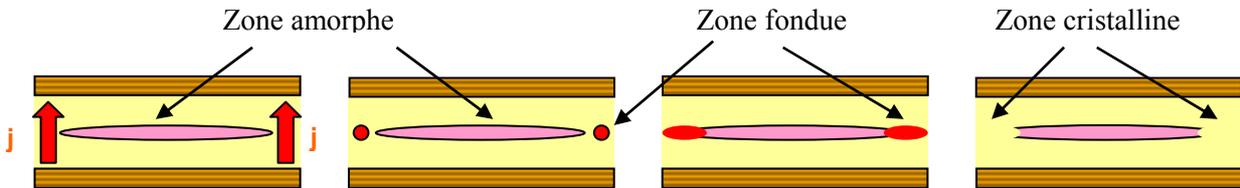


Fig 4.19 : passage du courant et processus de fusion sur un point partiellement amorphe
Même symbolisme des couleurs que pour la figure 4.18.

3) Cristallisation

La cristallisation des points mémoires a également été réalisée avec le même montage que pour l'amorphisation, en changeant la résistance de charge. Les courants traversant le point mémoire pendant l'impulsion de cristallisation sont compris entre 3 et 6 mA pour des tensions imposées de 2V. Lors de ces essais de cristallisation on a pu noter 2 cas différents :

- 1^{er} cas : on ne mesure aucune différence de résistance avant et après impulsion, ce qui montre que la cristallisation a échoué. Ce cas a été obtenu pour des durées d'impulsions courtes, typiquement inférieures à la microseconde. On observe alors une chute de tension du signal V_1 - V_4 aux bornes du point mémoire seul (figure 4.20a), au bout d'un temps de basculement τ (environ 25 ns).
- 2^{ème} cas : on mesure une différence notable de résistance avant et après impulsion, ce qui montre que la cristallisation a réussi. Alors on peut observer soit :
 - absence de chute de tension : ce cas est obtenu lorsque les durées d'impulsion sont longues et supérieures à la dizaine de μs (figure 4.20b). Le pas temporel de mesure à l'oscilloscope pour ces impulsions longues est en général important (> 20 ns). Or le délai τ précédant le basculement de tension, lorsqu'il est observé, est compris entre 4 et 20 ns ; il est donc possible que ce basculement

ait bien lieu mais il n'est pas observé à cause de l'intervalle d'échantillonnage des tensions V_1 et V_4 sur l'oscilloscope.

- une chute de tension au bout du temps de basculement τ : ce cas est obtenu lorsque les durées d'impulsion sont courtes et de l'ordre de la centaine de ns (figure 4.20c). La fréquence d'échantillonnage de l'oscilloscope peut ici devenir inférieure au délai de basculement τ , ce qui fait qu'on peut observer clairement la chute de tension. La durée de ces impulsions est toujours supérieure à la microseconde. On remarque que le courant qui circule dans le point se situe entre 3 et 4 mA et que la chute de tension dans le dispositif associée au basculement est comprise entre 0,7 et 1,8V.

Le basculement observé en tension est donc difficile à analyser. A priori, on pourrait penser qu'il correspond à un changement de résistance du matériau CP ; pourtant il apparaît aussi lorsque la cristallisation a échoué.

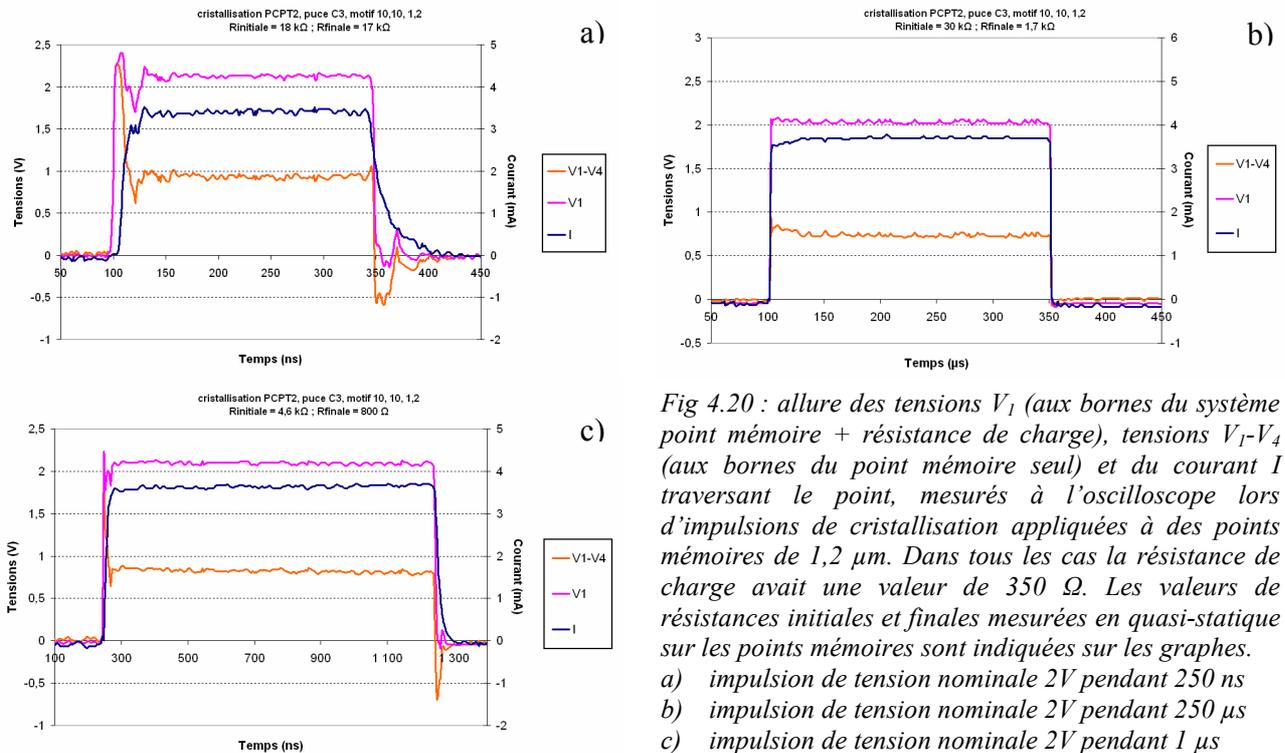


Fig 4.20 : allure des tensions V_1 (aux bornes du système point mémoire + résistance de charge), tensions V_1-V_4 (aux bornes du point mémoire seul) et du courant I traversant le point, mesurés à l'oscilloscope lors d'impulsions de cristallisation appliquées à des points mémoires de $1,2 \mu\text{m}$. Dans tous les cas la résistance de charge avait une valeur de 350Ω . Les valeurs de résistances initiales et finales mesurées en quasi-statique sur les points mémoires sont indiquées sur les graphes.

a) impulsion de tension nominale 2V pendant 250 ns
 b) impulsion de tension nominale 2V pendant 250 μs
 c) impulsion de tension nominale 2V pendant 1 μs

Les tests dynamiques de cristallisation sont analysés en figure 4.21, où l'on a étudié l'influence du courant mesuré qui traverse le point mémoire et du temps d'impulsion sur le basculement du point. Nous nous rendons compte que les impulsions tentées sur des points de 1 et $1,2 \mu\text{m}$ de diamètre n'ont conduit à des cristallisations effectives, c'est à dire à une diminution de la résistance du point mémoire d'un facteur suffisamment grand, que pour des courants de l'ordre de 3 à 7 mA, et des temps d'impulsion supérieurs à la dizaine de microsecondes.

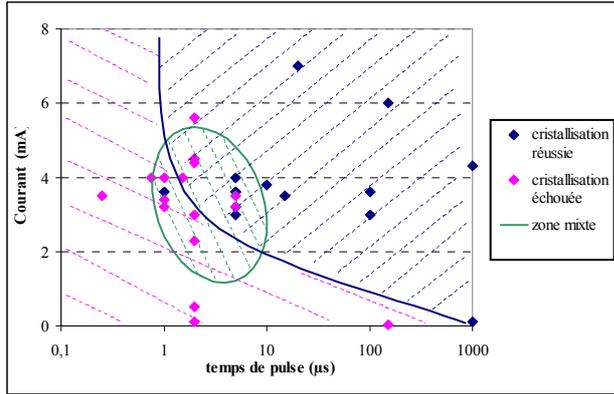


Fig 4.21 : représentation des points de fonctionnement (courant, temps) utilisés lors des essais de cristallisation en test dynamique sur des points mémoires de 1 µm ou 1,2 µm.

Il faut maintenant savoir pourquoi, lorsque l'on diminue la durée de l'impulsion, on ne procède pas à la cristallisation, même si on observe une forte chute de résistance au cours de l'impulsion, alors que la durée d'une impulsion de cristallisation réussie peut être, d'après la littérature, de l'ordre de 100 ns. On peut avancer l'hypothèse que sur des impulsions longues, la cristallisation se fait après fusion du point lorsque cette impulsion a été coupée (figure 4.22).

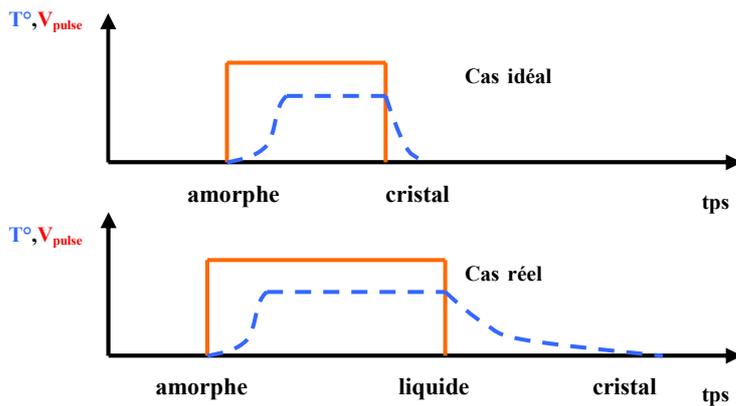


Fig 4.22 : Deux modèles de cristallisation (à la fin du pulse, ou à la descente en température). En bleu, le profil température - temps, et en rouge le profil tension imposée - temps

Nous venons de montrer la présence d'un basculement en tension aux bornes du dispositif, pour les échantillons dont la cristallisation a été prouvée par différence du niveau de résistance (figures 4.20c). En effet la tension chute de 2,2 V à 0,8 V après un temps de quelques nanosecondes (entre 4 et 20 ns). On retrouve dans de nombreux articles [141 à 143] l'existence d'un délai de basculement pouvant aller de quelques nanosecondes à plusieurs microsecondes, ce délai étant fonction des tensions appliquées. Malgré tout, les données les plus récentes sur des points de faibles tailles (80 × 80 nm) ne le mentionnent pas [4] [144]. On remarque que la tension initiale aux bornes du dispositif varie en fonction de la résistance initiale du point mais que la tension finale reste par contre toujours comprise entre 0,8 et 1 V.

Au début de l'impulsion, la tension V_1 délivrée par le générateur est intégralement appliquée aux bornes du dispositif, car la valeur R_s de la résistance de charge est négligeable par rapport à la résistance R_d du point mémoire. Puis la résistance du point diminue jusqu'à une valeur comprise entre 200 et 300 Ω. L'augmentation de courant qui suit le basculement en tension peut être due au passage dans l'état conducteur de la phase amorphe mais aussi directement à la phase liquide. En effet on ne sait pas situer pour l'instant la conductivité du

liquide par rapport à la conductivité du cristal et de l'amorphe conducteur. En ce qui concerne l'alliage GeTe, proche de notre matériau, des données récentes [145] indiquent que la phase liquide est plus conductrice que la phase cristalline. Ainsi on ne sait pas encore à quoi attribuer ce palier ayant une résistance comprise entre 200 et 300 Ω . Par contre, si le phénomène de fusion est induit par le basculement en tension, alors il est nécessaire de limiter le courant tout en gardant la tension constante.

De même que pour le processus d'amorphisation nous avons observé que des impulsions successives faisaient augmenter progressivement le niveau de résistance du dispositif, ce que nous avons attribué à des amorphisations partielles successives, nous avons également remarqué que pendant un processus de cristallisation, plusieurs impulsions successives permettaient de diminuer graduellement le niveau de résistance du point mémoire. Ainsi, la figure 4.23 montre qu' on peut, avec des impulsions successives de cristallisation de 7 V et 200 ns, diminuer progressivement le niveau de résistance du dispositif. Ceci a été observé sur un échantillon initialement mixte, puisque d'une part la caractéristique I(V) quasi-statique montre une forte non-linéarité et indique que le courant circule dans la phase amorphe, et d'autre part que la résistance est intermédiaire entre celle d'un pur amorphe et celle d'un pur cristal. Une telle observation pourrait s'expliquer là encore par des processus partiels, c'est à dire qu'une première impulsion ne suffit pas à cristalliser tout le volume de matériau à changement de phase, qu'une deuxième impulsion permet d'en cristalliser un volume encore plus important, et ainsi de suite... Ceci pourrait bien permettre d'envisager comme application des mémoires multi-niveaux, si toutefois on arrive à contrôler de façon suffisamment précise les paramètres d'impulsion en amorphisation et cristallisation, pour pouvoir engendrer des transitions partielles, donc obtenir des niveaux de résistance intermédiaires à viser.

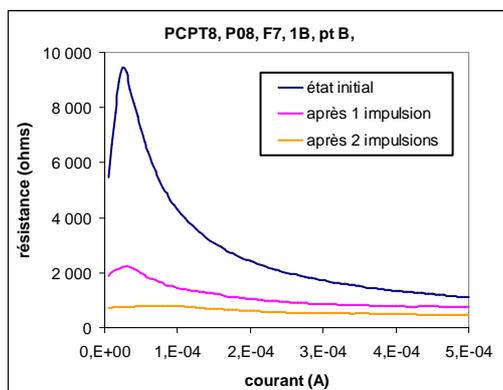


Fig 4.23 : mesure quasi-statique du niveau de résistance du point mémoire en fonction du nombre d'impulsions successives de cristallisation, de 7 V et 200 ns.

4) Cyclabilité

Lors de ces tests dynamiques sur PCPT2, nous sommes parvenus à reproduire quelques cycles de cristallisation / amorphisation, mais avec des durées d'impulsion supérieures à la microseconde pour la cristallisation (figure 4.24). Les différents résultats obtenus suggèrent un mécanisme de fusion empêchant de réaliser la cristallisation telle qu'elle est attendue, c'est-à-dire en environ 100 ns.

Notons, sur cette même figure 4.24, qu'au cours de ces tests de cyclabilité des points mémoires PC-RAM, on a parfois retrouvé des niveaux de résistance croissants sur plusieurs essais successifs d'amorphisation (voir les points entourés en bleu) lorsqu'on a considéré que le premier essai d'amorphisation n'était pas satisfaisant et qu'il fallait recommencer cet essai

jusqu'à obtenir un contraste de résistance suffisamment grand pour qu'on puisse considérer qu'on est bien en présence de la phase cristalline. De même, il a parfois fallu engager plusieurs impulsions de cristallisation successives avant de trouver, par lecture de la résistance après impulsion, un contraste suffisant pour considérer que la cristallisation avait réussi (voir les points entourés en rose).

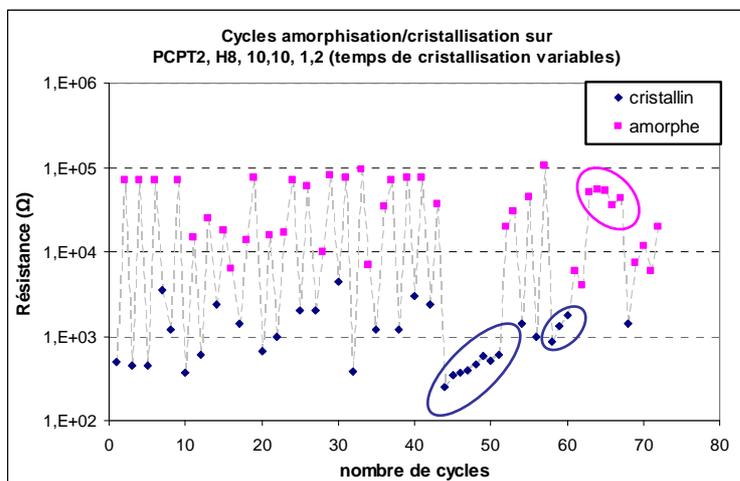


Fig 4.24 : récapitulatif des niveaux de résistance du point mémoire de $1,2 \mu\text{m}$ au cours de tests de cyclabilité amorphisations / cristallisations.

Les amorphisations dynamiques ont été obtenues avec des tensions supérieures à 10 V et des durées de 10 à 15 ns , alors que les cristallisations dynamiques ont été obtenues avec des tensions de 3 à 6 V et des durées supérieures à $1 \mu\text{s}$.

III. Analyse des lots submicroniques

1) Lot impliquant un masque en résine pour la lithographie du point mémoire

Un premier lot de point submicroniques (PCPT6 & PCPT7) a été réalisé au LETI en partenariat avec AMO d'Aix la Chapelle, qui a réalisé la lithographie e-beam des points mémoires. Malheureusement, les plaques correspondantes n'ont pas donné de résultat satisfaisant :

- les tests paramétriques ont montré un état non standard des plaques : forte dispersion des valeurs de résistances mesurées notamment vers les fortes valeurs, et pas de relation logique entre ces résistances et la taille des points mémoires (voir figure 4.25)
- les tests dynamiques n'ont pas permis de montrer l'effet mémoire sur de tels points, c'est à dire des changements de phase. En effet, les points sortis de fabrication étaient cristallins mais n'ont pas pu être basculés dans leur phase amorphe, malgré la large gamme de courants utilisés pour les impulsions d'amorphisation de 30 ns (voir figure 4.26). Les courants traversant le point étaient compris entre $0,2$ et 91 mA , correspondant à des puissances réelles dans le point comprises entre $0,06$ et 235 mW et des énergies comprises entre 2 et 7050 pJ , ce qui dans tous les cas est bien supérieur à la valeur de 195 pJ déterminée au chapitre 5 pour la fusion du point mémoire.

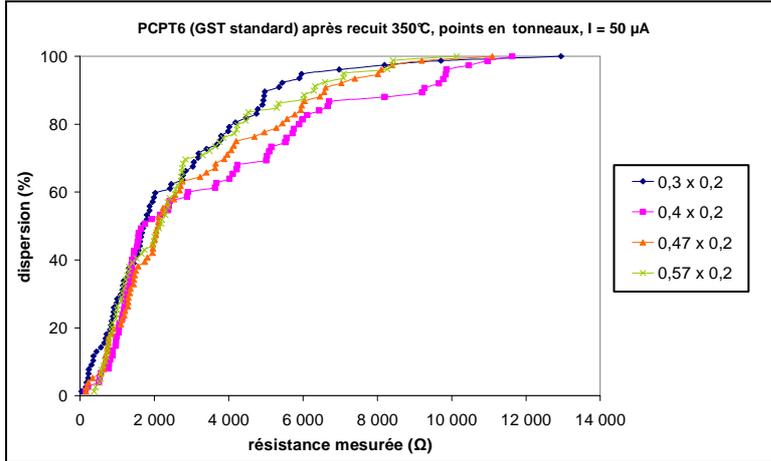


Fig 4.25 : courbes de dispersion des valeurs de résistances mesurées sur les points submicroniques du lot PCPT6.

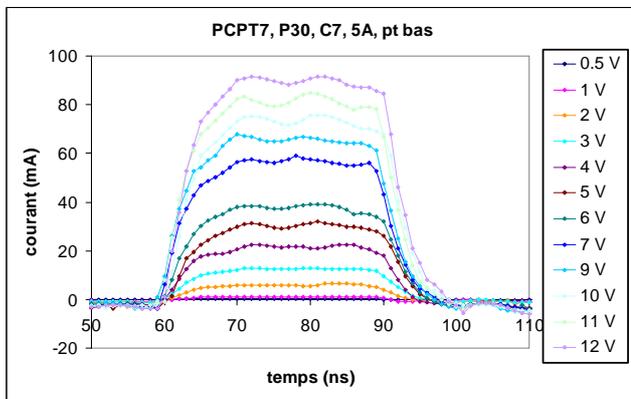


Fig 4.26 : allure des impulsions de courant traversant le point mémoire au cours des essais d'amorphisation à différentes tensions de consigne du générateur (valeurs indiquées dans la légende) croissantes et durée de 30 ns.

Ces deux aspects de non conformité sont sans doute reliés. En effet, nous avons expliqué la forte dispersion des valeurs de résistance et les fortes valeurs de ces résistances mesurées par une oxydation latérale du matériau à changement de phase dans son empilement TiN / $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / TiN lors du délaquage de la résine effectué en plasma d'oxygène après la lithographie e-beam et la gravure de cet empilement. Nous savons que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est un matériau qui s'oxyde facilement, et il est donc fort probable qu'on l'ait oxydé latéralement dans le plasma d'oxygène. D'où les fortes dispersions, et surtout les fortes valeurs de résistances mesurées en paramétrique. Si cette hypothèse d'oxydation est vraie, on a ainsi sans le vouloir modifié les propriétés électriques du matériau à changement de phase, ce qui explique qu'aucun basculement n'ait été observé en test dynamique.

Afin de vérifier l'influence du plasma d'oxygène sur l'état d'oxydation du matériau à changement de phase, nous avons effectué une simulation de procédé (figure 4.27) avec quatre plaques de silicium oxydée thermiquement et ayant reçu un dépôt de 4000 Å de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$:

- deux plaques ont été recuites à 220°C donc cristallisées (simulation du traitement thermique du dépôt de la silice d'encapsulation)
- les deux autres sont restées amorphes (aucun traitement).

Ensuite, une plaque cristallisée et une plaque amorphe ont été soumises au plasma d'oxygène, dans les mêmes conditions que pour le délaquage de la résine après gravure du point mémoire, à savoir avec la même puissance, et le même temps d'exposition. Les deux autres plaques sont gardées comme référence.

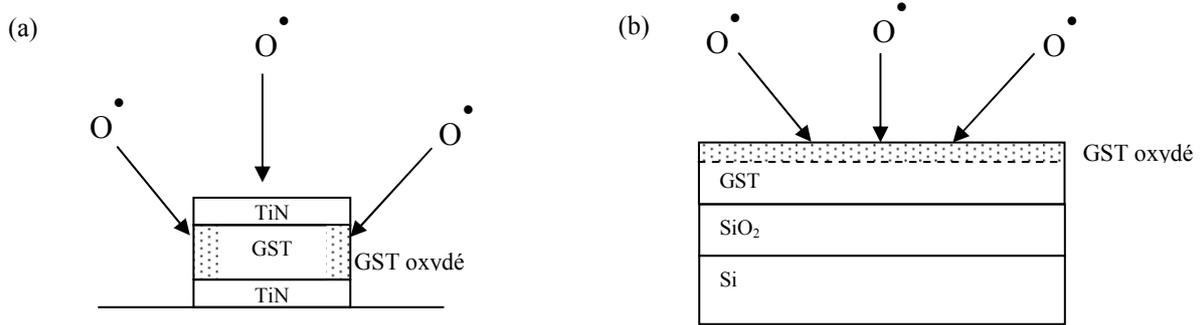


Fig 4.27 : schéma comparant le procédé réel de délaquage par plasma d'oxygène (a) avec la simulation de procédé réalisée en pleine tranche (b)

Les résultats des profils SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) sur ces quatre plaques sont donnés en figure 4.28. Les éléments suivis pour les constituants du matériau à changement de phase sont les isotopes ⁷⁰Ge (20,5% du Ge total), ¹²¹Sb (57,3% du Sb total) et ¹³⁰Te (33,8% du Te total), et les ions analysés sont du type MCs⁺ où M représente l'élément à tracer (Cs est bien sûr le césium). Le facteur d'échelle utilisé est tel que l'intensité des ions GeCs⁺ a été ramenée à 10⁵ coups/s.

Nous voyons qu'en surface, le matériau CP est oxydé dans tous les cas, sur une épaisseur de :

- 17 nm pour l'échantillon amorphe de référence
- 27 nm pour l'échantillon amorphe soumis au plasma
- 15 nm pour l'échantillon cristallin de référence
- 30 nm pour l'échantillon cristallin soumis au plasma

L'oxydation latérale d'un point mémoire est donc de l'ordre de 30 nm. La réduction de du volume actif est alors de 36 % pour un plot submicronique de diamètre 0,3 μm. Pour un plot de diamètre 1,5 μm, cette réduction n'est plus que de 8 % et peut ne pas se faire sentir.

Notons également que le matériau CP semble être plus sujet à l'oxydation de surface dans son état amorphe que dans son état cristallin, (capture des atomes d'oxygène de la silice du dessous, qui n'a pas lieu pour le cristal) ; pourtant, l'influence du plasma d'oxygène est à peu près équivalente dans le cas de l'amorphe et dans le cas du cristal.

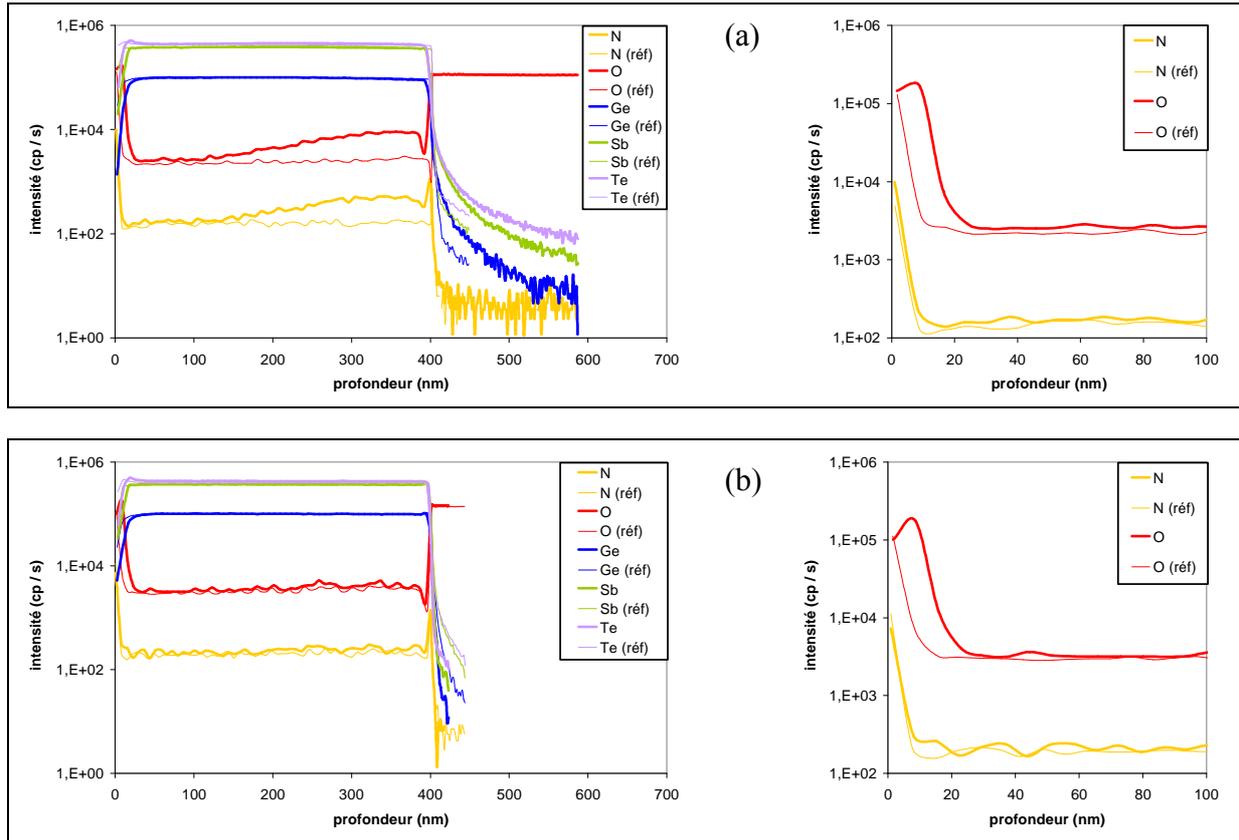


Fig 4.28 : profils de concentration d'espèces en suivant la profondeur des échantillons :
(a) amorphes et (b) cristallins

Les courbes en trait gras correspondent aux échantillons soumis au plasma d'oxygène, et les courbes en trait fin correspondent aux échantillons de référence (réf) qui n'ont pas été exposés au plasma d'oxygène. Pour chaque phase étudiée, les graphes de gauche indiquent une analyse de composition dans la totalité de la couche de matériau CP et le début de la couche de silice thermique, alors que les graphes de droite sont des zooms des graphes de gauches, limités à l'analyse en oxygène et azote.

Un deuxième lot PCPT submicronique (PCPT10) a donc été réalisé en utilisant une technique de masque dur en SiO_2 amorphe pour contourner l'utilisation de la résine, donc du délaquage par plasma d'oxygène. L'épaisseur de matériau à changement de phase ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) de 500 Å.

2) Lot impliquant un masque dur pour la lithographie du point mémoire

a) Analyse des tests paramétriques

La figure 4.29 représente la distribution cumulée des valeurs de résistance du lot PCPT10 mesurée en test paramétrique. Deux familles de points coexistent sur la plaque testée en paramétrique : quelle que soit la taille nominale des points testés, environ 60 % d'entre eux présentent une résistance inférieure à 10 Ω, donc sont évidemment en court-circuit, alors que les 40 % restant ont une résistance comprise entre 3000 et 8000 Ω. Le zoom, sous forme d'encart, montre que pour ces derniers points, on n'observe pas de relation évidente entre la surface de contact du point mémoire et son niveau de résistance mesurée avec les tests paramétriques. Ceci est probablement imputable au manque de précision topologique au pied du point mémoire après sa gravure complète (redépôts).

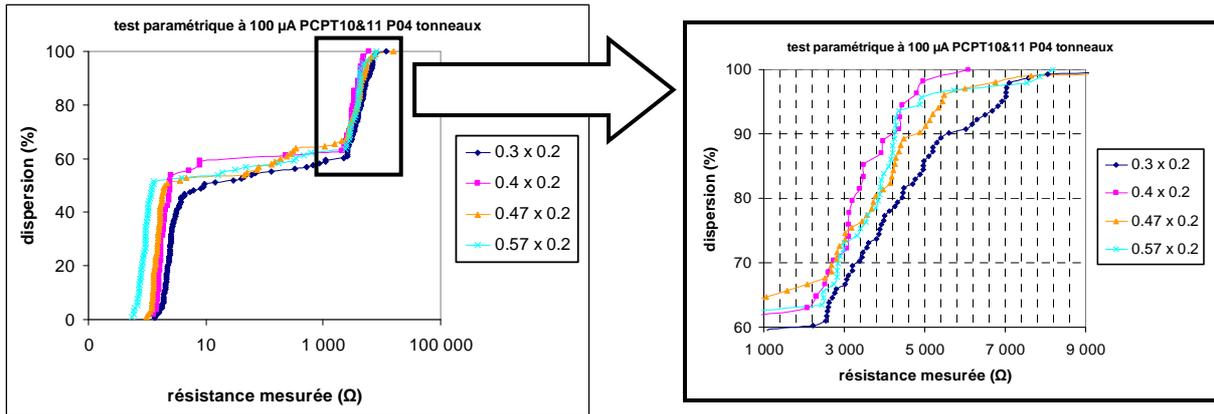


Fig 4.29 : Diagramme de dispersion des résistances mesurées en paramétrique sur une plaque de points submicroniques du lot PCPT10 (plaque P04, points en tonneaux), en utilisant un courant de 100 μ A. L'encart de droite est un zoom de la partie entourée du graphe de gauche, avec une échelle linéaire pour les résistances, à la place de l'échelle logarithmique du graphe de gauche.

b) Amorphisation

De la même façon que pour le lot microneurique PCPT2, les points mémoires de ce lot submicroneurique PCPT10 ont subi des impulsions d'amorphisation, en ayant soin de faire, avant et après chacune d'elles, une lecture dynamique et une lecture quasi-statique, comme le montre la figure 4.30.

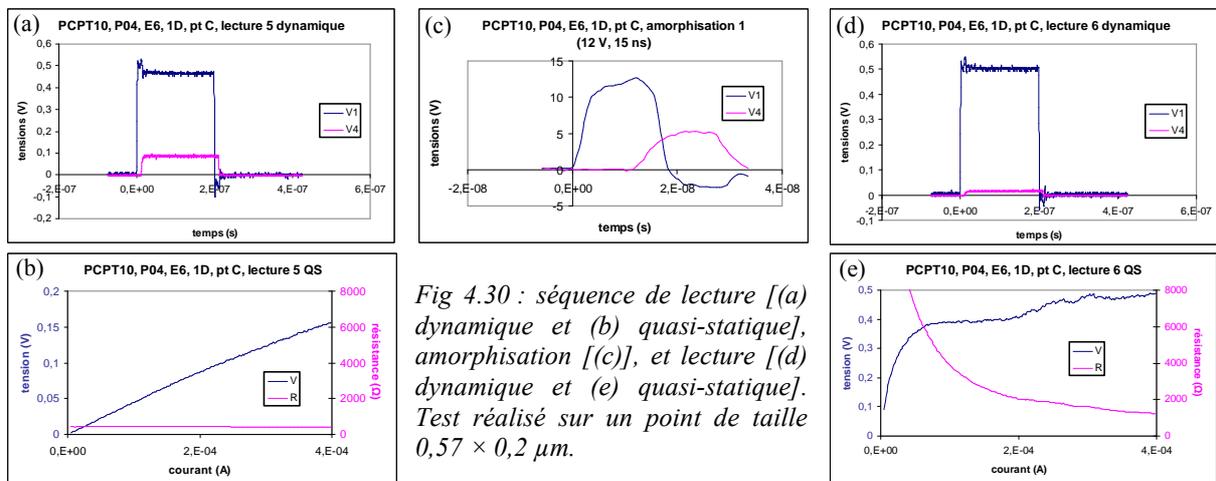


Fig 4.30 : séquence de lecture [(a) dynamique et (b) quasi-statique], amorphisation [(c)], et lecture [(d) dynamique et (e) quasi-statique]. Test réalisé sur un point de taille $0,57 \times 0,2 \mu\text{m}$.

Les impulsions d'amorphisation ayant entraîné une augmentation notable du niveau de résistance du point mémoire submicroneurique avaient les caractéristiques suivantes :

- une durée comprise entre 10 et 15 ns
- une tension de consigne du générateur comprise entre 12 et 15 V, correspondant à une tension identique appliquée réellement au circuit constitué du point mémoire en série avec la résistance de charge. La tension $V_d = V_1 - V_4$ aux bornes du point mémoire seul valait de 6,8 à 7,9 V.
- un courant traversant le point mémoire compris entre 92 et 104 mA.
- une puissance injectée entre 680 et 760 mW, et une énergie correspondante entre 10 200 et 11 400 pJ.

Les niveaux de résistance initiale mesurées en mode quasi-statique sur les points mémoires submicroniques étaient compris entre 250 et 460 Ω avant impulsion d'amorphisation, et les niveaux de résistance finale étaient compris entre 1 600 et 2 400 Ω après impulsion. Le contraste de résistance entre la phase cristalline précédant l'impulsion et la phase amorphe suivant l'impulsion valait donc entre 2,1 et 8,2. Ces contrastes de résistance sont effectivement très faibles par rapport à ceux que l'on observe en mode quasi-statique sur des dépôts pleine tranche amorphe et cristallins de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, mais coïncident avec les contrastes observés en test dynamique sur des points microniques soumis à une seule impulsion, c'est à dire amorphisés partiellement, d'après ce qui en a déjà été dit précédemment.

Contrairement au cas des lots microniques, aucun phénomène d'amorphisation partielle n'a été observé en test dynamique sur ces points mémoires submicroniques. Les points de 1 à 1,2 μm testés sur les lots microniques étaient donc trop gros pour pouvoir subir une amorphisation en une seule fois, ce qui impliquait la nécessité d'amorphiser en plusieurs impulsions successives d'amorphisation partielle. Ceci n'est plus vrai ici, où les points mémoires sont beaucoup plus petits.

Pour comparer les résultats des tests dynamiques obtenus sur les lots submicroniques à ceux obtenus sur les lots microniques dont nous avons déjà parlé, nous pouvons voir sur la figure 4.31a que les puissances surfaciques engagées pour avoir une amorphisation réussie sont bien plus grandes dans le cas de nos lots submicroniques que dans le cas de nos lots microniques, d'un facteur 10 à 50. Ceci n'est pas en accord avec le fait que la puissance d'amorphisation nécessaire est directement proportionnelle à la taille du point, comme nous le verrons au chapitre 5, donc avec le fait que la puissance surfacique devrait être à peu près constante pour toutes les tailles de points. Etant donné que les temps d'amorphisation mis en jeu sont aussi courts dans les deux types de lots, les énergies d'amorphisation sont donc également plus importantes dans le cas de nos lots submicroniques que dans le cas de nos lots microniques (figure 4.31b).

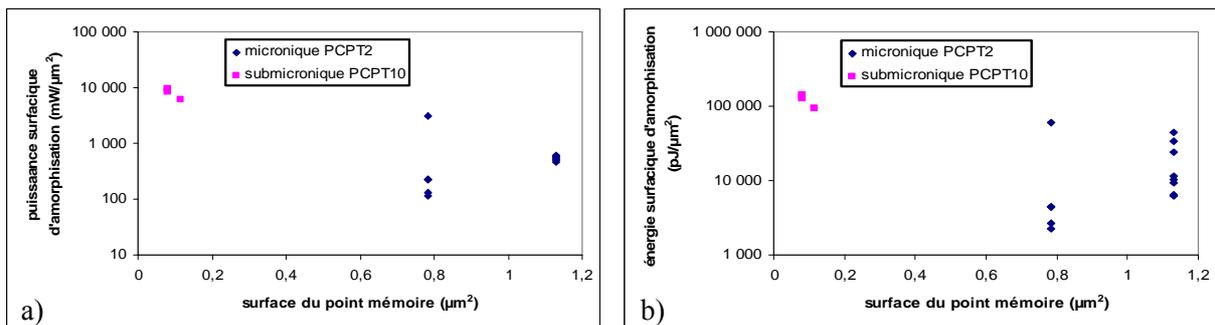


Fig 4.31 : comparaison des
 a) puissances surfaciques et b) énergies surfaciques
 mises en jeu pour engendrer une amorphisation des points mémoires PC-RAM
 des lots microniques PCPT2 et des lots submicroniques PCPT10.

c) Cristallisation

Les impulsions de cristallisation ayant entraîné une diminution notable du niveau de résistance du point mémoire submicronique avaient les caractéristiques suivantes :

- une durée comprise entre 100 et 200 ns
- une tension de consigne du générateur comprise entre 3 et 5 V, correspondant à une tension appliquée réellement au circuit constitué du point mémoire en série avec la résistance de charge entre 2,5 et 4,3 V. La tension $V_d=V_1-V_4$ aux bornes du point mémoire seul valait de 1 à 2,6 V.
- un courant traversant le point mémoire compris entre 22 et 52 mA.
- une puissance injectée entre 31 et 90 mW, et une énergie correspondante entre 4 000 et 18 000 pJ.

Les niveaux de résistance initiale mesurées en mode quasi-statique sur les points mémoires submicroniques étaient compris entre 700 et 8 000 Ω avant impulsion de cristallisation, et les niveaux de résistance finale étaient compris entre 128 et 900 Ω après impulsion. Le contraste de résistance entre la phase cristalline précédant l'impulsion et la phase amorphe suivant l'impulsion valait donc entre 2 et 8,9. Ces contrastes sont très proches de ceux vus pour l'amorphisation des points mémoires microniques.

Les signaux de tension aux bornes du point mémoire pendant l'impulsion de cristallisation peuvent être de deux types : la plupart du temps, le signal de tension est plat (créneau) pendant toute la durée de l'impulsion, mais on peut aussi observer parfois une chute de tension significative en cours d'impulsion, comme indiqué en figure 4.32.

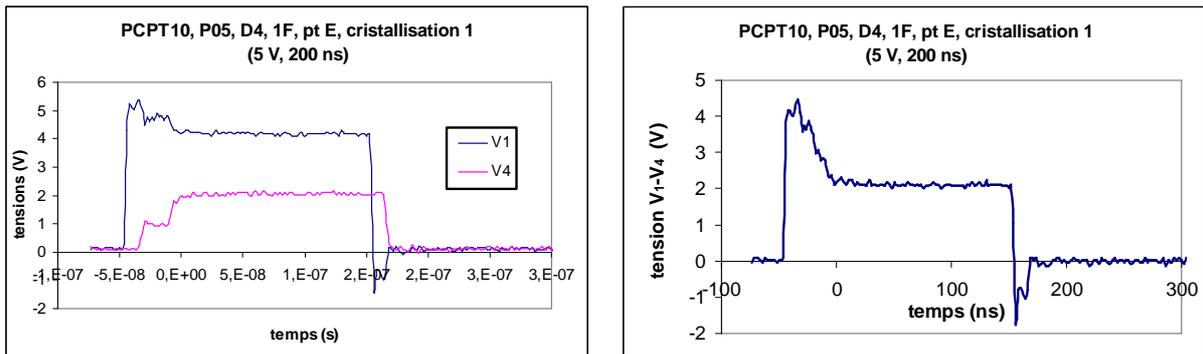


Fig 4.32 : allure des tensions V_1 aux bornes du dispositif point mémoire + résistance de charge, V_4 aux bornes de la résistance d'echarge seule, et V_1-V_4 aux bornes du point mémoire seul, pendant la durée de l'impulsion de cristallisation de 200 ns.

Nous avons observé, dans le cas de ces points mémoires submicroniques, un phénomène de cristallisation partielle qui n'avait pas été constaté dans le cas des points microniques du lot PCPT2. La figure 4.33 montre en effet une cristallisation partielle après la première impulsion, avec un contraste de résistance d'environ 100, suivie par une autre cristallisation partielle induite par la deuxième impulsion, avec un contraste de résistance d'environ 10.

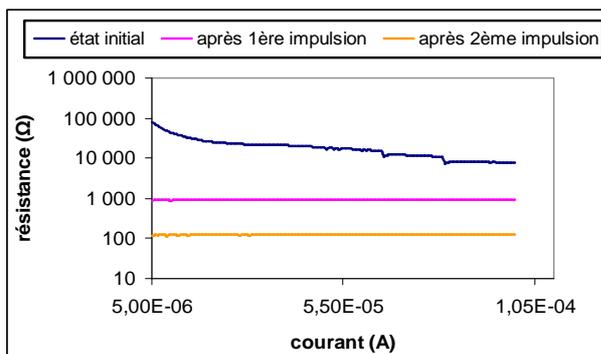


Fig 4.33 : lecture en mode quasi-statique du niveau de résistance d'un point mémoire de taille $0,25 \mu\text{m}$, dans son état initial (courbe bleue), après une première impulsion de cristallisation (courbe rose), et après une deuxième impulsion de cristallisation (courbe orange). Les deux impulsions en question consistaient en une tension de 4 V pendant une durée de 100 ns.

Pour comparer les résultats des tests dynamiques obtenus sur les lots submicroniques à ceux obtenus sur les lots microniques, nous pouvons voir sur la figure 4.34a que les puissances surfaciques engagées pour avoir une cristallisation réussie sont bien plus grandes dans le cas de nos lots submicroniques que dans le cas de nos lots microniques, d'environ un facteur 100. Etant donné que les temps de cristallisation sont par contre beaucoup plus courts pour les points submicroniques (100 à 200 ns) que pour les points microniques ($> 10 \mu s$), les énergies surfaciques de cristallisation sont finalement voisines dans les deux cas (figure 4.34b).

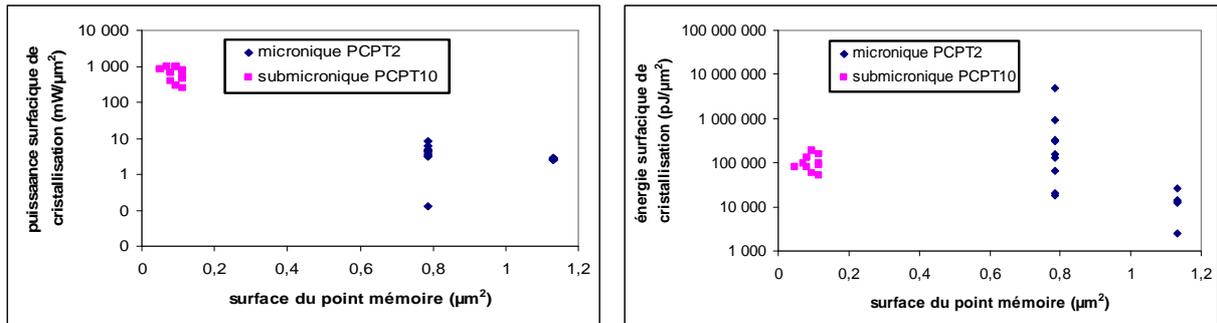


Fig 4.34 : comparaison des
a) puissances surfaciques et b) énergies surfaciques
mises en jeu pour engendrer une cristallisation des points mémoires PC-RAM
des lots microniques PCPT2 et des lots submicroniques PCPT10.

d) Cyclabilité

La figure 4.35 montre des essais successifs en amorphisation et cristallisation sur le lot submicronique PCPT10. Nous constatons les phénomènes suivants :

- la cyclabilité est beaucoup plus faible de ces points submicroniques que dans le cas des points mémoires microniques (PCPT2 étudiés précédemment) : nous ne sommes pas arrivés à enchaînés plus de 6 étapes successives en amorphisation et cristallisation alternées.
- les contrastes de résistances entre les états amorphes et cristallins sont plus faibles
- les dispositifs sont la plupart du temps figés au bout d'un certain nombre de cycles dans leur état cristallin : aucun essai d'amorphisation n'est ensuite concluant, soit qu'il ne permette pas de changer le niveau de résistance du point, soit qu'il conduise à un court-circuit.

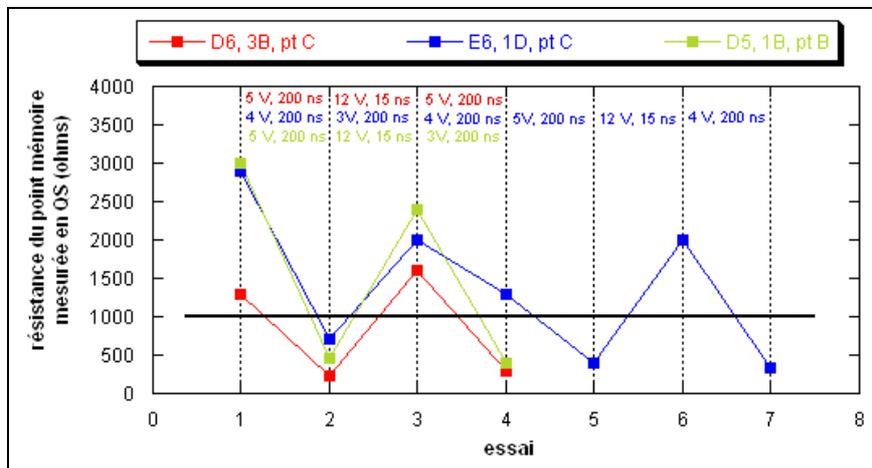


Fig 4.35 : essai de cyclabilité sur trois points du lot submicronique PCPT10 (plaque P04) :

D6, 3B, pt C :

tonneau $0,4 \times 0,2 \mu m$

E6, 1D, pt C :

tonneau $0,57 \times 0,2 \mu m$

D5, 1B, pt B :

tonneau $0,4 \times 0,2 \mu m$.

La barre noire horizontale symbolise la frontière fictive entre les états cristallins (en dessous) et les états amorphes (au dessus)

Nous attribuons à une mauvaise maîtrise de la technologie, notamment de la gravure RIE du point mémoire lithographié en e-beam, la mauvaise cyclabilité observée sur ces points mémoires submicroniques.

Conclusion du chapitre : Nous avons mis en évidence, au cours de ce chapitre 4, le rôle des tests paramétriques et quasi-statiques dans l'aide à la compréhension des phénomènes intervenant au cours des tests dynamiques. Ces tests dynamiques font appel à un générateur d'impulsions de tension, à une résistance de charge et à un oscilloscope numérique qui permet de suivre les créneaux de tension délivrés par le générateur au dispositif, ainsi que le courant circulant dans le point mémoire (grâce à la résistance de charge).

Seuls les plus petits points mémoires testés (taille inférieure à $1,2 \mu\text{m}$) ont montré un effet mémoire, ce qui explique la course actuelle des industriels pour chercher à atteindre des tailles largement submicroniques.

Les points mémoires PCPT microniques peuvent être amorphisés avec des tensions et des courants relativement importants (20 à 40 mA ; 8,5 à 16 V) et avec des temps courts (de l'ordre de la dizaine de ns), et cristallisés avec des courants et tensions plus faibles (3 à 7 mA ; 2 à 7 V), mais avec des temps très longs (supérieure à la dizaine de μs). La cyclabilité est de l'ordre d'une dizaine à une vingtaine de basculement en amorphisation et cristallisation. Nous avons attribués les temps longs observés en cristallisation au passage par la phase liquide du matériau : pour obtenir la phase cristalline à partir du liquide, il faut diminuer fortement la vitesse de refroidissement à la coupure de l'impulsion, donc diminuer le gradient thermique entre le point et son environnement, donc chauffer cet environnement en maintenant une impulsion de tension suffisamment longue.

Les points mémoires PCPT submicroniques ($0,2 \times 0,3 \mu\text{m}$ ou $0,2 \times 0,4 \mu\text{m}$) peuvent être amorphisés avec des tensions et des courants relativement importants (environ 100 mA ; 6 à 8 V) et avec des temps courts (de l'ordre de la dizaine de ns), et cristallisés avec des courants et tensions plus faibles (20 à 50 mA ; 2 à 5 V), et avec des temps courts (de l'ordre de la centaine de ns). A noter que ce lot, réalisé à partir d'une étape de lithographie e-beam grâce à un masque dur en silice, ne montre pas de cyclabilité supérieure à 5 ou 6 cycles en amorphisation – cristallisation, probablement à cause de la mauvaise maîtrise de la technologie (redépôts au bas du pion de TiN lors de la gravure RIE et forme géométrique approximative), à qui on pourrait aussi imputer les puissances importantes nécessaires pour l'amorphisation.

CHAPITRE 5

Analyse électrothermique des structures PC-RAM

I. Modélisation électrothermique d'un processus d'amorphisation.....	136
1) Montée en température au point de fusion.....	136
2) Processus de fusion à la température de fusion.....	138
a) Cas de fuites thermiques constantes.....	138
b) Cas d'un système adiabatique.....	141
3) Conclusion.....	145
II. Simulation électrothermique d'un processus d'amorphisation.....	146
1) Généralités sur les simulations numériques effectuées sous Femlab.....	146
2) Principaux résultats obtenus lors de la simulation.....	148
a) Tension, courant, et puissance d'amorphisation.....	148
b) Surchauffe	151
3) Conclusion.....	152
III. Modélisation de la cristallisation.....	153
1) Modélisation d'une cristallisation dynamique.....	153
a) Méthode.....	153
b) Résultats.....	157
c) Discussion.....	159
2) Prise en compte du changement de volume lors de la transformation de phase.....	162
a) Décollement du matériau CP lors de la cristallisation.....	163
b) Réseau cristallin en extension.....	165
c) Conclusion.....	168

CHAPITRE 5

Analyse électrothermique des structures PC-RAM

Introduction : L'objectif de ce chapitre est de présenter quelques modélisations et simulations numériques qui ont été réalisées afin de tenter d'expliquer, au moins partiellement, certains résultats expérimentaux obtenus sur des points mémoires PC-RAM, comme ceux vus au chapitre 4 précédent concernant leur fonctionnement en régime dynamique.

Nous présenterons dans un premier temps les processus électrothermiques et thermodynamiques intervenant au cours de l'amorphisation via la fusion du matériau à changement de phase. Dans un deuxième temps, nous discuterons des résultats de simulations numériques, concernant l'amorphisation, effectuées sous le logiciel Femlab, notamment en ce qui concerne la comparaison des deux structures utilisées (TINPT ou PCPT). Dans un troisième temps, nous modéliserons un processus de cristallisation mettant en jeu la formation d'un filament amorphe conducteur au sein de la matrice amorphe résistive, comme il en a déjà été question au chapitre 3.

I. Modélisation électrothermique d'un processus d'amorphisation

Le but de ce paragraphe est d'évaluer, pour reproduire une étape d'amorphisation, les quantités d'énergies nécessaires d'une part à la montée en température au point de fusion et d'autre part à la fusion elle-même, ainsi que les temps correspondants : nous voulons en particulier comparer les temps de montée en température et les temps de transition isotherme cristal → liquide.

La première étape à modéliser est la fusion du matériau CP ; on considère que la partie fondue est localisée dans un canal de forme cylindrique, de rayon r et de longueur e .

La quantité de chaleur apportée par effet Joule pendant le temps τ doit permettre la fusion d'un nombre d'atomes donné du matériau CP.

Soit :

<p>E : énergie nécessaire à la fusion du matériau CP C_p : chaleur spécifique molaire moyenne T_f : température de fusion du matériau CP T_0 : température initiale du matériau CP (ambiante) L_f : chaleur latente de fusion q_f : quantité de chaleur évacuée hors du système τ : temps élémentaire R_{CP} : résistance totale du matériau CP R_c : résistance du cristal R_l : résistance du liquide</p>	<p>ρ_c : résistivité du cristal ρ_l : résistivité du liquide $\Delta\rho$: différence $\rho_l - \rho_c$ e_c : épaisseur de la zone cristalline e_l : épaisseur de la zone liquide i : intensité du courant imposée au matériau V_m : volume molaire $n = \frac{\pi r^2 e}{V_m}$: nombre de moles du matériau CP</p>
---	---

Il faut distinguer 3 périodes distinctes pendant la fusion du matériau CP, comme le montre la figure 5.1, où la zone (1) représente la montée en température du système jusqu'à la température de fusion, la zone (2) la fusion proprement dite à T_f , et la zone (3) l'augmentation de température après le point de fusion. Dans tout ce paragraphe I. , on fera l'approximation

que tout le volume du matériau à changement de phase est à la même température lors de son échauffement par effet Joule, alors que bien sûr il n'en est rien, comme on le montrera dans les simulations numériques du paragraphe III. suivant.

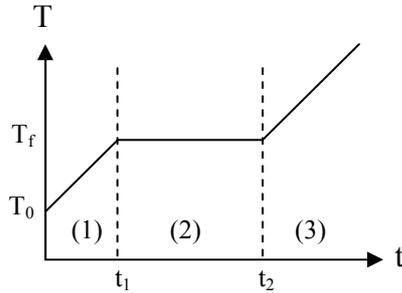


Fig 5.1 : représentation schématique des domaines à considérer sur la courbe $T(t)$

1) Montée en température jusqu'au point de fusion :

On se place ici dans la zone (1) de la figure 5.1.

Hypothèses simplificatrices :

- la température T est uniforme au sein du volume de matériau CP
- la chaleur spécifique C_p du matériau CP est indépendante de la température
- la température de l'environnement est constante et égale à la température initiale T_0 du matériau CP. Cette température interviendra dans les pertes d'énergie
- la puissance $P_J = R i^2$ apportée par effet Joule est constante (nous prenons par commodité le courant i constant ; de plus, la résistivité du matériau CP cristallin est considérée indépendante de la température, ce qui est proche de la réalité vu la très faible énergie d'activation de conduction du cristal vue au chapitre 2).

En écrivant $K (T-T_0)$ la puissance de fuite depuis le matériau CP vers son environnement, le bilan énergétique du système est :

$$n C_p dT + K (T-T_0) dt - P_J dt = 0 \quad (1)$$

$$\text{soit : } n C_p \frac{dT}{dt} + K (T - T_0) - P_J = 0$$

$$\text{ou encore : } \frac{dT}{dt} + \frac{K}{n C_p} T - \left(\frac{K T_0}{n C_p} + \frac{P_J}{n C_p} \right) = 0 \quad (2)$$

$$\text{Nous reconnaissons une équation différentielle de la forme : } \frac{dT}{dt} + \alpha T - \beta = 0 \quad (3)$$

L'équation sans terme constant correspondante $\frac{dT}{dt} + \alpha T = 0$ admet une solution de la forme : $T = \gamma \exp(-\alpha T)$.

Il faut maintenant chercher une solution particulière.

Remarquons que $\frac{dT}{dt} = 0$ pour $T = \frac{\beta}{\alpha} = T_0 + \frac{P_J}{K}$ (situation où les fuites compensent l'effet Joule).

On prend alors comme solution de l'équation (3) :

$$T(t) = \frac{\beta}{\alpha} + \gamma \exp(-\alpha t) = T_0 + \frac{P_J}{K} + \gamma \exp\left(\frac{-K}{n C_p} t\right) \quad (4)$$

$$\text{A } t = 0, T(t=0) = T_0 + \frac{P_J}{K} + \gamma = T_0 \text{ donc } \gamma = -\frac{P_J}{K} \quad (5)$$

On obtient finalement :

$$T(t) = T_0 + \frac{P_J}{K} \left[1 - \exp\left(\frac{-K}{n C_p} t\right) \right] \quad (6)$$

Pour $t \rightarrow \infty$, $T_\infty = T_0 + P_J/K$: c'était la solution particulière.

Pour atteindre la température de fusion T_f :

$$1 - \exp\left(\frac{-K}{n C_p} t\right) = \frac{K}{P_J} (T_f - T_0) \text{ ce qui nous conduit à : } t_f = \frac{n C_p}{K} \ln\left(\frac{P_J}{P_J - (T_f - T_0) K}\right) \quad (7)$$

Remarquons que cette résolution n'est bien sûr pas valide dans le cas adiabatique (fuites thermiques nulles). Pour traiter ce cas, il suffit d'écrire que : $n C_p \frac{dT}{dt} = P_J$ (8) ce qui conduit à :

$$T = T_0 + \frac{P_J}{n C_p} t \quad (9) \text{ ou encore à : } t_f = \frac{n C_p (T_f - T_0)}{P_J} \quad (10)$$

Application numérique :

$\rho_c = 10^{-3} \Omega.m$ $\frac{\rho_l}{\rho_c} = 1000 \text{ soit } \Delta\rho = 999 \rho_c = 0,999 \Omega.m$ $e = 300 \text{ nm} = 3.10^{-7} \text{ m}$ $r = 0,5.10^{-6} \text{ m}$	$C_p = 205 \text{ J/mol.K [146]}$ $T_f - T_0 = 600 \text{ K}$ $L_f = 15\,000 \text{ J/mol [147]}$ $V_m = 1,67.10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol [146]}$ $i = 10^{-3} \text{ A}$
---	---

La figure 5.2 représente l'évolution de la température au sein du matériau CP au cours du temps, dans le cas adiabatique et dans le cas de différentes fuites thermiques vers l'environnement, selon les équations (6) et (9).

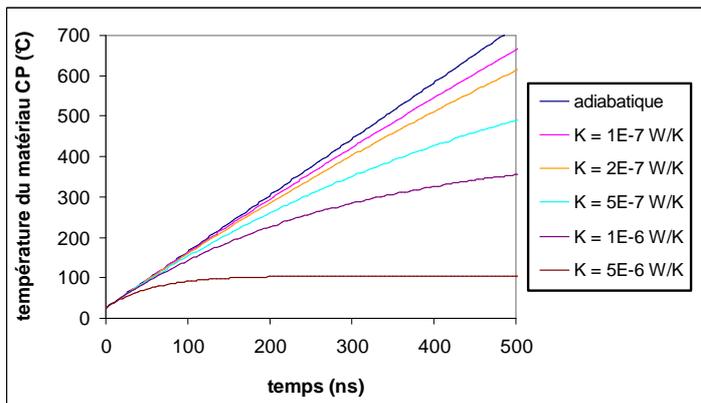


Fig 5.2 : allure de l'évolution de température du matériau CP pour différentes fuites thermiques vers l'environnement, pour un courant de 1 mA.

Dans le tableau 5.1, nous avons calculé grâce aux équations (7) et (10) le temps t_1 de montée en température jusqu'au point de fusion, pour différentes valeurs du paramètre K traduisant les fuites thermiques vers l'environnement.

	adiabatique	$K = 10^{-7}$ W/K	$K = 2.10^{-7}$ W/K
t_1 (ns)	430	465	510

Tableau 5.1 : valeurs calculées du temps t_1 de montée au point de fusion à partir de la température ambiante, pour différentes fuites thermiques et un courant de 1 mA

On trouve finalement pour le matériau CP dans la cellule mémoire, dans l'hypothèse où il n'y a aucune perte de chaleur vers l'extérieur (c'est à dire où l'environnement a une conductivité thermique proche de 0) un temps de montée en température de T_0 à T_f : $t_1 \sim 430$ ns pour un courant de 1 mA.

2) Processus de fusion à la température de fusion :

On se place ici dans la zone (2) de la figure 5.1, c'est à dire qu'on regarde ce qui se passe au cours de la fusion lorsque le matériau est à la température de fusion.

On considère un point mémoire cylindrique. En appliquant une tension au point mémoire, la zone la plus chaude est un petit cylindre central, situé au milieu du point mémoire. C'est donc à cet endroit que la fusion a lieu en premier : le liquide s'étend ensuite vers l'extérieur, d'une façon radiale, jusqu'à ce que tout le point mémoire soit fondu. La trempe rapide qui s'en suit provoque l'amorphisation. Ceci est une approximation de la réalité dans une structure PCPT, comme nous le verrons dans le paragraphe III. suivant, mais permet de modéliser les résistances en parallèle de la zone amorphe et de la zone cristalline

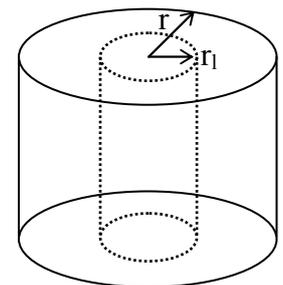


Fig 5.3 : représentation d'un point mémoire en cours de fusion

Soit λ l'avancement de la fusion, r_1 le rayon de la zone cylindrique fondue, et n_1 le nombre de moles de matériau à changement de phase impliquées dans cette zone fondue.

$\lambda = 0$ lorsque aucune zone n'est encore fondue, c'est à dire lorsque $r_1 = 0$ et $n_1 = 0$

$\lambda = 1$ lorsque tout l'intégralité du point mémoire a été fondue, c'est à dire lorsque $r_1 = r$ et $n_1 = n$ (voir figure 5.3).

$$\text{Donc } n_1 = \lambda n \quad (11)$$

a) Cas de fuites thermiques constantes :

L'énergie apportée pour faire fondre le point mémoire provient de l'effet Joule, donc :

$$\left(R_{eq} i^2 - \overline{q_f} \right) dt = L_f n d\lambda \quad (12)$$

Le courant circule dans le sens de l'épaisseur de la couche de matériau à changement de phase, donc dans le sens de la hauteur du cylindre représentant le point mémoire sur la figure 5.3 : on a donc une résistance équivalente du dispositif sous forme de la résistance r_c du cristal en parallèle avec la résistance r_l du liquide :

$$\frac{1}{R_{eq}(t)} = \frac{1}{R_c(t)} + \frac{1}{R_l(t)} = \frac{\pi (r^2 - r_1^2)}{\rho_c e} + \frac{\pi r_1^2}{\rho_l e} = \frac{\pi}{e} \left[\frac{r^2 - r_1^2}{\rho_c} + \frac{r_1^2}{\rho_l} \right] = \frac{\pi}{e} \left[\frac{\rho_l (r^2 - r_1^2) + \rho_c r_1^2}{\rho_c \rho_l} \right]$$

Donc $R_{eq}(t) = \frac{e}{\pi} \left[\frac{\rho_c \rho_l}{\rho_l (r^2 - r_1^2) + \rho_c r_1^2} \right]$ (13) avec r_1 qui dépend du temps t

Le nombre de moles total dans le point mémoire est : $n = \frac{\pi r^2 e}{V_m}$ (14)

Le nombre de moles de la phase liquide dans le point mémoire est : $n_l = \frac{\pi r_1^2 e}{V_m}$ (15)

De (11), (14) et (15) on déduit la relation entre le rayon du cylindre contenant la phase liquide à l'instant t et le rayon du point mémoire complet :

$$r_1^2(t) = \frac{n_l(t) V_m}{\pi e} = \frac{\lambda(t) n V_m}{\pi e} = \lambda(t) r^2 \quad (16)$$

D'après (13) et (16) :

$$R_{eq}(t) = \frac{e}{\pi} \left[\frac{\rho_c \rho_l}{\rho_l (r^2 - \lambda(t) r^2) + \rho_c \lambda(t) r^2} \right] = \frac{e}{\pi r^2} \left[\frac{\rho_c \rho_l}{\rho_l (1 - \lambda(t)) + \rho_c \lambda(t)} \right] \quad (17)$$

D'après (12) et (17) : $\left[\frac{e}{\pi r^2} \left[\frac{\rho_c \rho_l}{\rho_l (1 - \lambda(t)) + \rho_c \lambda(t)} \right] i^2 - \overline{q_f} \right] dt = L_f n d\lambda$ (18)

Posons $q = \overline{q_f} \frac{\pi r^2}{e}$ (19)

$$\frac{e}{\pi r^2} \left[\frac{\rho_c \rho_l i^2 - q [\rho_l (1 - \lambda(t)) + \rho_c \lambda(t)]}{\rho_l (1 - \lambda(t)) + \rho_c \lambda(t)} \right] dt = L_f n d\lambda$$

$$dt = \frac{\pi r^2}{e} \frac{\rho_l (1 - \lambda(t)) + \rho_c \lambda(t)}{\rho_c \rho_l i^2 - q [\rho_l (1 - \lambda(t)) + \rho_c \lambda(t)]} L_f n d\lambda$$

$$dt = \frac{\pi r^2}{e} \frac{\rho_l - \lambda(t) (\rho_l - \rho_c)}{(\rho_c \rho_l i^2 - q \rho_l) + \lambda(t) q (\rho_l - \rho_c)} L_f n d\lambda$$

$$dt = \frac{\pi r^2}{e} \frac{\rho_l - \lambda(t) (\rho_l - \rho_c)}{[\rho_l (\rho_c i^2 - q)] + \lambda(t) q (\rho_l - \rho_c)} L_f n d\lambda \quad (20)$$

On reconnaît une équation du type : $dt = \frac{\pi r^2}{e} \frac{A - \lambda(t) B}{C + \lambda(t) D} L_f n d\lambda$ avec :

$$A = \rho_l ; \quad B = \rho_l - \rho_c ; \quad C = \rho_l (\rho_c i^2 - q) ; \quad D = q (\rho_l - \rho_c)$$

En intégrant cette dernière équation, il vient :

$$t = \frac{\pi r^2}{e} \left[\frac{AD + BC}{D^2} \ln |C + \lambda(t) D| - \frac{B}{D} \lambda(t) + k \right] L_f n$$

où k est une constante d'intégration qu'on peut déterminer en utilisant le fait qu'à $t = 0$, $\lambda = 0$, c'est à dire : $k = -\frac{AD + BC}{D^2} \ln |C|$.

On en tire finalement :

$$t = \frac{\pi r^2}{e} \left[\frac{AD + BC}{D^2} \ln \left| \frac{C + \lambda(t) D}{C} \right| - \frac{B}{D} \lambda(t) \right] L_f n \quad (21)$$

Soit :

$$t = \frac{\pi r^2}{e} \left[\frac{\rho_l \rho_c i^2}{q^2 (\rho_l - \rho_c)} \ln \left| 1 + \lambda(t) \frac{q (\rho_l - \rho_c)}{\rho_l (\rho_c i^2 - q)} \right| - \frac{\lambda(t)}{q} \right] L_f n \quad (22)$$

En utilisant le fait (14) que : $n = \frac{\pi r^2 e}{V_m}$, il vient :

$$t = \frac{\pi^2 r^4}{V_m} \left[\frac{\rho_l \rho_c i^2}{q^2 (\rho_l - \rho_c)} \ln \left| 1 + \lambda(t) \frac{q (\rho_l - \rho_c)}{\rho_l (\rho_c i^2 - q)} \right| - \frac{\lambda(t)}{q} \right] L_f \quad (23)$$

On peut alors calculer le temps correspondant à chaque valeur comprise entre 0 et 1 du paramètre λ d'avancement de la fusion, pour différentes valeurs des fuites thermiques constantes $\overline{q_f}$. Plutôt que de tracer t en fonction de λ , nous avons choisi de représenter λ en fonction de t, pour différentes valeurs de fuites thermiques (entre 10^{-7} et $3,5 \cdot 10^{-4}$ W). Nous nous sommes rendus compte que le calcul diverge lorsqu'on prend des valeurs de $\overline{q_f}$ supérieures ou égales à $3,5 \cdot 10^{-4}$ W (c'est le cas où la puissance de fuite devient supérieure à la puissance produite par effet Joule).

On peut également montrer l'influence de la résistivité du liquide sur le temps de fusion. En effet, nous avons pris dans le calcul précédent une valeur de résistivité du liquide égale à celle du solide amorphe. Certains auteurs ayant travaillé sur le système GeTe liquide et solide, pensent que la résistivité du liquide est plus proche de celle du solide cristallin que de celle de l'amorphe [145] [148]. En figure 5.4, nous représentons l'allure des courbes $\lambda = f(t)$ (temps) pour une fuite thermique fixée de $2 \cdot 10^{-4}$ W, et différentes valeurs de la résistivité ρ_l du liquide.

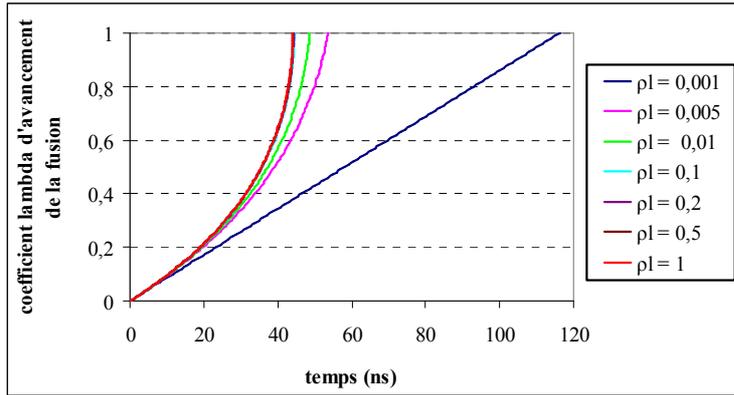


fig 5.4 : calcul du paramètre λ d'avancement de la fusion pour une fuite thermique moyenne de $2 \cdot 10^{-4}$ W, et différentes valeurs de résistivité du liquide comprises entre celle de l'amorphe et celle du cristal. La résistivité du cristal est $\rho_c = 10^{-3} \Omega.m$.

Du calcul précédent, on tire le temps de fusion du matériau CP pour les différentes valeurs de résistivité du liquide utilisées, en prenant la valeur du temps pour laquelle λ vaut 1. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.2. Nous pouvons voir que si ces auteurs disent juste, c'est à dire si la résistivité du liquide n'est pas celle de l'amorphe mais a une valeur beaucoup plus proche de celle du cristal, alors tous nos temps de fusion sont sous-évalués.

ρ_l / ρ_c	$1+10^{-8}$	5	10	100	200	500	1000
t_f (ns)	116,30	53,55	48,61	44,48	44,26	44,12	44,08

Tableau 5.2 : calcul du temps de fusion pour une fuite thermique de $2 \cdot 10^{-4}$ W et différents contrastes de résistivité entre liquide et cristal, pour un courant de 1 mA

Remarquons que nous ne pouvons pas calculer l'évolution $\lambda=f(t)$ en conditions adiabatiques à partir de l'équation 23 où l'on remplacerait $\overline{q_f}$ par 0. Il faut donc reprendre le calcul depuis l'équation (18) avec $\overline{q_f}=0$. C'est ce que nous faisons ci-dessous.

b) Cas d'un système adiabatique :

L'énergie apportée pour faire fondre le point mémoire provient de l'effet Joule, donc :

$$R_{eq} i^2 dt = L_f dn_1 = L_f n d\lambda \quad (24)$$

$$R_{eq}(t) = \frac{e}{\pi r^2} \left[\frac{\rho_c \rho_l}{\rho_l (1-\lambda(t)) + \rho_c \lambda(t)} \right] \text{ comme précédemment dans (17)}$$

$$\text{De (24) et (17) : } \frac{e}{\pi r^2} \left[\frac{\rho_c \rho_l}{\rho_l (1-\lambda(t)) + \rho_c \lambda(t)} \right] i^2 dt = L_f n d\lambda \quad (25)$$

On en tire :

$$\left(\frac{e}{\pi r^2} \rho_c \rho_l i^2 \right) dt = L_f n [\rho_l (1-\lambda(t)) + \rho_c \lambda(t)] d\lambda = L_f \frac{\pi r^2 e}{V_m} [\rho_l (1-\lambda(t)) + \rho_c \lambda(t)] d\lambda$$

$$\rho_c \rho_l i^2 dt = L_f \frac{\pi^2 r^4}{V_m} [\rho_l (1-\lambda(t)) + \rho_c \lambda(t)] d\lambda \quad (26)$$

En intégrant cette dernière équation (26), il vient :

$$\rho_c \rho_1 i^2 t = L_f \frac{\pi^2 r^4}{V_m} \left[\rho_1 \left(\lambda(t) - \frac{\lambda^2(t)}{2} \right) + \rho_c \frac{\lambda^2(t)}{2} + K \right] \quad (27) \quad \text{où } K \text{ est une constante d'intégration.}$$

Sachant que pour $t = 0$ on doit avoir $\lambda = 0$, il vient : $K = 0$

$$\text{D'où : } \rho_c \rho_1 i^2 t = L_f \frac{\pi^2 r^4}{V_m} \left[\rho_1 \lambda(t) + \left(\frac{\rho_c - \rho_1}{2} \right) \lambda^2(t) \right] \quad (28)$$

qu'on peut mettre sous la forme classique d'un trinôme du second degré :

$$\left(\frac{\rho_c - \rho_1}{2} \right) \lambda^2(t) + \rho_1 \lambda(t) - \frac{V_m \rho_c \rho_1 i^2 t}{L_f \pi^2 r^4} = 0 \quad (29)$$

On reconnaît une équation du type : $a \lambda^2 + b \lambda + c = 0$ avec $a = \frac{\rho_c - \rho_1}{2}$, $b = \rho_1$, et $c = -\frac{V_m \rho_c \rho_1 i^2 t}{L_f \pi^2 r^4}$

Une telle équation admet une solution positive de la forme : $\lambda = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$

$$\text{Ici : } \lambda = \frac{-\rho_1 \pm \sqrt{\rho_1^2 + 4 \frac{\rho_c - \rho_1}{2} \frac{V_m \rho_c \rho_1 i^2 t}{L_f \pi^2 r^4}}}{\rho_c - \rho_1} = \frac{-\rho_1 \pm \sqrt{\rho_1^2 + 2(\rho_c - \rho_1) \frac{V_m \rho_c \rho_1 i^2 t}{L_f \pi^2 r^4}}}{\rho_c - \rho_1}$$

Nous savons que $\lambda = 0$ à $t = 0$. Ceci permet de choisir le signe du numérateur dans

l'équation précédente. On peut donc écrire :

$$\lambda = \frac{\rho_1 - \sqrt{\rho_1^2 + 2(\rho_c - \rho_1) \frac{V_m \rho_c \rho_1 i^2 t}{L_f \pi^2 r^4}}}{\rho_1 - \rho_c} \quad (30)$$

Cette dernière équation permet de calculer et de tracer la cinétique de fusion du matériau à changement de phase en condition adiabatique.

Calculons à présent le temps de fusion du matériau à changement de phase dans le point mémoire cylindrique, c'est à dire le temps que met le matériau pour évoluer d'un état entièrement cristallin à un état entièrement liquide.

Reprenons l'intégration de l'équation (26) , mais cette fois-ci en imposant des bornes d'intégration entre 0 et 1 pour le paramètre λ . Il vient :

$$\int_{t=0}^{t=t_f} \rho_c \rho_1 i^2 dt = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} L_f \frac{\pi^2 r^4}{V_m} [\rho_1 (1-\lambda(t)) + \rho_c \lambda(t)] d\lambda \quad (31) \quad \text{soit}$$

$$\begin{aligned} \rho_c \rho_1 i^2 t_f &= L_f \frac{\pi^2 r^4}{V_m} \left[\rho_1 \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \left(\lambda(t) - \frac{\lambda^2(t)}{2} \right) d\lambda + \rho_c \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \frac{\lambda^2(t)}{2} d\lambda \right] \\ &= L_f \frac{\pi^2 r^4}{V_m} \left[\rho_1 \left(\frac{1}{2} - 0 \right) + \rho_c \left(\frac{1}{2} - 0 \right) \right] \\ &= L_f \frac{\pi^2 r^4}{2 V_m} [\rho_1 + \rho_c] \end{aligned} \quad (32)$$

On en déduit $t_f = L_f \frac{\pi^2 r^4}{2 V_m i^2} \frac{\rho_1 + \rho_c}{\rho_1 \rho_c}$ ou encore $t_f = L_f \frac{\pi^2 r^4}{2 V_m i^2} \left[\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_c} \right]$ (33)

En utilisant les valeurs précédentes des paramètres, on trouve un temps de fusion (c'est à dire ici le temps mis par le matériau à changement de phase pour fondre lorsqu'il est à une température constante qui est le point de fusion, sans tenir compte du temps mis pour monter de l'ambiante à ce point de fusion) : $t_f = 28 \text{ ns}$. C'est bien ce qu'on pouvait observer sur la figure 5.4, où le temps de fusion t_f est l'abscisse du point de la courbe pour lequel le paramètre λ d'avancement de la fusion vaut 1.

Remarque :

Nous pouvons voir sur l'équation (33) que le temps de fusion est proportionnel à r^4 , ce qui signifie que l'on peut augmenter la sensibilité et la rapidité des points mémoire PC-RAM en diminuant leur taille, comme représenté en figure 5.5.

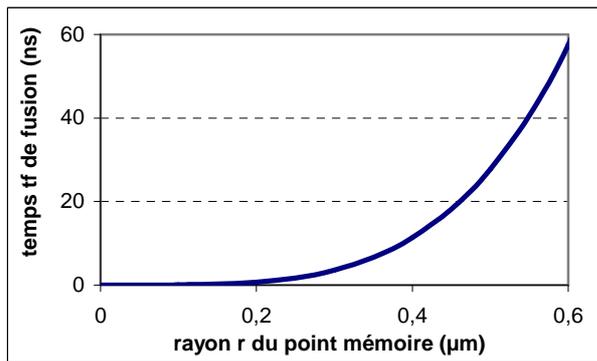


Fig 5.5 : représentation graphique du temps de fusion t_f (calculé en adiabatique) en fonction du rayon r du point mémoire

c) Bilan :

Les équations (23) et (28) nous permettent de calculer la cinétique de fusion du matériau à changement de phase. C'est ce que nous avons représenté sur la figure 5.6 où apparaissent les courbes $\lambda=f(t)$ pour différentes valeurs des fuites constantes \overline{q}_f , y compris 0. Nous remarquons sur ces courbes que le phénomène de fusion présente un « emballement », c'est à dire que la cinétique est toujours plus rapide entre le commencement et la fin de la fusion ; en

effet, les courbes $\lambda=f(t)$ ont des pentes $d\lambda/dt$ qui sont d'autant plus importantes que le temps t est grand. Nous avons d'ailleurs calculé pour chaque temps la vitesse de fusion du matériau à changement de phase, en utilisant le fait que cette vitesse vaut $v(t_i) = r \frac{\lambda(t_{i+1}) - \lambda(t_{i-1})}{t_{i+1} - t_{i-1}}$ et peut être calculée en $\mu\text{m/ns}$. Nous avons représenté la variation de cette vitesse de fusion en fonction du temps, et nous nous rendons effectivement compte que celle-ci augmente radicalement au cours de la fusion (voir figure 5.7).

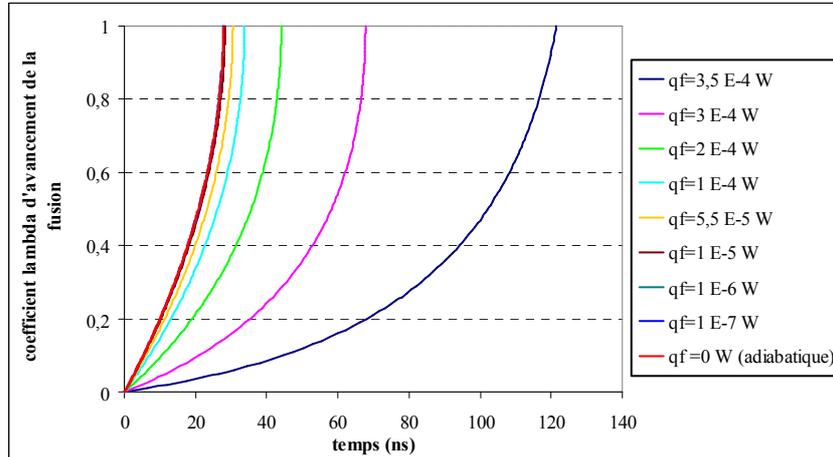


Fig. 5.6 : représentation graphique en fonction du temps du paramètre λ d'avancement de la fusion du matériau à changement de phase dans un point mémoire, pour différentes fuites thermiques constantes. On rappelle que lorsque $\lambda=0$ le matériau est entièrement cristallin, et lorsque $\lambda=1$ le matériau est entièrement liquide

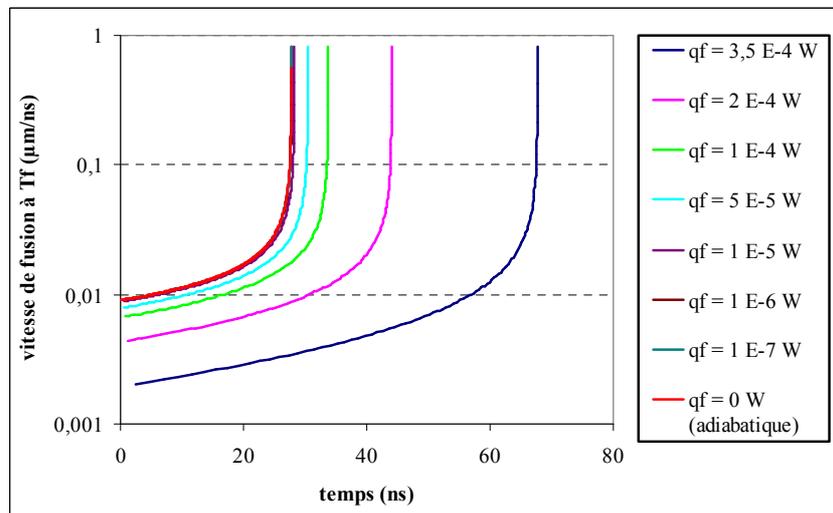


Fig. 5.7 : représentation graphique en fonction du temps de la vitesse de fusion du matériau à changement de phase dans un point mémoire pour différentes fuites thermiques constantes.

De même, nous pouvons, à partir de l'équation (23), où il faut remplacer λ par 1, calculer, pour différentes valeurs de fuites thermiques non nulles, le temps de fusion à proprement parlé, c'est à dire le temps que passe le matériau CP pour fondre entièrement tout en restant à la température de fusion T_f . L'équation (33) nous donne quant à elle ce même temps de fusion mais pour des conditions adiabatiques, c'est à dire avec des fuites thermiques nulles. Nous indiquons en tableau 5.3 les différentes valeurs calculées de ce temps de fusion,

pour quelques valeurs de fuites thermiques. Remarquons que les temps de fusion calculés ne sont que les abscisses des points des courbes de la figure 5.6 qui ont une ordonnée égale à 1.

$\overline{q_f}$ (W)	0	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	5.10^{-5}	10^{-4}	2.10^{-4}	3.10^{-4}	$3,5.10^{-4}$
t_f (ns)	27,7	27,7	27,8	28,2	30,4	33,8	44,1	67,8	121,5

Tableau 5.3 : calcul de temps de fusion du matériau à changement de phase pour différentes valeurs de la fuite thermique $\overline{q_f}$ et pour un courant de 1 mA.

3) Conclusion :

Outre la cinétique de fusion d'un volume donné de matériau à changement de phase, les éléments importants que nous avons déterminés dans ce paragraphe I. sont, pour des conditions d'adiabaticité :

- l'énergie nécessaire à la montée en température depuis l'ambiante jusqu'au point de fusion $E = n C_p (T_f - T_0) = \frac{\pi r^2 e}{V_m} C_p (T_f - T_0)$ ainsi que l'énergie nécessaire à la fusion du

matériau lorsque celui-ci est déjà à sa température de fusion : $E_{fus} = n L_f = \frac{\pi r^2 e}{V_m} L_f$.

L'application numérique pour un point mémoire de diamètre 1 μm et d'épaisseur de matériau CP 3000 Å donne une énergie nécessaire à la montée en température de **174 pJ**, et une énergie nécessaire pour la fusion de 21 pJ. Nous obtenons donc, pour la géométrie indiquée, une énergie totale d'amorphisation de **195 pJ**.

- le temps nécessaire d'une part à la montée en température jusqu'au point de fusion $t_1 = \frac{n C_p}{i^2 \rho_c e} (T_f - T_0) = \frac{\pi^2 r^4}{V_m i^2} \frac{C_p}{\rho_c} (T_f - T_0)$ et d'autre part le temps nécessaire pour opérer la

fusion lorsque le matériau est à la température de fusion $t_f = L_f \frac{\pi^2 r^4}{2 V_m i^2} \left[\frac{1}{\rho_l} + \frac{1}{\rho_c} \right]$. Avec un

courant d'amorphisation de 1 mA traversant le point mémoire, et pour la même géométrie que précédemment, on trouve un temps de montée en température de **430 ns** et un temps de fusion à proprement parlé de 28 ns, ce qui conduit à un temps d'amorphisation total de $t_2 = t_1 + t_f =$ **458 ns**. Nous constatons que le temps de chauffe pour arriver à la température de fusion est bien plus important que le temps nécessaire à la fusion du matériau lorsque celui-ci est dans des conditions isothermes au point de fusion.

Il est intéressant d'étudier l'influence du courant sur ces temps d'amorphisation, pour avoir les conditions théoriques d'amorphisation en impulsion : en effet, le courant de 1 mA utilisé jusqu'ici est bien plus faible que l'ordre de grandeur utilisé en test impulsionnel dans la réalité (15 à 20 mA). C'est ce que nous avons fait en traçant la figure 5.8, qui représente en fonction du courant les temps de montée au point de fusion et les temps de fusion à cette température. Nous y voyons que pour un courant donné, l'étape la plus longue dans le processus d'amorphisation est toujours la montée en température depuis l'ambiante jusqu'au point de fusion, dont la contribution est largement majoritaire dans le temps de fusion total du matériau CP. L'application de l'impulsion en tension est primordiale et il faut convenablement choisir la valeur du pallier de tension, car le temps total nécessaire à la fusion

du matériau diminue rapidement lorsque le courant augmente (et en effet on a une loi du type : $t_2 \propto \frac{1}{i^2}$). La taille du point mémoire est très sensible également puisque le temps total de fusion diminue très rapidement lorsque le rayon du point mémoire diminue (et en effet on a une loi du type : $t_2 \propto r^4$). Par contre, il faut noter que la théorie ne prévoit aucune influence de l'épaisseur sur les temps d'amorphisation, à courant constant.

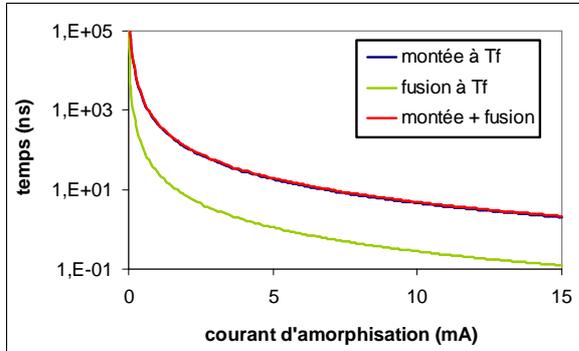


Fig 5.8 : représentation des temps de montée au point de fusion (courbe verte) et de fusion à cette température (courbe bleue), en fonction du courant utilisé, pour un point mémoire de 1 µm de diamètre. La courbe rouge est la somme des courbes verte et bleue.

Pour un courant de 15 mA traversant le point mémoire, on obtient un temps total d'amorphisation de 2 ns. Cette valeur est inférieure aux 10 à 12 ns nécessaires expérimentalement pour amorphiser un point mémoire de diamètre 1 µm (voir chapitre 4), mais ceci s'explique par le fait que notre modélisation implique un système adiabatique. En ajoutant des fuites thermiques vers l'extérieur, ce qui est le cas dans la réalité, on trouverait des temps d'amorphisation plus longs. Les valeurs de temps de fusion trouvées ici ne vont donc pas à l'encontre des temps expérimentaux d'amorphisation trouvés dans les études dynamiques du chapitre 4. Pourtant, nous sentons bien ici le besoin de faire une simulation plus complète, telle que celle que nous allons considérer dans le paragraphe suivant.

II. Simulation électrothermique d'un processus d'amorphisation

Les simulations numériques d'amorphisation que nous présentons maintenant offrent l'avantage par rapport aux modélisations précédentes de prendre en compte une température non homogène au sein du matériau CP. Elles vont donc apporter une précision et un accord avec la réalité bien plus grands.

1) Généralités sur les simulations numériques effectuées sous Femlab :

Le logiciel de simulation numérique nous a permis de modéliser le comportement d'un dispositif de type PCPT (figure 5.9a) symétrique et de type TINPT (figure 5.9b) assymétrique, par méthode des éléments finis. Le logiciel résout l'équation de la chaleur à chaque point du maillage (de coordonnées x, y, z) et pour chaque instant t :

$$\rho C_p \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} = \text{div}[\lambda \text{grad } T(x, y, z, t)] + Q(x, y, z, t)$$

où T est la température, ρ la densité du matériau (kg.m^{-3}), C_p la chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{m}^{-3}$), λ la conductivité thermique du matériau ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et Q la source de chaleur provoquée par effet Joule.

Nous imposons au logiciel, dont nous utilisons les modules électrique et thermique, d'effectuer le calcul de 0 à 10 ns par pas de 0,5 ns, avec une symétrie cylindrique dont l'axe de révolution est le centre du point mémoire.

Nous imposons ici la tension (par exemple 2 V pour une structure PCPT et 1,5 V pour une structure TINPT), et nous cherchons à déterminer les paramètres électriques (tension, courant, puissance) qui nous placent dans le cas d'une amorphisation complète du point mémoire (la température du bord du point vaut la température de fusion du matériau CP). Le courant traversant le point mémoire est calculé par le logiciel, grâce à une intégration de la densité de courant.

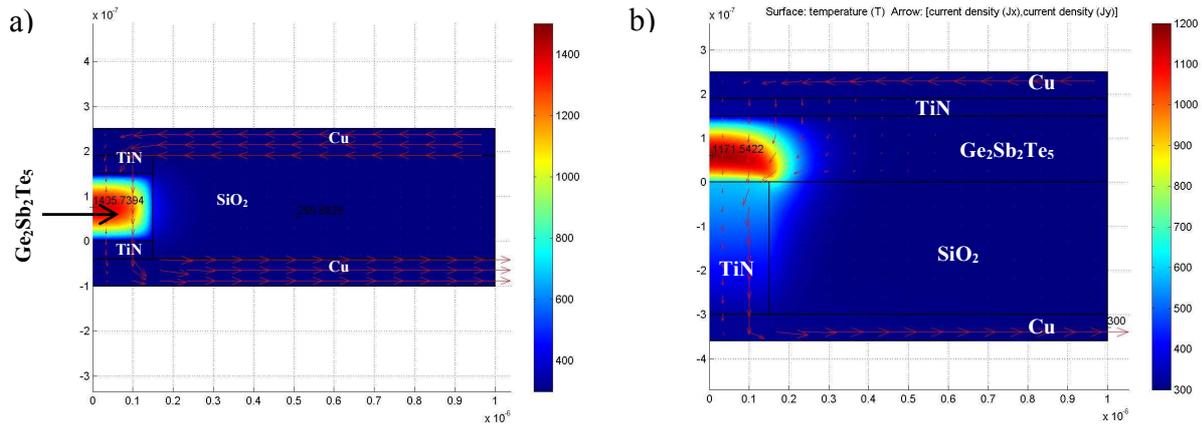


Fig 5.9 : représentation des résultats de simulation au bout de 10 ns d'impulsion d'amorphisation, sur une structure a) PCPT et b) TINPT

Nous avons fait l'hypothèse simplificatrice de considérer des valeurs de paramètres constantes en fonction de la température, notamment la chaleur spécifique, la conductivité thermique, et la conductivité électrique. Remarquons que cette approximation sur la conductivité électrique n'est pas déraisonnable, puisque nous avons montré au chapitre 2 que l'énergie d'activation de conduction du cristal est très faible.

Les valeurs de grandeurs physiques qui ont été utilisées pour ces simulations numériques sont indiquées dans le tableau 5.4. Notons que dans le calcul, le logiciel ne prend pas en compte séparément les paramètres ρ (densité) et C_p (chaleur spécifique) : c'est leur produit qui intervient. Par ailleurs, les conductivités thermiques apparaissant en italique sont celles qui ont été déterminées dans le chapitre 2 par la méthode 3 ω .

	ρ (kg.m ⁻³)	C_p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	σ (Ω^{-1} .m ⁻¹)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Cu	8900	385	$5 \cdot 10^7$	400
SiO ₂	2500	980	10^{-14}	<i>1,3</i>
Al	2700	900	$3,6 \cdot 10^7$	240
TiN	5430	784	10^5	<i>15</i>
GST cristal	6150	210	1000	<i>0,28</i>

Tableau 5.4 : récapitulatif des valeurs des grandeurs physiques utilisées dans la simulation

2) Principaux résultats obtenus lors de la simulation :

Dans tout ce qui suit, on a cherché à comparer les deux types de structures PCPT et TINPT pour un même matériau à changement de phase ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ standard), en évaluant différents paramètres physiques (tension, courant et puissance d'amorphisation d'une part, et surchauffe d'autre part), en fonction des principaux paramètres géométriques variables (diamètre du point mémoire et épaisseur du matériau à changement de phase). Pour pouvoir comparer les deux structures, on a imposé au système une tension telle que les températures au bord du point après 10 ns étaient voisines dans les deux structures et proches de la température de fusion : on se place ainsi dans les conditions d'amorphisation complète du point mémoire.

a) Tension, courant, et puissance d'amorphisation

Tension d'amorphisation :

On définit la tension d'amorphisation comme étant la tension pour laquelle le matériau est entièrement fondu, depuis le centre du point mémoire jusqu'au bord inclus. La figure 5.10 récapitule la variation de la tension d'amorphisation en fonction de l'épaisseur du matériau CP et du diamètre du point mémoire, pour les deux structures PCPT et TINPT étudiées.

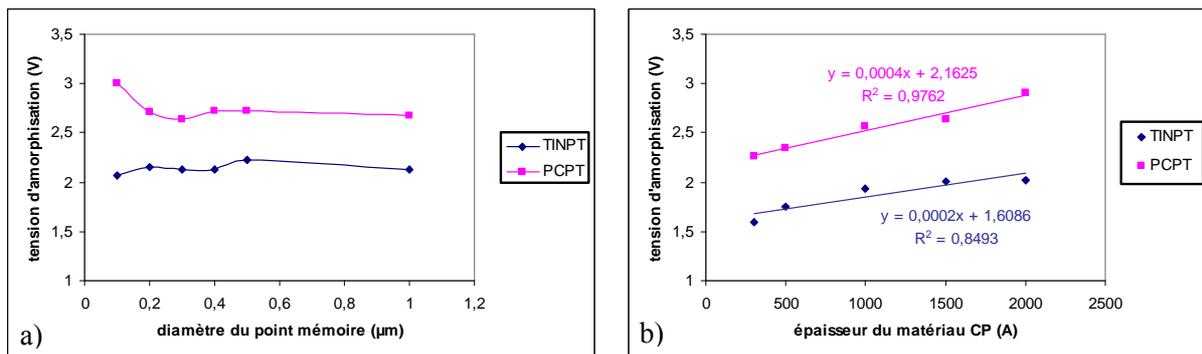


Fig 5.10 : évolution de la tension d'amorphisation (tension pour laquelle le bord du point est à la fusion en 10 ns) pour les deux structures PCPT et TINPT, en fonction :
 a) du diamètre du point mémoire (pour $e = 1500 \text{ \AA}$)
 b) de l'épaisseur de matériau CP (pour $d = 0,3 \mu\text{m}$)

Nous remarquons que la tension d'amorphisation est indépendante du diamètre (sauf dans le cas d'une structure PCPT aux très faibles diamètres) et varie linéairement avec l'épaisseur. Quelle que soit la structure (TINPT ou PCPT), il faudra utiliser une épaisseur de matériau CP la plus faible possible pour avoir une tension d'amorphisation minimale.

Courant d'amorphisation :

Le courant d'amorphisation correspond à la tension d'amorphisation. La figure 5.11 montre l'évolution du courant d'amorphisation pour les deux structures étudiées en fonction du diamètre et de l'épaisseur.

Nous constatons que le courant d'amorphisation augmente quadratiquement en fonction du diamètre, comme nous l'attendons intuitivement puisqu'on peut écrire le courant d'amorphisation comme une fonction linéaire du courant traversant le point, qui lui-même

s'écrit : $I_{am} = \frac{V_{am}}{R} = V_{am} \times \frac{\pi d^2}{4 \rho e}$. Pour PCPT, nous voyons bien avec cette expression

l'augmentation quadratique du courant d'amorphisation avec le diamètre du point mémoire, ainsi que la diminution en fonction inverse de l'épaisseur du matériau CP : en effet, nous avons montré précédemment que la tension d'amorphisation V_{am} est indépendante de d et varie linéairement avec e (mais avec une pente très faible).

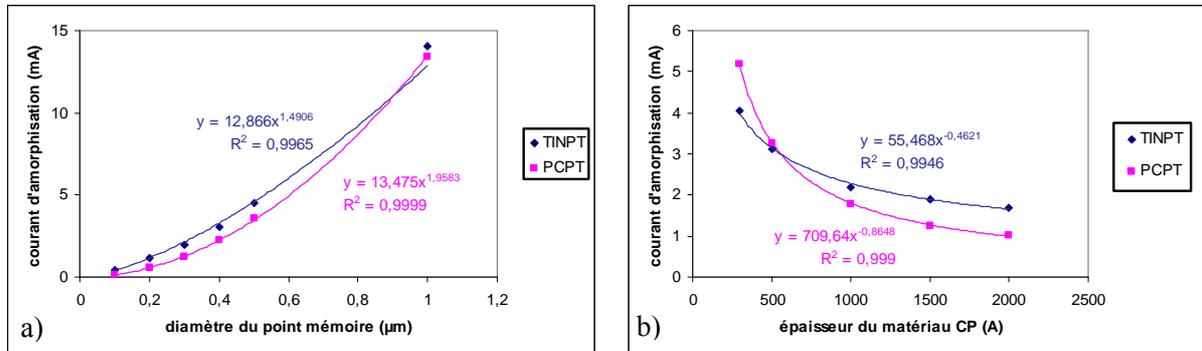


Fig 5.11 : évolution du courant d'amorphisation (courant pour lequel le bord du point est à la fusion en 10 ns) pour les deux structures PCPT et TINPT, en fonction :
 a) du diamètre du point mémoire (pour $e = 1500 \text{ \AA}$)
 b) de l'épaisseur de matériau CP (pour $d = 0,3 \text{ \mu m}$)

Pour la structure TINPT, les choses sont légèrement différentes, à cause de la géométrie plus complexe du volume de matériau CP. Nous constatons sur la figure 5.12 que plus le diamètre diminue ou plus l'épaisseur augmente, plus les lignes de courant vont s'étaler dans le matériau CP près de l'électrode supérieure, ce qui fait que la résistance réelle d'un point TINPT va s'écarter par rapport à la résistance correspondante d'un point PCPT. Ainsi, d'un facteur 0,8 entre les deux résistances (simulée et cylindrique) pour un grand rapport d/e (cas des mesures de résistivité de la phase amorphe sur TINPT au chapitre 2, on peut tendre vers un facteur 0,5 (voire moins) pour un grand rapport d/e .

Ceci explique pourquoi aux faibles diamètres ou aux fortes épaisseurs, la résistance d'un point TINPT est inférieure à celle d'un point PCPT, donc pourquoi le courant d'amorphisation est plus grand pour une structure TINPT que pour une structure PCPT. Aux forts diamètres ou aux faibles épaisseurs, la résistance du point TINPT tend vers la résistance cylindrique d'un point PCPT, donc les courants d'amorphisation deviennent proches.

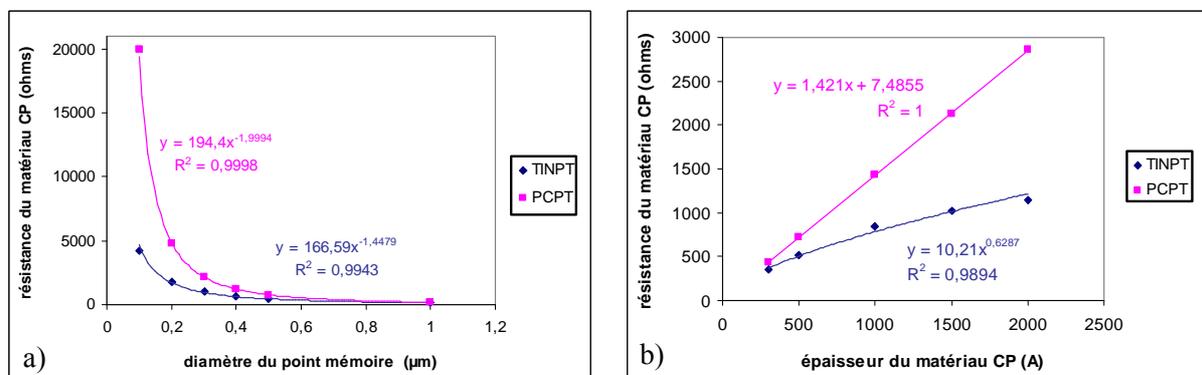


Fig 5.12 : résistance du matériau CP calculée en fonction de l'épaisseur du matériau CP, pour les deux structures étudiées : TINPT et PCPT, et en fonction de :
 a) du diamètre du point mémoire (pour $e = 1500 \text{ \AA}$)
 b) de l'épaisseur de matériau CP (pour $d = 0,3 \text{ \mu m}$)

Le courant d'amorphisation de 13 mA (structure PCPT) déterminé ici pour un temps de palier de 10 ns, une épaisseur de 1500 Å et un diamètre de 1 µm (cf figure 5.11a) est à comparer avec les valeurs expérimentales des tests dynamiques (chapitre 4) qui donnent pour un palier de 12 ns, une épaisseur de 3000 Å, et un diamètre de 1 µm, des courants d'amorphisation de 20 à 40 mA. Même si la simulation prévoit pour une épaisseur de 3000 Å un courant d'amorphisation légèrement inférieur à 13 mA (cf figure 5.11b), nous pouvons dire que celle-ci est en bon accord avec l'expérience.

Puissance d'amorphisation :

La puissance d'amorphisation est par définition la puissance nécessaire pour fondre la totalité du point mémoire (jusqu'au bord) au bout de 10 ns. On peut bien sûr la calculer par l'expression : $P_{am} = I_{am} \times V_{am}$ où I_{am} et V_{am} sont respectivement le courant et la tension d'amorphisation définis ci-dessus. La figure 5.13 montre l'évolution de la puissance d'amorphisation en fonction du diamètre et de l'épaisseur, pour les deux types de structures étudiées. On y voit que pour avoir une puissance d'amorphisation minimale, il faut prendre un faible diamètre, ainsi qu'une grande épaisseur, puisqu'on retrouve les mêmes variations que celles du courant d'amorphisation. En effet, nous avons vu ci-dessus que la tension d'amorphisation ne présentait qu'une faible variation en fonction de l'épaisseur et du diamètre, ce qui fait que la contribution essentielle dans la puissance vient du courant.

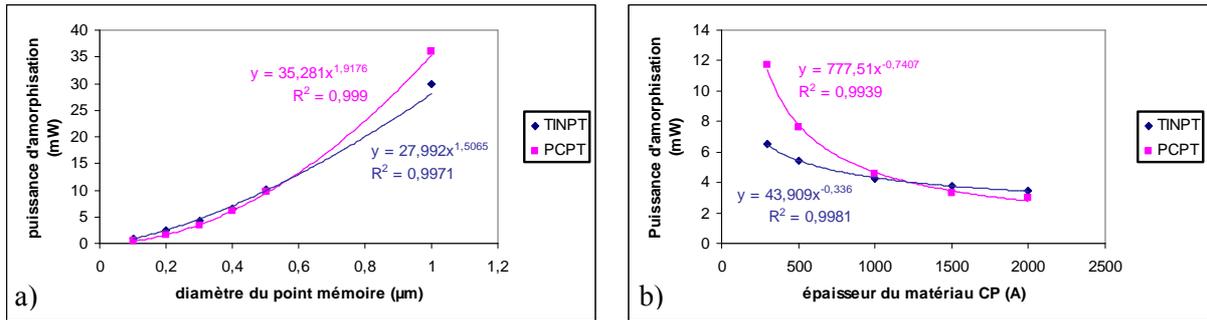


Fig 5.13 : évolution de la puissance d'amorphisation (puissance pour laquelle le bord du point est à la fusion en 10 ns) pour les deux structures PCPT et TINPT, en fonction :
 a) du diamètre du point mémoire (pour $e = 1500 \text{ \AA}$)
 b) de l'épaisseur de matériau CP (pour $d = 0,3 \text{ \mu m}$)

Pour un point mémoire de diamètre 1 µm et d'épaisseur de matériau CP 1500 Å, la simulation prévoit une puissance d'amorphisation sur une structure PCPT de 36 mW, ce qui correspond, sur un temps de 10 ns, à une énergie minimale de 360 pJ. Cette valeur est supérieure aux $174 \text{ pJ} / 2 = 87 \text{ pJ}$ nécessaires, d'après la modélisation du paragraphe I, pour monter à la température de fusion dans un système de configuration géométrique identique. Ceci est assez logique puisque :

- dans la modélisation du paragraphe I, nous montons tout le matériau à la température de fusion alors que dans cette simulation numérique nous montons le bord du point à la température de fusion et le centre est à une température encore bien plus grande
- nous étions en conditions adiabatiques dans la modélisation du paragraphe I alors que dans cette simulation numérique, le logiciel prend en compte toutes les fuites thermiques vers l'extérieur du matériau à changement de phase.

Par ailleurs, nous voyons que les variations de la puissance d'amorphisation avec d'une part l'épaisseur et d'autre part le diamètre, sont de sens opposé. Pour comparer les résultats d'amorphisation obtenus sur les lots :

- PCPT2 micronique : diamètre d'environ 1,2 μm et épaisseur de 3000 \AA
 - PCPT10 submicronique : diamètre d'environ 0,3 μm et épaisseur de 500 \AA
- nous avons donc été obligés d'entrer ces géométries dans le logiciel. Nous trouvons :

- pour PCPT2 : une puissance d'amorphisation simulée de 62 mW. Cette valeur est à comparer avec la puissance moyenne de 120 mW observée expérimentalement, relativement proche.
- pour PCPT10 : une puissance d'amorphisation simulée de 7 mW. Ceci est à comparer avec la puissance moyenne de 900 mW observée expérimentalement. L'utilisation d'une puissance bien plus élevée expérimentalement sur le lot submicronique pourrait bien être dû à des résistances en parallèle au point mémoire liées au mauvais contrôle géométrique du point mémoire submicronique.

b) Surchauffe

On appelle surchauffe la différence de température entre le point le plus chaud (au centre) au bout des 10 ns de calcul, et le bord latéral du point mémoire.

On présente en figure 5.14 l'évolution de la surchauffe calculée dans les deux structures, pour différents diamètres de point mémoire et différentes épaisseurs de matériau à changement de phase.

Nous constatons que la surchauffe est toujours plus importante dans le cas d'une structure PCPT que d'une structure TINPT.

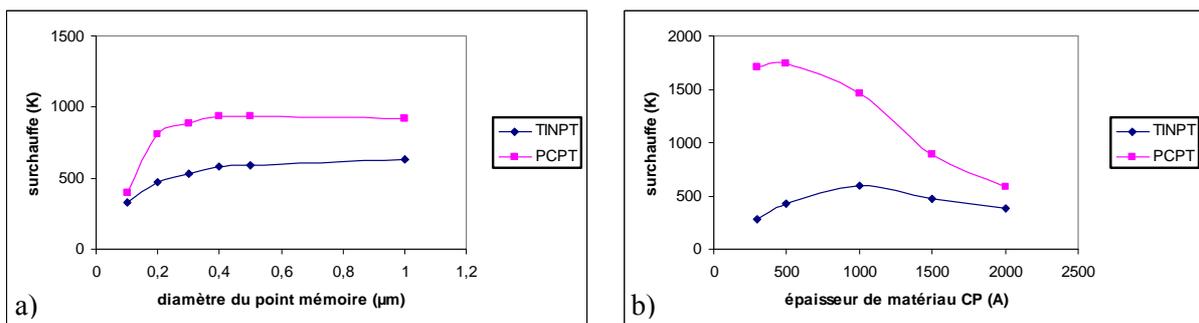


Fig 5.14 : évolution de la surchauffe (différence de température entre le point chaud et le bord du point mémoire) pour les deux structures PCPT et TINPT, en fonction :
 a) du diamètre du point mémoire (pour $e = 1500 \text{\AA}$)
 b) de l'épaisseur de matériau CP (pour $d = 0,3 \mu\text{m}$)

Nous pouvons faire l'hypothèse que ce sont les fuites thermiques latérales qui constitue la différences entre les deux structures, puisqu'elles ont lieu à travers la silice d'encapsulation dans la structure PCPT ($\lambda = 1,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), alors qu'elles ont lieu à travers le matériau CP lui-même dans la structure TINPT ($\lambda = 0,28 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Mais une autre contribution semble primordiale : celles des fuites thermiques vers le haut de la structure. En effet, de même que la résistance électrique est toujours plus faible pour une structure TINPT que pour une structure

PCPT à cause de l'élargissement des lignes de courant près de l'électrode supérieure, la résistance thermique est plus faible pour TINPT que pour PCPT. Les fuites thermiques vers l'électrode supérieure sont donc plus importantes, ce qui homogénéise plus les températures au sein du matériau CP, comme indiqué en figure 5.15, où l'on voit des profils de températures plus étalés dans la structure TINPT.

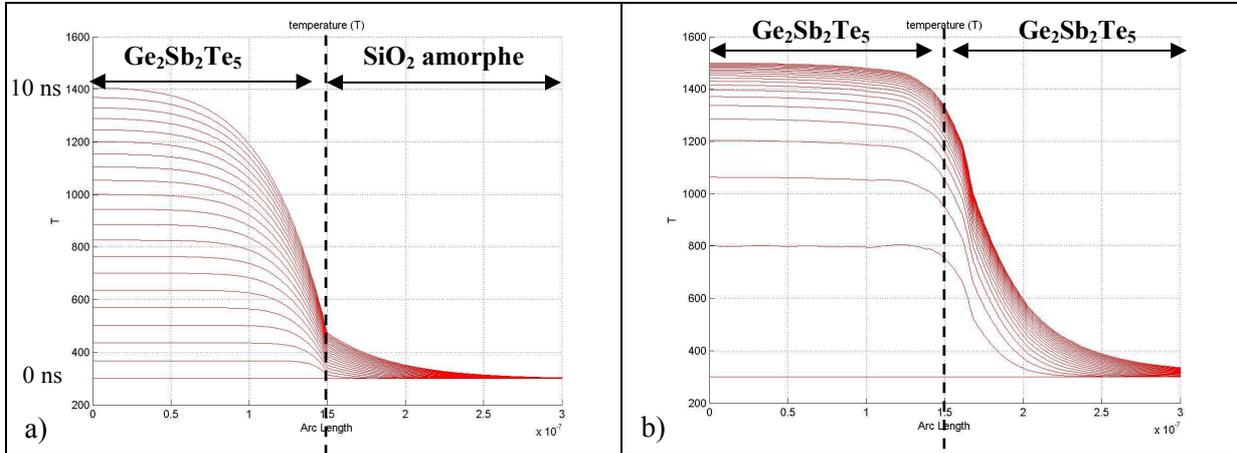


Fig 5.15 : évolution au cours du temps (entre 0 et 10 ns) du profil de température le long de l'axe point central – point du bord, sur un point mémoire de diamètre $0,3 \mu\text{m}$ et dont l'épaisseur du matériau à changement de phase est de 1500 \AA , pour :

Les températures indiquées sont en K, et les distances en m.
 a) un point de type PCPT et b) un point de type TINPT

3) Conclusion :

Les simulations numériques effectuées sur le logiciel Femlab ont permis de montrer les états de faits suivants :

- la puissance d'amorphisation (puissance nécessaire pour amorphiser la totalité du point mémoire, c'est à dire pour fondre la zone de matériau CP allant du centre vers le bord) est proche dans les deux structures. Toutefois, on montre que cette puissance d'amorphisation est d'autant plus faible pour TINPT, comparativement à PCPT, que l'épaisseur est faible.
- la surchauffe (différence de température entre le centre du matériau CP, qui est le point chaud, et le bord du point mémoire) est toujours plus faible dans une structure de type TINPT que dans une structure de type PCPT, quels que soient le diamètre et l'épaisseur, pour un même matériau à changement de phase donné. Ceci s'explique par le fait que les fuites thermiques ont lieu radialement à travers le matériau à changement de phase dans une structure TINPT et à travers la silice amorphe dans une structure PCPT, mais aussi parce que, pour des fuites thermiques équivalentes vers l'électrode inférieure, les fuites thermiques vers l'électrode supérieure sont bien plus importantes dans le cas d'une structure TINPT (surface bien plus grande).

Si l'on transpose les conditions d'amorphisation étudiées ici aux conditions de cristallisation, on peut conclure que le risque de passer par la phase liquide lors d'une impulsion de cristallisation est bien plus grand dans le cas de des structures PCPT propres au LETI que dans le cas des structures TINPT qui apparaissent dans la littérature.

III. Modélisation de la cristallisation

Nous étudions dans ce paragraphe une modélisation d'une étape de cristallisation dynamique, en nous basant sur l'étude théorique de la cristallisation par germination et croissance expliquée en annexe 4, et que le lecteur est invité à lire au préalable. Nous voulons en particulier étudier les profils température – temps au sein du filament amorphe conducteur en cours de cristallisation.

Il est à noter qu'il est fort probable que le filament conducteur soit en fait un germe en lui-même pour la cristallisation des matériaux à changement de phase.

1) Modélisation d'une cristallisation dynamique

a) Méthode

Dans ce modèle, nous souhaitons montrer l'influence d'une impulsion de tension sur un volume de matériau à changement de phase initialement complètement amorphe, en calculant l'élévation de température au sein de ce matériau et l'évolution du rayon de la zone cristalline au cours du temps.

Considérons un point mémoire PC-RAM cylindrique, de rayon r et de hauteur e (épaisseur de la couche de matériau à changement de phase).

Nous avons vu dans le chapitre 3 que, pour des matériaux tels que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ que nous utilisons et qui fait partie des semi-conducteurs amorphes à basculement de type B, la transition OFF \rightarrow ON se produit par :

- transition amorphe résistif \rightarrow amorphe conducteur grâce à la formation d'un filament conducteur par remplissage des pièges à porteurs (VAP)
- transition amorphe conducteur \rightarrow cristal car le filament conducteur se comporte comme un germe pour la cristallisation, c'est à dire qu'il est un site privilégié de germination, car la température y est plus élevée.

Dans notre modèle, nous partons donc d'un filament conducteur de rayon $r_f(t)$, à partir duquel la zone cristalline, de rayon $r_c(t)$, se développe radialement à une vitesse de cristallisation v (voir figure 5.16).

Soit :

r_{f0} : rayon initial du filament conducteur

V : valeur de l'impulsion de tension appliquée

i : intensité du courant résultant du pulse de tension dans le point mémoire

t : temps

R_{am} : résistance de la zone amorphe à l'instant t

R_f : résistance de la zone amorphe conductrice ou cristallisée à l'instant t

R_{eq} : résistance équivalente du point mémoire à l'instant t , incluant la contribution des deux résistances précédentes en parallèle

k : constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

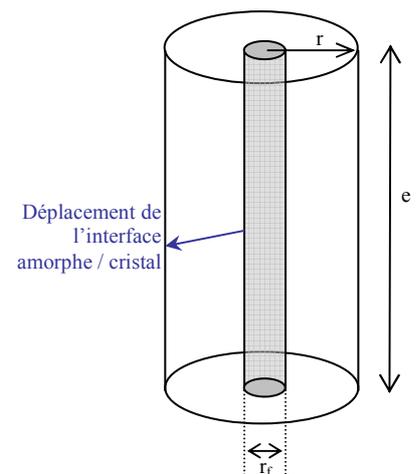


Fig 5.16 : schéma de principe du calcul pour le modèle de la cristallisation dans un point mémoire PC-RAM

T : température absolue du matériau à l'instant t
 T_f : point de fusion du matériau (880 K)
 L_f : chaleur latente de fusion (15 000 J/mol d'atomes : [147])
 q_c : chaleur latente de cristallisation du matériau à changement de phase
 q_f : chaleur de fuite vers l'environnement proche : barrières thermiques, électrodes, etc.. (en W)
 n_c : nombre de moles dans la zone cristallisée à l'instant t
 n_{tot} : nombre de moles total dans le point mémoire
 C_p : chaleur spécifique du matériau à changement de phases (205 J.mol⁻¹.K⁻¹ : [146])
 ρ_c : résistivité électrique du matériau à changement de phases dans l'état cristallin (10⁻³ Ω.m)
 V_m : volume molaire du matériau à changement de phases (1,67.10⁻⁴ m³/mol : [146])
 d : distance interatomique (3 Å)

Pour le calcul, on fera les approximations suivantes :

- les volumes molaires seront considérés comme égaux dans la phase amorphe et dans la phase cristalline. En fait, la différence entre les deux est d'environ 7%, comme nous le verrons plus loin.
- la résistivité électrique du filament amorphe conducteur sera prise égale à celle du matériau CP cristallin, et constante avec la température, qui est loin d'être le cas pour la phase amorphe vu la forte énergie d'activation de conduction déterminée au chapitre 2.
- la chaleur latente de cristallisation aura une valeur égale à la moitié de la chaleur latente de fusion
- la chaleur de fuite q_f sera prise constante, alors que toute fuite thermique est, dans la réalité, d'autant plus importante que la température T est grande.
- tout le courant passe par le filament conducteur puis par la zone cristalline

Faisons un bilan énergétique sur le point mémoire PC-RAM :

$$V i(t) dt + q_c dn_c - q_f dt = n_{tot} C_p dT$$

Le 1^{er} terme représente l'effet Joule dans le point. Le 2^{ème} terme représente l'augmentation de T due à la chaleur de cristallisation qui est libérée au fur et à mesure de l'avancée de cette transition de phases. Le 3^{ème} terme est la fuite thermique, et le 4^{ème} terme est l'énergie correspondant à l'augmentation de T dans le point mémoire.

$i(r) = \frac{V}{R_{\text{éq}}}$ avec $R_{\text{éq}} = \frac{1}{\frac{1}{R_{\text{Am}}} + \frac{1}{R_f}} = \frac{1}{\frac{\pi (r - r_f(t))^2}{\rho_a e} + \frac{\pi r_f^2(t)}{\rho_c e}}$
 puisqu'on considère que la résistivité du filament conducteur vaut celle du cristal.

Il faut maintenant relier le nombre de moles à l'état cristallin au rayon de la zone cristalline :

$$n_c = \frac{\pi r_f^2(t) e}{V_m} \Rightarrow dn_c = \frac{2 \pi r_f(t) e}{V_m} dr_f$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\frac{V^2}{R_{\text{éq}}} dt + q_c \frac{2 \pi r_f(t) e}{V_m} dr_f - q_f dt = \frac{\pi r^2 e}{V_m} C_p dT$$

Or, la cinétique de cristallisation nous indique, comme nous l'avons étudié au chapitre 3, que

$$v = \frac{dr_f}{dt} = d v \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{RT}\right) \right] \text{ donc on en déduit : } dr_f = v dt = d v \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{RT}\right) \right] dt$$

D'où :

$$\frac{V^2}{R_{\text{éq}}} dt + q_c \frac{2 \pi r_f(t) e}{V_m} v dt - q_f dt = \frac{\pi r^2 e}{V_m} C_p dT$$

Discretisons maintenant sur le temps t et la température T :

$$\left[\frac{V^2}{R_{\text{éq}}(t_k)} + q_c \frac{2 \pi r_f(t_k) e}{V_m} v(t_{k-1}) - q_f \right] (t_k - t_{k-1}) = \frac{\pi r^2 e}{V_m} C_p (T_k - T_{k-1})$$

Ce qui conduit à :

$$T_k = \frac{V_m}{\pi r^2 e C_p} \left[\frac{V^2}{R_{\text{éq}}(t_k)} + q_c \frac{2 \pi r_f(t_k) e}{V_m} v(t_{k-1}) - q_f \right] (t_k - t_{k-1}) + T_{k-1}$$

Le calcul se passe donc de façon itérative, comme indiqué ci-après :

1. on impose le temps : t=0 au départ, puis on choisit un pas, par exemple, $t_k - t_{k-1} = 0,01$ ns
2. on impose la température initiale du filament, T_0 qui est la température de début de cristallisation du matériau CP, ainsi que le rayon initial du filament, $r_{f0} = 10$ nm par exemple
3. à la température T_0 , on peut calculer, selon ce qui est exposé sur la germination homogène et la croissance d'un cristal en annexe 4 :

- la viscosité dynamique : la loi de Vogel-Vulcher indique que

$$\eta = A \exp\left(a \frac{T_f}{T - T_0}\right) \text{ où } T_f \text{ est la température de fusion du matériau et } T_0 \text{ sa}$$

température de transition vitreuse idéale. Sachant qu'à 473 K, $\eta = 50$ poises, qu'à la température de fusion ($T_f = 880$ K) $\eta = 2,5 \cdot 10^{-3}$ poises et que la température idéale de transition vitreuse est généralement prise égale à $T_0 = 80^\circ\text{C}$, on trouve les deux paramètres A et a :

$$\eta_0 = 1,218 \cdot 10^{-4} \exp\left(1,756 \frac{T_f}{T_0 - 353}\right)$$

- la fréquence de sauts atomiques : $v_0 = \frac{k T_0}{2,4 \eta d^3}$

- la force motrice de cristallisation : $\Delta G_{c_0} = L_f \frac{T_0}{T_f} \ln\left(\frac{T_f}{T_0}\right)$ (loi de Thompson-Spaepen)
 - la vitesse de cristallisation : $v_0 = d v_0 \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta G_{c_0}}{R T}\right) \right]$
4. ensuite, connaissant, v_{k-1} et $r_f(t_{k-1})$, on calcule $r_f(t_k) = r_f(t_{k-1}) + v(t_{k-1}) (t_k - t_{k-1})$. On fait ici l'approximation que $v(t_{k-1}) \approx v(t_k)$
 5. connaissant $v(t_{k-1})$ et $r_f(t_k)$, on en déduit T_k grâce à l'équation précédente.
 6. le calcul se poursuit pas à pas. Au fur et à mesure que le temps t augmente, la température T du point mémoire augmente aussi, ce qui fait que les 4 paramètres du point 3 sont changés. Nous représentons en figure 5.17 l'évolution de ces paramètres avec la température.

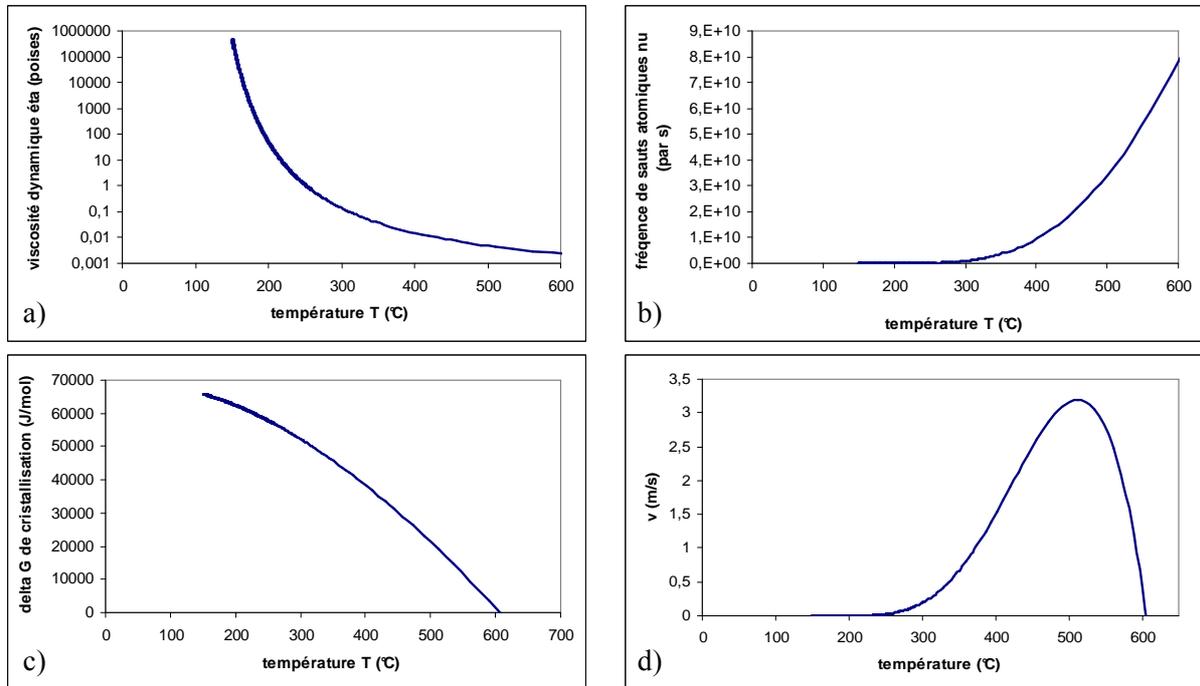


Fig 5.17 : représentation de la variation en fonction de la température de :
 a) la viscosité dynamique η b) la fréquence de sauts atomiques ν
 c) la force motrice de cristallisation ΔG_c d) la vitesse de croissance de la zone cristallisée

Le calcul précédent permet de suivre en fonction du temps, l'évolution de la température du matériau CP et du rayon de la zone cristallisée, en choisissant comme paramètres ajustables :

- tension d'impulsion : $V = 6 \text{ V}$
- température initiale : $T_0 = 423 \text{ K}$ (température de cristallisation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ pour des vitesses de chauffe lentes)
- rayon initial du filament conducteur : $r_{f0} = 10 \text{ nm}$
- rayon du point mémoire : $0,5 \mu\text{m}$
- épaisseur de la couche de matériau CP : 3000 \AA
- fuites thermiques : $q_f = 0 \text{ W}$ (cas adiabatique)
- pas de temps pour le calcul : $0,5 \text{ ns}$

b) Résultats

La figure 5.18 montre l'évolution au cours du temps de la température du matériau CP et du rayon de la zone cristallisée. On observe deux régimes :

- de 0 à 300 ns, une phase d'induction avec une croissance cristalline quasi-nulle, jusqu'à ce que la température atteigne 300°C.
- au-delà de 300 ns, une augmentation rapide de la température et du rayon de la zone cristallisée. Cet emballement thermique amène le matériau à la fusion après 400 ns, alors que la zone cristalline est de l'ordre de 100 nm seulement.

Cette instabilité a une double origine.

D'une part, la cristallisation apporte de l'énergie. On peut évaluer l'auto-échauffement d'un élément de matière matériau, en supposant un régime adiabatique et sans faire intervenir l'effet Joule : $dn L_c = dn C_p \Delta T$ soit $\Delta T = L_c / C_p = 7500 / 205 = 36$ K. Cet échauffement est insuffisant pour être responsable de la fusion : c'est donc l'effet Joule qui domine.

D'autre part, le cristal étant beaucoup plus conducteur que l'amorphe, la puissance apportée localement par effet Joule augmente justement lorsque le cristal est en train de se former, ce qui augmente l'échauffement. On peut d'ailleurs voir sur la figure 5.19 l'évolution au cours du temps de la résistance due à l'amorphe, de la résistance due au cristal en cours de formation, et de la résistance équivalente (qui intervient pour le chauffage du point mémoire).

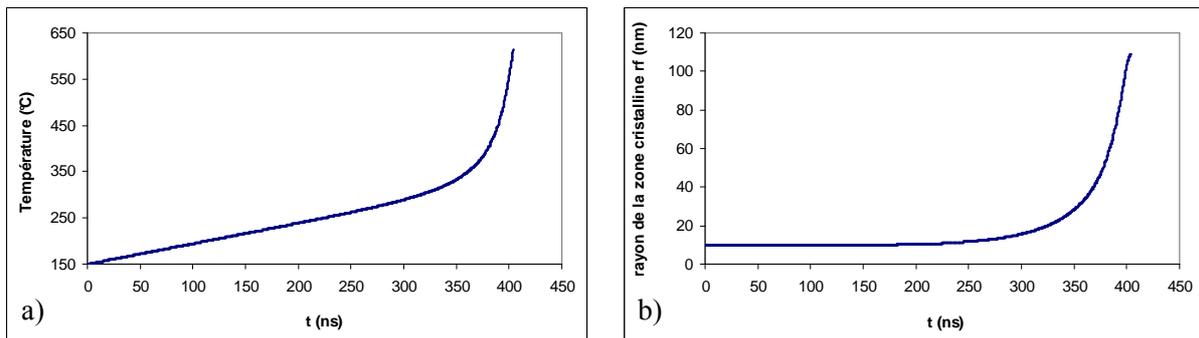


Fig 5.18 : variation en fonction du temps, dans le cas adiabatique, a) de la température du matériau CP b) du rayon de la zone cristallisée

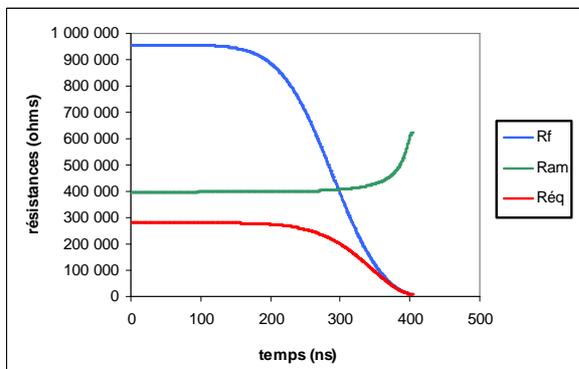


Fig 5.19 : variation au cours du temps de la résistance R_{am} due à la zone amorphe, de la résistance R_f due à la zone cristalline en croissance, et de la résistance R_{eq} équivalente.

Il est clair que l'hypothèse adiabatique est simpliste et que la dissipation de chaleur vers les matériaux environnants va modérer l'augmentation de la température. Il est aussi possible

de diminuer l'apport par effet Joule en baissant la tension. L'effet de ces paramètres est montré en figure 5.20.

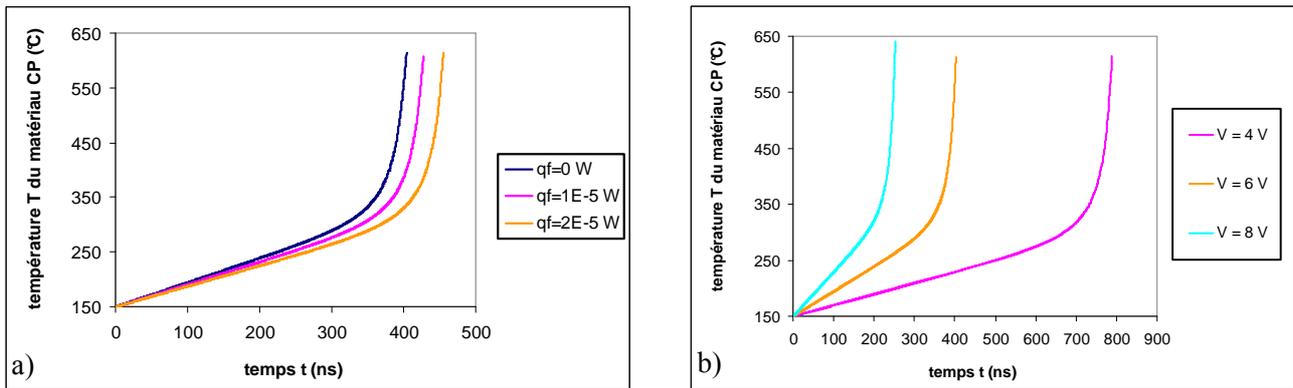


Fig 5.20 : influence sur la montée en température du matériau CP au cours du temps de :
 a) la valeur de fuite thermique constante q_f b) l'amplitude du pulse de tension appliquée
 Pour ces calculs, on a pris $T_0 = 423$ K, $r_{j0} = 10$ nm, $r = 0,5$ μ m, $e = 3000$ Å
 Pour la courbe a), on a pris $V = 6$ V, et pour la b) on a pris $q_f = 0$ W

Une fois de plus, il faudrait attaquer le dispositif par une impulsion de courant : la puissance dissipée localement par effet Joule serait ainsi abaissée à mesure que la zone cristallisée s'étend.

Pour éviter le passage par la phase liquide, il faudrait limiter la durée de l'impulsion. En fait, cela est impossible pour deux raisons :

- le rayon de la zone cristallisée serait alors inférieure à 100 nm, c'est à dire que la zone cristalline correspondante serait seulement de 0,04 % de la section totale du point mémoire. Le contraste de résistance serait alors trop faible.
- la montée rapide de la température n'autoriserait alors qu'une faible marge de variation de la durée de l'impulsion. La dispersion des caractéristiques géométriques et physiques des points mémoires dans un dispositif intégré peut modifier la durée d'impulsion nécessaire d'où le risque de défaillance.

Nous avons étudié l'influence des paramètres ajustables relatifs à la géométrie des points mémoires PC-RAM, à savoir, le rayon du point mémoire, et l'épaisseur de la couche de matériau CP. La figure 5.21 retrace cette étude et montre qu'en diminuant la taille du point mémoire, on finit par déplacer vers les temps très courts l'emballement de montée en température, ce qui signifie qu'on passe par la phase liquide de façon certaine. Il faudra donc choisir une taille de point mémoire qui soit un compromis entre la miniaturisation nécessaire pour la quête d'une meilleure sensibilité, notamment sur le courant d'effacement, et la maximisation qui permettrait d'éviter le passage par la phase liquide lors de l'étape de cristallisation. De même, nous avons montré que le choix de l'épaisseur doit être lui aussi un compromis entre une diminution cherchée dans la quête de sensibilité améliorée lors de l'amorphisation, et l'augmentation cherchée dans le cas de la cristallisation afin d'éviter au maximum de passer par la phase liquide.

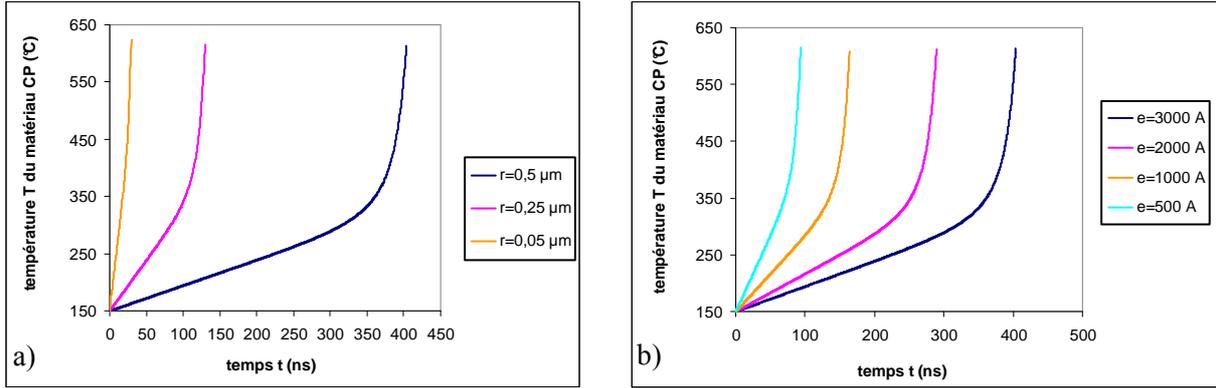


Fig 5.21 : influence de la taille du point mémoire et de l'épaisseur du matériau CP sur le profil $T=f(t)$
 Pour ces calculs, on a pris $T_0 = 423 \text{ K}$, $r_{f0} = 10 \text{ nm}$, $V = 6 \text{ V}$, $q_f = 0 \text{ W}$
 Pour la courbe a) on a pris $e = 3000 \text{ \AA}$, et pour la b) on a pris $r = 0,5 \mu\text{m}$,

L'influence d'un dernier paramètre a été également étudiée : il s'agit du rayon initial du filament conducteur r_{f0} . En effet, à notre connaissance aucune publication ne fait référence à sa valeur, ni d'un point de vue théorique, ni d'un point de vue expérimental. Nous l'avons donc fixé arbitrairement dans la plupart des calculs à 10 nm, soit environ 30 distances interatomiques, mais nous voulions quand même voir si le fait de choisir une valeur toute autre de ce paramètre n'entraînait pas un changement radical dans les conclusions données précédemment. Sur la figure 5.22, nous voyons donc que la taille de la zone cristallisée peut grossir d'autant plus que la taille initiale du filament conducteur est faible. Mais dans tous les cas on se rend compte que la taille de la zone cristallisée augmente beaucoup moins que ce qu'on aurait pu penser a priori ; et en effet, on doit cristalliser la totalité du point mémoire, c'est à dire aller, avant la fusion bien sûr, jusqu'à $r_f = r = 0,5 \mu\text{m} = 500 \text{ nm}$.

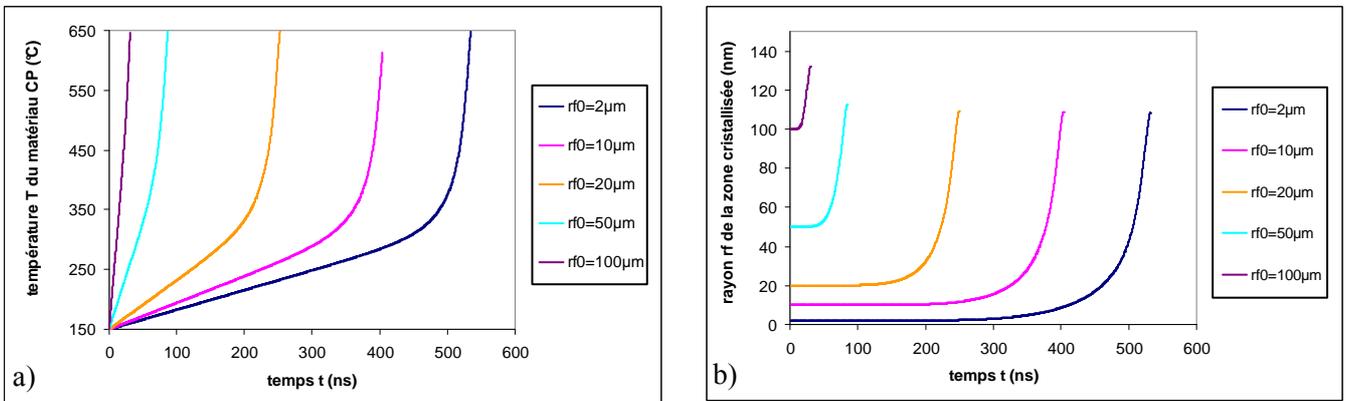


fig 5.22 : influence du rayon initial du filament conducteur sur l'évolution en fonction du temps de
 (a) la température du matériau CP (b) la taille de la zone cristallisée.
 Pour ces calculs, on a pris $T_0 = 423 \text{ K}$, $V = 6 \text{ V}$, $q_f = 0 \text{ W}$, $e = 3000 \text{ \AA}$, $r = 0,5 \mu\text{m}$.

c) Discussion

La modélisation que nous venons d'effectuer est bien sûr approximative, à cause des éléments suivants :

- Nous avons considéré des conditions isothermes dans tout le point mémoire. En réalité, la température sera plus élevée au centre et moins élevée sur les bords (de la même

façon que pour l'amorphisation simulée dans le paragraphe II précédent), comparativement aux températures moyennes données ici.

- Nous n'avons pas pris en compte de fuite thermique vers l'environnement ici, par commodité. En réalité, les fuites, qui sont d'autant plus importantes que la température est grande, permettent de freiner les éventuels emballements thermiques.

- Nous avons considérés les paramètres physiques caractéristiques des matériaux comme constants. En réalité, la chaleur spécifique augmente de 20% pour une élévation de température de 500 K [147] sur un matériau similaire, ce qui tend aussi à freiner l'emballement thermique. Par contre, nous avons considéré la conductivité électrique du matériau CP constante, ce qui est loin d'être le cas dans l'état amorphe puisque nous avons montré au chapitre 2 que l'énergie d'activation de cette phase est grande : ceci augmente l'effet d'emballement mis en évidence ici. De même, nous avons considéré dans le calcul que la chaleur de cristallisation valait la moitié de la chaleur de fusion, quelle que soit la température. En fait, lorsque la température augmente, la chaleur de cristallisation augmente également. En linéarisant la variation de la chaleur de cristallisation en fonction de la

température selon la figure 5.23, nous pouvons écrire : $q_c(T) = \frac{L_f(T_f)}{T_f - T_c} \left[\left(\frac{T_f - T_c}{2} \right) + \frac{T}{2} \right]$ où

q_c est la chaleur de cristallisation, T la température absolue, T_f le point de fusion, et T_c la température de cristallisation.

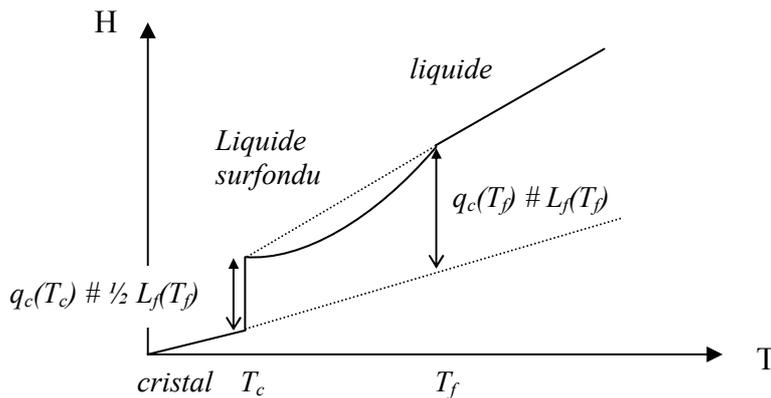


Fig 5.23 : allure schématique de l'enthalpie du liquide, du liquide surfondu (amorphe) et du cristal en fonction de la température pour un matériau CP

Les profils de températures calculés avec une chaleur de cristallisation constante ou bien augmentant linéairement avec la température sont très similaires. Ceci s'explique par le fait que dans tous les cas, l'échauffement dû à l'effet Joule est bien plus grand que l'échauffement dû à la chaleur de cristallisation libérée (environ 1 % de l'effet Joule).

Dans le modèle précédent, nous avons pu mettre en évidence un emballement de la température du matériau à changement de phase au bout d'un certain temps (environ 300 ns dans le cas adiabatique), ce qui conduit inévitablement à passer par la phase liquide, donc à une cristallisation très lente puisqu'il faut chauffer alors l'environnement afin d'obtenir une trempe lente lors de l'arrêt du pulse de tension. Le seul moyen d'éviter ce problème à la cristallisation est de mieux contrôler le courant, par exemple par le biais d'une résistance série.

Dans la modélisation suivante, la tension constante de 6 V (délivrée par le générateur d'impulsion fictif) est appliquée au système composé de la résistance du dispositif et de la résistance série (voir figure 5.24).

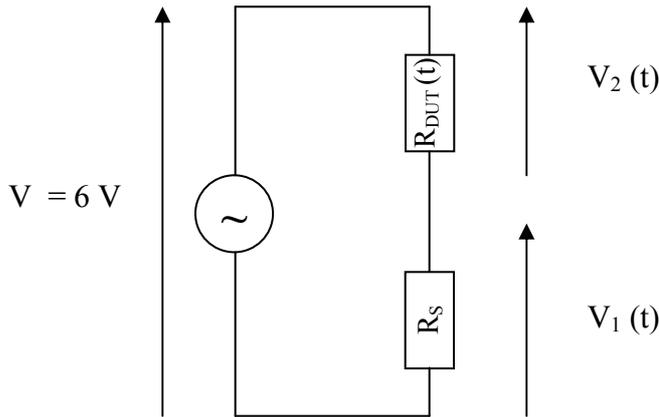


Fig 5.24 : schéma de principe d'un modèle de cristallisation avec résistance série constante) Ici R_{DUT} désigne la résistance équivalente du point mémoire à l'instant t

Un calcul simple nous donne $V_2(t) = \frac{6 R_{DUT}(t)}{R_s + R_{DUT}(t)}$. En remplaçant $V=6\text{V}$ par $V_2(t)$

dans le calcul itératif que nous avons fait précédemment, nous pouvons calculer les nouveaux profils de température du matériau CP au cours du temps, pour plusieurs résistances séries de valeurs différentes. La figure 5.25 représente ainsi les évolutions de i , T , et r_f en fonction du temps pour R_s variant de $0\ \Omega$ à $50\ \text{k}\Omega$, superposées à celle du calcul précédent où il n'y a pas de résistance série.

On peut y voir que l'effet d'une résistance série n'est appréciable qu'à partir d'environ $40\ \text{k}\Omega$, valeur relativement élevée. C'est en effet à partir de cette valeur constante de la résistance série qu'on parvient à stabiliser le courant, donc à éviter l'emballement de la température, et à cristalliser correctement, c'est à dire à obtenir une forte variation du rayon de la zone cristalline sans passer par la phase liquide. Notons que, conformément à ce qu'on attend intuitivement, plus la valeur de la résistance série augmente, plus le courant est limité, donc plus la température met du temps à monter au point de fusion. Ceci permet à la zone cristalline d'être soumise à un régime de croissance suffisamment long pour que la cristallisation soit quasiment complète. Par exemple, si $R_s = 40\ \text{k}\Omega$, alors on voit que le rayon r_f atteint au bout de $700\ \text{ns}$ une valeur de $400\ \text{nm}$ soit $80\ \%$ de la totalité du point mémoire sans que la fusion ait eu lieu. Ce résultat est donc très intéressant puisqu'il montre l'intérêt d'une résistance série sur le bon déroulement d'un processus de cristallisation d'un point mémoire PC-RAM.

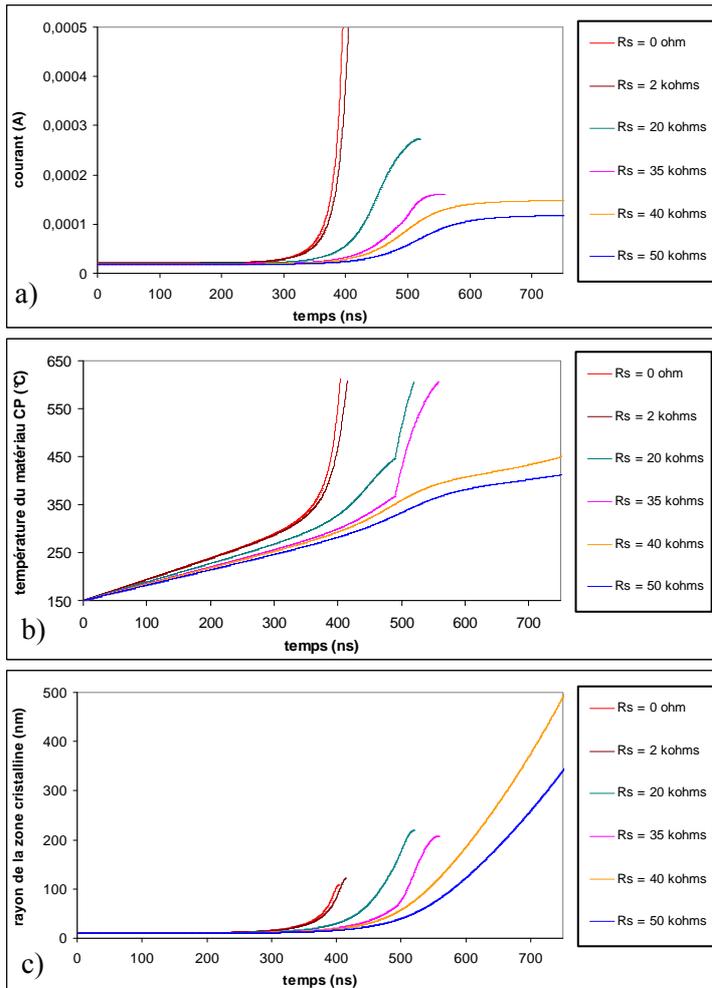


Fig 5.25 : allure en fonction du temps

- a) du courant,
- b) de la température du matériau CP
- c) du rayon de la zone cristallisée

pour un pulse de cristallisation de 6 V appliqué au point mémoire et à une résistance série de valeur constante variable.

N.B : le tracé des courbes a volontairement été stoppé à partir du moment où la température de fusion du matériau a été atteinte.

2) Prise en compte du changement de volume lors de la tranformation de phase

Considérons une étape de cristallisation, mais dans les conditions réelles qui sont les nôtres, à savoir que le matériau passe depuis la phase cristalline par la phase liquide pour finalement donner la phase amorphe.

Plusieurs auteurs font référence à la variation de volume importante entre les phases amorphe et cristalline [149] , [150] . Ainsi, le volume molaire de la phase amorphe serait supérieur de 7 % à celui du cristal. Rappelons que par diffraction X, nous avons trouvé une différence de 4 % (chapitre 1)

Dans notre cas, nous savons que, lors du procédé de fabrication d'une structure de type PCPT, le matériau CP est déposé à l'état amorphe et que la cristallisation n'a lieu qu'à une étape ultérieure qui est l'encapsulation électrique par la silice amorphe (voir chapitre 1). Ceci signifie que dans nos structures, c'est l'amorphe qui se retrouve en contact direct avec le TiN du dessus et du dessous, et lorsqu'on va le cristalliser, soit thermiquement par l'encapsulation à 220°C, soit électriquement par tests dynamiques, la phase cristalline qui est la plus dense va devoir vérifier l'une des deux hypothèses suivantes :

- ou bien la phase cristalline se décolle de son environnement (couches de TiN de part et d'autre)

- ou bien elle ne se décolle pas, mais alors elle subit une extension de son réseau cristallographique.

Dans les deux cas, l'enthalpie libre du matériau augmente, et nous allons maintenant évaluer cette augmentation. Dans la modélisation suivante, nous assimilerons le liquide, que nous supposons obtenir lors d'une impulsion de cristallisation mal contrôlée (comme expliqué ci-dessus), à l'amorphe

Définitions :

Dans tout ce qui suit, soit :

e_i : épaisseur initiale du matériau CP	σ_{ij} : énergie de surface ou d'interface entre i et j
e_f : épaisseur finale du matériau CP	V_m : volume molaire
L : taille d'un point mémoire (supposé carré)	ΔH_f : chaleur latente de fusion du matériau CP massif
G^V : enthalpie libre de volume	T_f : température de fusion du matériau CP massif
G^S : enthalpie libre (terme de surface)	

Les indices ou exposants « l » font référence au liquide, et les indices ou exposants « c » font référence au cristal.

a) Décollement du matériau CP lors de la cristallisation

Nous considérons un décollement partiel de la couche de cristal, par exemple au niveau de son interface supérieur avec le TiN environnant (voir figure 5.26 et 5.27). Ceci est plus probable qu'un décollement sur les deux interfaces inférieur et supérieur.

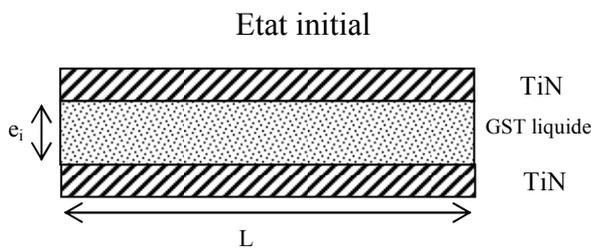


Fig 5.26 : représentation du point mémoire dans son état initial, pour une cristallisation réelle

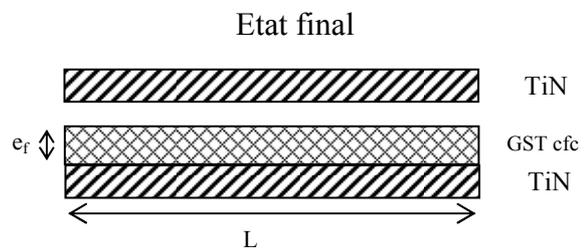


Fig 5.27 : représentation du point mémoire dans son état final, pour une cristallisation réelle

L'enthalpie libre du système s'écrit comme la somme d'un terme de volume et d'un terme de surface

$$G_l = G_l^V + G_l^S$$

$$G_l = L^2 e_i G_l^V + 2 L^2 \sigma_{l/TiN}$$

Par mole :

$$G_l = \frac{L^2 e_i G_l^V + 2 L^2 \sigma_{l/TiN}}{V/V_m^l}$$

$$G_l = \left(G_l^V + \frac{2 \sigma_{l/TiN}}{e_i} \right) V_m^l$$

L'enthalpie libre du système s'écrit comme la somme d'un terme de volume et d'un terme de surface

$$G_c = G_c^V + G_c^S$$

$$G_c = L^2 e_f G_c^V + L^2 (\sigma_{c/vide} + \sigma_{TiN/vide} + \sigma_{c/TiN})$$

Par mole :

$$G_c = \frac{L^2 e_f G_c^V + L^2 (\sigma_{c/vide} + \sigma_{TiN/vide} + \sigma_{c/TiN})}{V/V_m^c}$$

$$G_c = \left(G_c^V + \frac{\sigma_{c/vide} + \sigma_{TiN/vide} + \sigma_{c/TiN}}{e_f} \right) V_m^c$$

La différence d'enthalpie libre entre l'état final et l'état initial s'écrit donc :

$$\Delta G = G_c - G_l = \underbrace{[G_c^v - G_l^v]}_{\Delta G_{\text{bulk}}} + \left[\frac{-2 \sigma_{\text{l/TiN}}}{e_i} V_m^l + \frac{\sigma_{\text{c/vidé}} + \sigma_{\text{TiN/vidé}} + \sigma_{\text{c/TiN}}}{e_f} V_m^c \right]$$

Or le nombre de moles est constant au cours de la transformation de phase, donc :

$$n = \frac{L^2 e_i}{V_m^l} = \frac{L^2 e_f}{V_m^c} \quad \text{donc} \quad \frac{V_m^l}{e_i} = \frac{V_m^c}{e_f}$$

$$\Delta G = \Delta G_{\text{bulk}} + \underbrace{\frac{V_m^l}{e_i} [-2 \sigma_{\text{l/TiN}} + \sigma_{\text{c/vidé}} + \sigma_{\text{TiN/vidé}} + \sigma_{\text{c/TiN}}]}_{\Delta G^+}$$

Application numérique :

$$\left| \begin{array}{l} \sigma_{\text{l/TiN}} = 0,2 \text{ J/m}^2 \text{ (interface)} \\ \sigma_{\text{c/vidé}} = 0,8 \text{ J/m}^2 \text{ (surface libre)} \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{l} \sigma_{\text{TiN/vidé}} = 0,7 \text{ J/m}^2 \text{ (surface libre)} \\ \sigma_{\text{c/TiN}} = 0,25 \text{ J/m}^2 \text{ (interface)} \end{array} \right|$$

Le changement de volume s'écrit : $\frac{V_m^l - V_m^c}{V_m^c} = 7\%$ si on considère que les volumes molaires de l'amorphe et du liquide sont très proches. D'où : $V_m^l = 1,07 \times V_m^c$

Avec le changement de volume et le décollement, on augmente l'enthalpie libre du système (ΔG_{bulk}) de : $\Delta G^+ = \frac{1,07 \times 1,67 \cdot 10^{-4}}{e \cdot 10^{-10}} \times 1,35$ où e est l'épaisseur initiale en Å

Avec une épaisseur $e = 3000 \text{ Å}$, on obtient une augmentation d'enthalpie libre de $\Delta G^+ = 804 \text{ J/mol}$

Or, on peut écrire l'enthalpie libre de fusion sous la forme : $\Delta G_f = \Delta H_f \left(1 - \frac{T}{T_f} \right)$

donc : l'enthalpie libre de cristallisation sous la forme : $\Delta G_c = |\Delta H_f| \left(\frac{T}{T_f} - 1 \right)$

Pour trouver la nouvelle température de transition, il faut donc résoudre l'équation :

$$\Delta G_{\text{bulk}} + \Delta G^+ = 0 \quad \text{soit} \quad |\Delta H_f| \left(\frac{T}{T_f} - 1 \right) + \Delta G^+ = 0$$

$$\text{On obtient donc : } T = \left(1 - \frac{\Delta G^+}{|\Delta H_f|} \right) T_f$$

Avec $|\Delta H_f| = 15000 \text{ J/mol}$, $T_f = 933 \text{ K}$, et $e = 3000 \text{ Å}$, on trouve une nouvelle température de transition de 883 K à la place des 933 K d'un matériau massif qui ne subirait aucun décollement.

b) Réseau cristallin en extension

Dans ce cas, le réseau cristallin cfc est en extension de 7% selon l'axe vertical (z).

Des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* menés au Laboratoire de Physique des Matériaux et de la Matière Condensée du CNRS grâce au logiciel CODE VASP ont permis de quantifier l'excès d'énergie du système lié à cette extension, dans deux hypothèses possibles :

- ou bien l'extension se fait à volume de maille variable, c'est à dire qu'on tire le réseau dans la seule direction z.
- ou bien l'extension se fait à volume de maille constant, c'est à dire qu'on rétrécit le réseau dans les directions x et y en même temps qu'on le tire dans la direction z.

Dans tous les cas, les calculs ont été faits en utilisant les approximations PAW pour l'interaction ion / électron et GGA [151] pour le potentiel d'échange et corrélations, et la cellule de simulation était constituée de la maille élémentaire répétée (nous avons rentré dans le logiciel la structure cristallographique déjà vue dans la figure 2.2 du chapitre 2) deux fois selon x, y et z, donnant un paramètre de maille $a = 6,08 \text{ \AA}$ dans le cas où l'on prend en compte la présence de 20 at% de lacunes sous le sous-réseau Sb-Ge, et $a = 6,15 \text{ \AA}$ dans le cas où on ne les prend pas en compte.

Le tableau 5.5 indique les valeurs d'énergie d'excès ΔG^{++} trouvées à l'issue de ce calcul *ab initio* :

	Volume de maille variable	Volume de maille constant
Avec lacunes	14 meV/at = 150 J/mol de molécules	36 meV/at = 386 J/mol de molécules
Sans lacune	23 meV/at = 246 J/mol de molécules	32 meV/at = 343 J/mol de molécules

Tableau 5.5 : résultats du calcul *ab initio* sur les énergies d'excès liées à l'extension de 7% d'un réseau cristallin de $Ge_2Sb_2Te_5$

Ces résultats montrent que la configuration la plus stable thermodynamiquement est l'extension à volume de maille variable, c'est à dire celle qui consiste à tirer exclusivement selon l'axe z. De plus, les lacunes existantes stabilisent le système dans ce cas.

Comme dans le cas d'un décollement pendant la cristallisation, faisons un bilan entre l'état final et l'état initial du système (figure 5.28 et 5.29) :

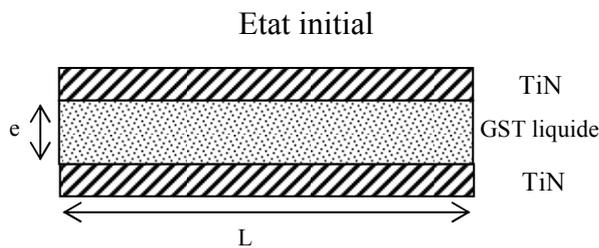


Fig 5.28 : représentation du point mémoire dans son état initial, pour une cristallisation réelle

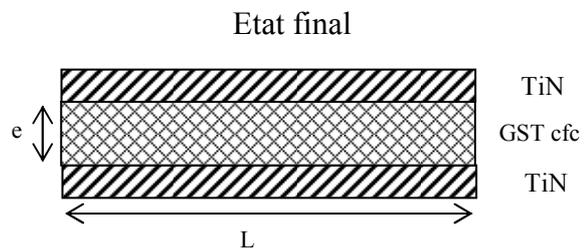


Fig 5.29 : représentation du point mémoire dans son état final, pour une cristallisation réelle

L'enthalpie libre du système s'écrit comme la somme d'un terme de volume et d'un terme de surface

$$G_i = G_i^V + G_i^S$$

$$G_i = L^2 e_i G_i^V + 2 L^2 \sigma_{V/TiN}$$

Par mole :

L'enthalpie libre du système s'écrit comme la somme d'un terme de volume et d'un terme de surface

$$G_c = G_c^V + G_c^S$$

$$G_c = L^2 e_f G_c^V + 2 L^2 \sigma_{c/TiN} + \Delta G^{++} \times (V/V_m^c)$$

$$G_l = \frac{L^2 e_i G_l^v + 2 L^2 \sigma_{l/TiN}}{V/V_m^l}$$

$$G_l = \left(G_l^v + \frac{2 \sigma_{l/TiN}}{e_i} \right) V_m^l$$

Par mole :

$$G_c = \frac{L^2 e_f G_c^v + 2 L^2 \sigma_{c/TiN} + \Delta G^{++} \times (V/V_m^c)}{V/V_m^c}$$

$$G_c = \left(G_c^v + \frac{2 \sigma_{c/TiN}}{e_f} \right) V_m^c + \Delta G^{++}$$

Donc la différence d'enthalpie libre entre l'état final et l'état initial s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_{\text{bulk}} + \underbrace{\left[\frac{2 V_m^c}{e} (\sigma_{c/TiN} - 1,07 \sigma_{l/TiN}) \right]}_{\Delta G^+} + \Delta G^{++} \quad \text{avec } e = e_i = e_f$$

Comme précédemment, il faut résoudre, pour trouver la nouvelle température de transition :

$$|\Delta H_f| \left(\frac{T}{T_f} - 1 \right) + \Delta G^+ + \Delta G^{++} = 0 \quad \text{et on trouve finalement une nouvelle température de}$$

transition de la forme :

$$T = \left(1 - \frac{\Delta G^+ + \Delta G^{++}}{|\Delta H_f|} \right) T_f$$

En prenant les mêmes valeurs numériques que précédemment, on obtient pour une épaisseur de matériau CP de 3000 Å :

- une énergie d'excès liée à la modification de l'interface liquide / TiN en interface cristal / TiN de $\Delta G^+ = 40 \text{ J/mol}$
- une énergie d'excès liée à l'extension du réseau cfc de $\Delta G^{++} = 150 \text{ J/mol}$ en tenant compte de la présence des lacunes
- une nouvelle température de fusion de 921 K (avec lacunes)

Il faut bien remarquer que dans cette configuration où l'on considère une extension de réseau cfc, l'excès d'énergie par mole ΔG^+ lié à la modification de l'interface dépend fortement de l'épaisseur, alors que l'excès d'énergie ΔG^{++} lié à l'extension du réseau ne dépend pas de l'épaisseur.

Bilan :

On représente en figure 5.31a l'excès d'énergie dû au décollement ou à l'extension de réseau lors d'un processus de cristallisation réelle (en partant de la phase liquide), en fonction de l'épaisseur du matériau à changement de phase. On voit que la configuration de l'extension du réseau est plus stable thermodynamiquement lorsqu'on considère la présence de lacunes puisque l'excès d'énergie correspondant est plus faible que lorsqu'il y a pas de lacunes. De plus, on voit que les courbes orange et bleue se coupent à une certaine valeur de l'épaisseur du matériau CP. En effet, en augmentant l'épaisseur, la courbe orange est d'abord en dessous de la bleue, ce qui signifie que la configuration la plus stable est celle de l'extension du réseau cfc, puis passe en dessus de la bleue, à partir de $e = e_c$, ce qui signifie qu'aux fortes épaisseurs, le décollement est plus stable que l'extension du réseau. Pour calculer cette valeur critique de l'épaisseur à partir de laquelle on prévoit d'un point de vue thermodynamique un

décollement de la couche de matériau CP entre les deux couches adjacentes de TiN, il faut résoudre l'équation :

$$\frac{-2 \sigma_{\text{I/TiN}}}{e_i} V_m^l + \frac{\sigma_{\text{c/vide}} + \sigma_{\text{TiN/vide}} + \sigma_{\text{c/TiN}}}{e_f} V_m^c = \left[\frac{2 V_m^c}{e} (\sigma_{\text{c/TiN}} - 1,07 \sigma_{\text{I/TiN}}) \right] + \Delta G^{++}$$

$$\frac{V_m^c}{e_f} (-2 \sigma_{\text{I/TiN}} + \sigma_{\text{c/vide}} + \sigma_{\text{TiN/vide}} + \sigma_{\text{c/TiN}}) = \left[2 (\sigma_{\text{c/TiN}} - 1,07 \sigma_{\text{I/TiN}}) + \Delta G^{++} \frac{e}{V_m^c} \right] \frac{V_m^c}{e}$$

$1,07 \times (0,14 \sigma_{\text{I/TiN}} + \sigma_{\text{c/vide}} + \sigma_{\text{TiN/vide}} - \sigma_{\text{c/TiN}}) = \Delta G^{++} \frac{e}{V_m^c}$ car $e_f = e / 1,07$ avec e l'épaisseur de matériau CP initiale dans les deux cas étudiés.

On a donc au final :

$$e_c = \frac{1,07 \times V_m^c}{\Delta G^{++}} \times (0,14 \sigma_{\text{I/TiN}} + \sigma_{\text{c/vide}} + \sigma_{\text{TiN/vide}} - \sigma_{\text{c/TiN}})$$

Avec les valeurs numériques données précédemment, on peut estimer l'épaisseur critique du matériau à changement de phase à partir de laquelle il y aura décollement entre les deux couches de TiN à : $e_c = 9300 \text{ \AA}$. Dans notre cas, nous utilisons des épaisseurs de matériau à changement de phase comprises entre 500 et 3000 \AA : le risque de décollement est alors faible dans nos dispositifs.

L'augmentation de l'enthalpie libre du système due au décollement ou à l'extension de réseau conduit à la diminution de la température de fusion du matériau CP, selon le schéma de la figure 5.30. C'est ce que nous voyons également en figure 5.31b que plus l'épaisseur du matériau est faible, plus la température de fusion du matériau CP diminue. Il y a donc bien un effet couche mince qui modifie les températures de transitions de phase. Nous voyons par exemple dans le cas de la cristallisation que ce procédé est retardé à cause de cet effet couche mince, puisqu'il faudra plus de temps au liquide pour passer en dessous de la nouvelle température de fusion du matériau, après coupure de l'impulsion électrique de cristallisation qui l'a conduit à l'état liquide (pour les conditions expérimentales que nous avons établies dans notre cas au chapitre 4).

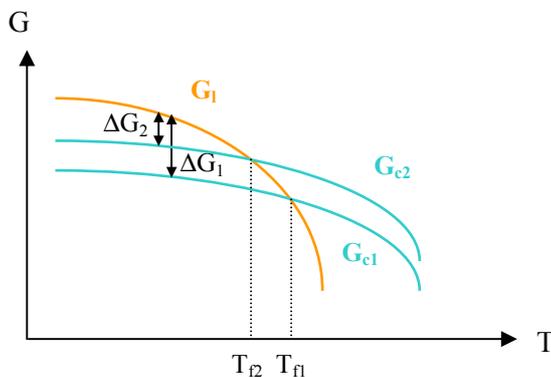


Fig 5.30 : représentation de l'enthalpie libre du liquide (G_l) et du cristal (G_c) en fonction de la température T . On voit que si on augmente l'enthalpie libre du cristal en passant de G_{c1} à G_{c2} , on diminue le ΔG de transformation en passant de ΔG_1 à ΔG_2 , ce qui fait diminuer la température de fusion de T_{f1} à T_{f2} .

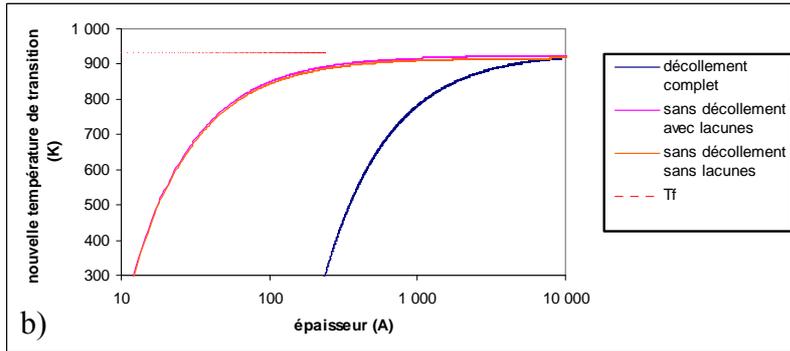
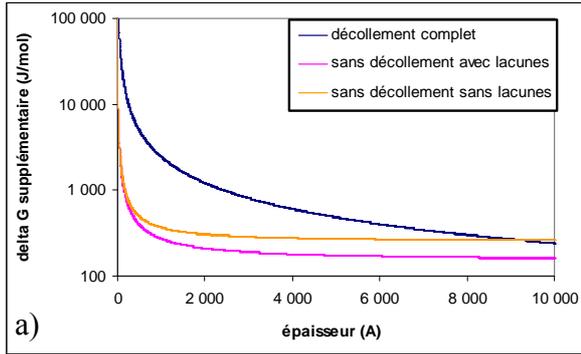


Fig 5.31 : représentation en fonction de l'épaisseur du matériau à changement de phase de :

a) l'excès d'énergie dû au délcollement ou à l'extension de réseau

b) la nouvelle température de transition

lors d'un processus de cristallisation réelle (en partant de la phase liquide)

N.B : les configurations sans délcollement qui apparaissent ici sous-entendent une extension du réseau à volume de maille variable (étirement dans la direction z uniquement) car c'est la situation la plus stable thermodynamiquement.

N.B : les calculs d'énergie d'excès, de nouvelle température de transition de phase, et d'épaisseur critique du matériau CP face au délcollement ont été faits avec des valeurs arbitraires des différentes tensions de surface et énergies d'interface considérées. Néanmoins, on voit qu'en modifiant ces valeurs, on ne change pas fondamentalement le résultat des calculs. Par exemple, en utilisant une énergie de surface $\sigma_{c/vidé} = 0,75 \text{ J/m}^2$ à la place des $0,8 \text{ J/m}^2$ utilisés précédemment, on obtient une épaisseur critique $e_c = 8900 \text{ \AA}$ au lieu des 9300 \AA . De plus, nous avons utilisé, pour calculer cette valeur d'épaisseur critique, l'intersection entre le modèle de délcollement et le modèle d'extension du réseau cfc sans lacunes. On voit d'ailleurs sur la figure 5.31 que, si on avait pris l'intersection entre le modèle de délcollement et le modèle d'extension avec lacunes, l'épaisseur critique aurait été bien plus importante. Il est vrai que thermodynamiquement, le modèle d'extension avec lacunes est le plus stable ; cependant, vu les temps courts mis par le matériau pour cristalliser, il est peu probable que d'un point de vue cinétique, le système ait le temps de former ces lacunes sur le réseau cfc à partir de la phase liquide. En fait, la réalité est sans doute entre ces deux modèles.

3) Conclusion

La modélisation que nous venons de faire utilise l'hypothèse d'un germe cristallin à partir du filament amorphe conducteur intervenant dans la transition électronique OFF \rightarrow ON. Elle met en évidence un phénomène d'emballlement du courant et de la température du matériau à changement de phase conduisant à la fusion du matériau.

Cette emballlement thermique lors du processus de cristallisation permet de confirmer l'hypothèse de fusion qui avait été exposée dans le chapitre 4 pour les lots microniques, afin d'expliquer les temps d'impulsion très longs nécessaires pour atteindre l'état cristallin à partir de l'état amorphe. Ce comportement reste peu modifié lorsque les différents paramètres

varient : on peut donc considérer cette modélisation comme une bonne image du mécanisme, malgré la simplicité des hypothèses.

Nous avons également montré que, dans cette hypothèse de passage par la phase liquide lors d'un processus de cristallisation, le fait d'avoir une variation de volume entre le liquide (phase la moins condensée) et le cristal cfc (phase la plus condensée), on augmentait l'enthalpie libre de transformation de phase par le biais soit d'un décollement de l'interface matériau CP / TiN soit d'une extension d'environ 7% du réseau cfc entre les deux couches de TiN. Ceci conduit à diminuer la température de fusion du matériau. L'effet est d'autant plus grand que l'épaisseur du matériau CP est faible (effet couche mince), ce qui augmente encore le temps réel de cristallisation, sans pour autant expliquer de façon intrinsèque les temps longs d'impulsions nécessaires pour la cristallisation, car ce retard de cristallisation dû à l'abaissement du point de fusion a lieu à la descente en température du matériau CP, c'est à dire après la coupure de l'impulsion électrique.

Nous voyons donc apparaître dans ces modélisations différents arguments étayant l'hypothèse du passage par la phase liquide lors d'une étape de cristallisation :

- la surchauffe, mise en évidence dans la simulation numérique de l'amorphisation, existe aussi en cristallisation, et tend à faire penser que pour monter à la température de cristallisation sur les bords du point mémoire, il faut dépasser la température de fusion au centre de ce point.
- ce modèle de cristallisation montre un emballement de la température du fait du passage d'un courant important dans le filament conducteur dès les temps courts
- l'effet de couche mince mis en évidence dans ce paragraphe montre que la différence importante de volume molaire entre les deux phases, souvent ignorée dans la littérature, induit une diminution de la température de fusion.

Nous pouvons ajouter un dernier argument. La référence [51] montre que la température de cristallisation de notre matériau à changement de phase augmente lorsque la vitesse de montée en température augmente (voir figure 5.32).

Nous voyons donc que l'écart entre température de cristallisation et température de fusion peut être fortement réduit par rapport aux valeurs généralement admises, si l'on considère la très grande vitesse de chauffe du matériau CP en régime dynamique qui fait diminuer la température de cristallisation, et l'effet de couche mince (extension du réseau) qui fait diminuer la température de fusion. Le contrôle thermique du processus de cristallisation est alors rendu difficile, car le passage par la phase liquide peut devenir très probable au cours de l'impulsion de cristallisation.

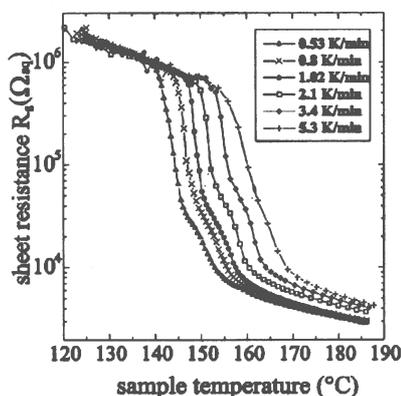


Fig 5.32 : mesure de résistance carrée en température sur un film de 800 Å de $Ge_2Sb_2Te_5$, pour différentes valeurs de vitesse de chauffe. D'après [51]

Conclusion du chapitre : ce chapitre 5 a présenté différentes modélisations et simulations numériques concernant les processus d'amorphisation (via la fusion du matériau à changement de phase) et de cristallisation.

Nous avons vu, dans le cas de l'amorphisation, que le temps de fusion du matériau, lorsque celui-ci est à la température de fusion, est négligeable devant le temps de montée du même matériau au point de fusion : 28 ns contre 430 ns pour un courant de 1 mA, et 0,12 ns contre 2 ns pour un courant de 15 mA. Nous avons également constaté que la structure TINPT présente une surchauffe (différence de température entre le bord du point mémoire et le centre) toujours inférieure à celle de la structure PCPT, ce qui explique peut-être pourquoi les dispositifs de la littérature tendent plutôt à montrer de telles structures. Cette surchauffe diminue sensiblement avec la dimension du point mémoire.

Nous avons vu, dans le cas de la cristallisation, que l'hypothèse d'un filament amorphe conducteur se formant au sein de la matrice amorphe résistive avant la transformation de phase implique un emballement de la température, conduisant à la fusion du matériau en quelques dizaines de ns. Ceci semble expliquer pourquoi la cristallisation n'a pu être observée expérimentalement sur les lots microniques que pour des temps très longs (chauffage de l'environnement pour obtenir le cristal en partant du liquide). De surcroît, si la cristallisation se produit bien après passage par la phase liquide, nous avons mis en évidence un phénomène de couche mince qui diminue la température de fusion donc retarde encore la cristallisation. Nous avons également montré qu'en fonctionnement dynamique avec des temps aussi courts que la centaine de ns, la température de cristallisation peut être fortement augmentée par rapport aux traditionnels 150 à 160°C dont il est fait mention pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ pour des vitesses de chauffe quasi-statiques (enceinte de four de recuit). Ceci fait que l'écart entre température de cristallisation et température de fusion devient faible, et que la marge de manœuvre pour la puissance à contrôler afin d'atteindre une température comprise entre T_c et T_f devient minime. Pour les points submicroniques l'écart entre les deux températures critiques est toujours aussi faible, mais la surchauffe devient minime, ce qui fait qu'on peut considérer le fonctionnement dynamique comme quasi-isotherme dans le point mémoire. La probabilité pour dépasser le point de fusion au centre du point mémoire, alors qu'on atteint juste la température de cristallisation au bord, est donc fortement diminuée, ce qui pourrait expliquer la rapidité des impulsions de cristallisations réussies pour les lots submicroniques, c'est à dire l'absence de passage par la phase liquide.

Notons que la variation de 7% de volume molaire entre l'amorphe et le cristal qui induit la diminution de la température de fusion gênante pour la cristallisation, pourraient aussi poser également un problème de fiabilité des dispositifs (contraintes mécaniques cycliques).

CONCLUSION

Les mémoires PC-RAM utilisent un matériau à changement de phase, typiquement le chalcogénure $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, qui présente la particularité de pouvoir basculer réversiblement entre un état amorphe (OFF) et un état cristallin (ON). Ce basculement est commandé par une impulsion électrique appliquée entre deux électrodes, apportant au point mémoire de l'énergie par effet Joule. Une impulsion de tension élevée et de courte durée (de l'ordre de 10 ns) permet d'obtenir l'amorphisation, en provoquant la fusion du matériau suivie d'une trempe thermique à la coupure de la tension. Une impulsion de tension plus basse et de durée plus longue conduit à la cristallisation, en portant le matériau à une température comprise entre la température de cristallisation et le point de fusion, du moins dans un cas idéal. La lecture est obtenue par simple détermination de la résistance du point mémoire, la discrimination entre les états "ON" et "OFF" est en principe beaucoup plus facile que pour d'autres types de mémoires grâce au très fort contraste de résistivité entre les deux phases (l'amorphe est 100 à 1000 fois plus résistif que le cristal). Les dispositifs, de type PCPT (propres au LETI) ou bien TINPT (utilisés par d'autres laboratoires), peuvent être fabriqués en utilisant les moyens classiques de la microélectronique, avec en particulier la lithographie UV pour obtenir des points microniques, et la lithographie électronique "e-beam" (pour laquelle les difficultés technologiques deviennent importantes) pour obtenir des points submicroniques.

La phase amorphe, semi-conductrice, présente des singularités de coordinance du chalcogène (Te), les VAP (paires à valence alternative), qui constituent des pièges à porteurs. Ainsi, les caractéristiques électriques courant-tension montrent trois régimes successifs (ohmique, exponentiel, et hyperexponentiel) qui s'expliquent relativement bien par le modèle d'Adler : à champ électrique fort, l'apparition de l'ionisation par impact perturbe fortement l'équilibre génération-recombinaison qui existe à champ faible, la fraction de pièges occupés augmente progressivement, donc le taux de recombinaison devient de plus en plus faible. Les porteurs générés par l'ionisation par impact sont alors de moins en moins soumis à la recombinaison, ce qui se traduit par une forte augmentation du courant. L'énergie d'activation de conduction dans ce régime est grande (environ 0,4 eV) La phase cristalline, présente une caractéristique $I(V)$ linéaire dans tout le domaine de tension utile (une dizaine de volts), et une très faible énergie d'activation de conduction. Cela est conforme à un caractère semi-métallique.

Outre les propriétés électriques du matériau à changement de phase, le fonctionnement des mémoires PC-RAM fait intervenir ses caractéristiques thermiques, ainsi que celles des autres matériaux constituant le point mémoire. Ce travail de thèse a été l'occasion de mettre en œuvre la méthode dite "3 ω " pour la détermination des conductivités thermiques des différents matériaux.

L'analyse des propriétés de conduction et du comportement de la phase amorphe a montré que la transition amorphe \rightarrow cristal (de l'état OFF vers l'état ON) est en fait plus complexe qu'une simple montée en température jusqu'à la température de cristallisation. Dans un premier temps, la saturation des pièges à porteurs et l'emballement du courant induit une transition électronique, par formation d'un filament amorphe conducteur au sein de la matrice amorphe résistive. Dans un second temps, l'augmentation de la puissance électrique dissipée dans le filament conducteur chauffe le matériau autour de ce filament, ce qui engendre la cristallisation du matériau initialement amorphe (transition de phase de nature thermique). La première transition, de nature électronique, se produit lorsque le champ électrique atteint une valeur critique E_{th} que l'on caractérise par une tension seuil V_{th} . Cette tension seuil diminue lorsque la température augmente, et donc dépend du mode de mesure choisi pour l'étude (régime quasi-statique ou dynamique).

Les mesures en régime quasi-statiques (application d'une rampe de courant et mesure de la tension) présentent l'avantage d'une grande précision et d'une mise en œuvre facile, elles se sont montrées utiles pour caractériser certains aspects de la transition amorphe \rightarrow cristal (tension de seuil, courant de basculement, ...). Toutefois les conditions d'étude sont dans ce cas trop éloignées des conditions de fonctionnement prévues pour les dispositifs et la portée des conclusions que l'on en tire est limitée. Il faut en particulier prendre en compte les effets thermiques liés à l'application prolongée des signaux de mesures. Les mesures dynamiques, consistant à attaquer le dispositif par une impulsion de tension et à lire le courant au moyen d'une résistance de charge permettent de s'approcher des conditions réelles de fonctionnement ; on reste cependant handicapé par les éléments parasites apportés par le câblage externe.

Les caractérisations dynamiques effectuées sur des dispositifs de type PCPT montrent que seuls les points mémoires les plus petits (taille inférieure à 1,2 μm) présentent un effet mémoire avec un fonctionnement réversible. La comparaison entre les dispositifs microniques et submicroniques font apparaître un fonctionnement moins satisfaisant pour les points submicroniques : les puissances injectées sont plus importantes et la cyclabilité très réduite. Cela a été attribué à une moins bonne maîtrise du procédé de fabrication que pour les points microniques. Des amorphisations ou cristallisations partielles, conduisant à des niveaux de résistance intermédiaires ont parfois été observées : ce comportement pourrait être exploité pour un fonctionnement en mémoire multi-niveaux ; toutefois nous n'avons pas réussi à contrôler ce phénomène.

L'amorphisation est régulièrement obtenue avec de très courtes impulsions, de 10 à 20 nanosecondes, comme prévu. La cristallisation est obtenue en 100 à 200 ns pour des points submicroniques ; par contre, la cristallisation des points microniques a demandé des temps d'impulsion anormalement longs, supérieurs à la dizaine de microsecondes. Ce comportement a été attribué à un processus de cristallisation indirect, qualitativement cohérent avec la grande durée de l'impulsion. Nous pensons que le contrôle insuffisant de la puissance injectée dans le matériau à changement de phase est responsable de son échauffement jusqu'à la fusion. Si l'impulsion de tension est coupée immédiatement après la fusion, le retour à l'état solide sera rapide et la cristallisation n'est pas obtenue. Par contre, le maintien de la tension provoque un échauffement qui s'étend jusqu'aux matériaux environnant l'élément actif de

matériau à changement de phase (électrodes, isolation). Après l'impulsion de commande, le refroidissement est alors progressif et c'est l'état solide cristallin qui est obtenu. Ce fonctionnement n'est bien sûr pas satisfaisant car il diminue considérablement la vitesse de fonctionnement de la mémoire (rappelons que les temps de programmation visés sont de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes).

Enfin, différentes modélisations et simulations numériques ont été effectuées pour tenter de reproduire les étapes d'amorphisation ou de cristallisation dynamiques des points mémoires et de mieux comprendre le rôle des différents paramètres.

L'amorphisation a été traitée en modélisant la phase de montée de l'ambiante jusqu'au point de fusion puis celle de fusion du matériau : le temps de montée en température calculé est très supérieur à la durée de la transformation solide-liquide elle-même. La simulation électrique et thermique (effectuée au moyen du logiciel Femlab[®]) a permis d'établir des profils de température du point-mémoire et d'évaluer les paramètres électriques de l'amorphisation. En particulier, il apparaît que la puissance permettant d'obtenir l'amorphisation en un temps donné diminue avec le diamètre du point mémoire et augmente avec l'épaisseur. La diminution de puissance avec le diamètre était une caractéristique attendue, elle permet d'augmenter la densité d'intégration (donc en pratique la capacité de la mémoire) sans augmentation de la puissance consommée. Une autre caractéristique du fonctionnement est la différence de température entre le centre et le bord de l'élément de matériau à changement de phase, cette surchauffe est toujours plus grande dans le cas des dispositifs PCPT que dans le cas des dispositifs TINPT. Nous avons relié cette différence à la fois à la structure et aux propriétés thermiques des matériaux.

La cristallisation a été traitée numériquement en considérant la propagation de la phase cristalline à partir d'un germe filiforme initial ; le point principal est la diminution de la résistance du dispositif à mesure que la cristallisation progresse. Nous avons montré qu'à tension constante, la croissance de la phase cristalline à partir du filament conducteur induit un emballement thermique : avec les hypothèses et les paramètres que nous avons utilisés, la fusion du matériau intervient alors que seule une faible fraction du matériau est cristallisée. Compte tenu du caractère simpliste de certaines hypothèses, cette conclusion importante peut apparaître fragile. Toutefois, la modulation des différents paramètres (tension appliquée, importance des flux thermiques vers les matériaux entourant le point actif, ...) n'a pas fondamentalement modifié le résultat précédent : l'instabilité thermique subsiste, le délai d'apparition et la vitesse de montée de la température sont modifiés, mais dans tous les cas le calcul prévoit la fusion bien avant la cristallisation complète. Ayant mis en évidence que cet emballement thermique a pour origine la rapide croissance du courant dans un dispositif commandé en tension, nous pouvons affirmer que la clef du problème se trouve dans le mode de contrôle. En particulier, en modifiant notre calcul pour introduire une résistance en série avec le matériau actif, nous avons obtenu des résultats très différents : l'emballement thermique est considérablement atténué et la cristallisation peut être rendue presque totale avant que la fusion soit atteinte. Cependant, il est certain qu'un travail de simulation beaucoup plus approfondi que celui que nous avons abordé dans ce travail est nécessaire, en particulier pour améliorer la prise en compte des fuites thermiques.

Malgré ses limitations, cette dernière simulation apporte de nombreuses informations. D'abord, elle étaye très sérieusement l'hypothèse du passage par la phase liquide que nous avons avancée lors de l'étude de la cristallisation en régime dynamique. Ensuite, elle montre l'importance du contrôle de la puissance apportée au cours de l'impulsion de commande. Nous avons déjà souligné les défauts de la méthode dynamique utilisant un générateur de tension, cette simulation les confirme et il est certain que l'utilisation de générateurs et de circuits de mesure extérieurs limite les performances du système d'étude.

Au moment où ce travail de thèse a débuté, l'objectif du laboratoire était la mise en place d'une filière technologique de mémoires PC-RAM, ou du moins d'analyser la faisabilité de cette création par la fabrication et la caractérisation de différents dispositifs prototypes. La connaissance initiale était celle des matériaux à changement de phase de type chalcogénures et de leur application à l'enregistrement optique, c'est-à-dire sous forme de couches minces planes sans fabrication de motifs. Ce travail a permis de dégager les points les plus critiques de l'ensemble des problèmes à résoudre. Bien qu'il n'ait pas fait l'objet de notre part d'une investigation approfondie, le premier problème est celui de la maîtrise technologique des procédés. En effet, contrairement à la microélectronique "traditionnelle" des dispositifs MOS qui a connu une évolution progressive à la fois dans les dimensions et dans la complexité des empilements, la fabrication des mémoires PC-RAM impose d'associer immédiatement une architecture nouvelle, un matériau nouveau et les géométries submicroniques. Ainsi, la comparaison entre les deux structures PCPT et TINPT est restée limitée, à la fois par le manque de reproductibilité des structures, l'impossibilité d'obtenir des variantes de dispositifs intégrant différents isolants ou conducteurs thermiques et le faible nombre de dispositifs disponibles.

Il est clair aussi que ce travail ayant traité de l'ensemble des phénomènes intervenant dans le fonctionnement de points mémoire (du moins dans le cadre de dispositifs unitaires de démonstration), il n'a pas été possible d'aller jusqu'au bout de tous les problèmes. Parmi les conclusions tirées des différentes parties de ce mémoire, nous retiendrons deux sujets comme étant les plus importants : le premier est celui des échanges thermiques à l'intérieur de la structure, avec la nécessité de résoudre la contradiction entre la faible inertie thermique demandée pour l'amorphisation et l'échauffement "progressif" permettant la cristallisation, cela à des échelles de temps de la dizaine de nanosecondes. Cela demanderait une modélisation beaucoup plus avancée que les tentatives que nous avons présentées, avec l'exploration de variantes de structure. Le second, qui n'est pas indépendant, est le contrôle de la puissance apportée lors de la commande. Là aussi, il faudra trouver des améliorations de la structure du point mémoire, par exemple en utilisant les connexions comme élément résistif, ce qui imposera d'autres matériaux et apportera les difficultés technologiques correspondantes. Il faudra aussi améliorer les performances de la caractérisation en régime dynamique, avec le problème des diverses limitations présentées par un montage d'essai "traditionnel" de laboratoire (adaptation d'impédance, charge et décharge des capacités des interconnexions, ...). A un stade avancé de la mise au point des dispositifs, cela implique l'intégration d'un minimum de circuits de commande avec un ensemble de points mémoire.

Les orientations ci-dessus concernent le fonctionnement d'une mémoire "à un instant donné" ; comme pour tout dispositif électronique, la performance instantanée n'est rien sans l'aptitude à maintenir cette performance dans le temps. Il n'était pas dans le propos de ce travail de thèse de traiter la fiabilité des mémoires PC-RAM, cependant, nous avons mis en évidence que la variation de volume accompagnant la transition liquide-solide pouvait induire des problèmes de fiabilité, soit en favorisant la création de défauts localisés au cours du cyclage amorphe \leftrightarrow cristal, soit en diminuant la stabilité de la phase amorphe, donc en réduisant la durée de rétention de l'information. Il y a donc là une contrainte supplémentaire pour le choix définitif d'un matériau à changement de phase.

ANNEXE 1

Principe de mesure de Résistance Carrée par méthode 4 pointes

On peut mesurer la résistivité électrique d'un matériau déposé en couche mince sur une pleine tranche en déterminant au préalable sa résistance carrée.

La résistance carrée d'un matériau est généralement mesurée par une méthode « 4 pointes » dont le principe est expliqué en figure A.1.

Quatre points équidistants (espacés de s) et alignés, numérotés 1 à 4, sont appliquées sur le dépôt. Les deux points externes (1 et 4) imposent le courant, et les deux points internes (2 et 3) mesurent la tension correspondante.

Pour que la méthode soit valable, il faut que l'on ait :

- $s \gg e$
- $s \gg$ diamètre des pointes
- $s \ll$ dimension du substrat

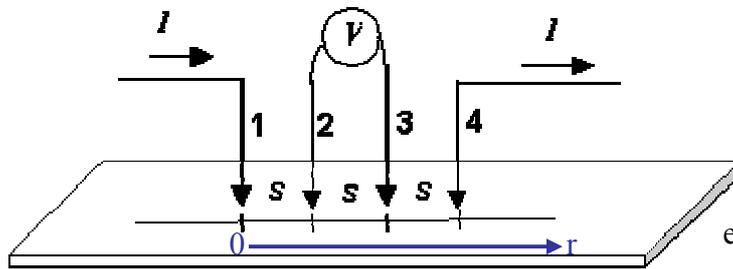


fig A.1 : représentation schématique de la méthode 4 pointes de mesure de la résistivité d'un matériau déposé en pleine tranche sur un substrat Si /SiO₂

Si l'on injecte un courant I en un point de la couche mince (voir figure A.2), la résistance d'une couche de largeur dr traversée par ce courant à travers sa section $S = 2 \pi r e$, située à une distance r du point d'application du courant, est, si l'on suppose des lignes de courant parallèles à la surface : $dR = \rho \frac{dr}{2 \pi r e}$. La différence de potentiels entre deux points

A et B est alors :
$$V_A - V_B = I \int_{r_A}^{r_B} \rho \frac{dr}{2 \pi r e} = \frac{\rho I}{2 \pi r} \ln\left(\frac{r_B}{r_A}\right) \quad [152].$$

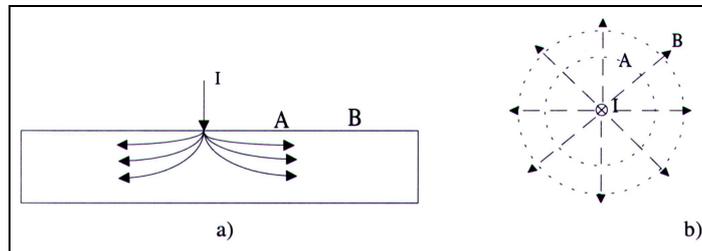


fig A.2 : représentation symbolique des lignes de courant passant par un point A et un point B distants respectivement de r_A et r_B du point d'imposition du courant I

La différence de potentiel entre les points 2 et 3 s'écrit donc, si l'on considère le courant $-I$ qui sort par la pointe 4 :
$$V_3' - V_2' = -I \int_s^{2s} \rho \frac{dr}{2 \pi r e} = -\frac{\rho I}{2 \pi e} \ln(2)$$

De même, si l'on considère le courant $+I$ qui rentre par la pointe 3 :

$$V_2'' - V_3'' = +I \int_s^{2s} \rho \frac{dr}{2\pi r e} = + \frac{\rho I}{2\pi e} \ln(2).$$

Il faut tenir compte de ces deux contributions (positive et négative) et donc :

$$V = V_2 - V_3 = (V_2' + V_2'') - (V_3' + V_3'') = (V_2'' - V_3'') - (V_3' - V_2') = \frac{\rho I}{\pi e} \ln(2)$$

Par définition, la résistance carrée est : $R_{\text{carrée}} = \frac{\rho}{e}$ d'où l'on déduit finalement :

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

N.B : La méthode n'est valable que pour un conducteur ohmique. En particulier, les contacts (2) et (3) (prises de potentiels), bien que parcourus par un courant négligeable, ne doivent pas se comporter comme des diodes.

ANNEXE 2

Etude de quelques régimes de conduction électrique

1) Courant limité par les charges d'espace :

Si τ est le temps de relaxation diélectrique du matériau considéré, t_e le temps de transit des électrons dans ce matériau, et t_h le temps de transit des trous, alors on distingue trois cas :

1. $\tau < t_e$ et $\tau < t_h$
2. $t_h < \tau < t_e$ ou $t_e < \tau < t_h$
3. $\tau > t_e$ et $\tau > t_h$

Dans le cas 1, le régime de conduction électrique est le régime ohmique, c'est à dire qu'aucun phénomène ne tend à empêcher le passage du courant dans le matériau considéré. Ce type de conduction est trivial et ne sera pas détaillé ici.

Dans le cas 2, la recombinaison des porteurs de charge opposée va intervenir dans le matériau. Nous avons donc affaire à des charges d'espace dues aux trous ou aux électrons selon que $t_h < \tau < t_e$ ou $t_e < \tau < t_h$. Ces charges d'espace perturbent la conduction électrique.

Dans le cas 3, des charges d'espace dues à la fois aux trous et aux électrons vont se créer et aussi limiter la conduction électrique dans le matériau considéré.

a) Cas d'un courant limité par des charges d'espace induite par un seul type de porteur (cas 2) :

La densité de courant dans le matériau s'écrit :

$$j = j_d + j_{diff} = \sigma E + j_{diff} = ne\mu E - De \frac{dn}{dx} \quad (1)$$

où j_d est la densité de courant de dérive et j_{diff} la densité de courant de diffusion.

L'équation de Poisson donne : $\frac{dE}{dx} = \frac{ne}{\epsilon}$ d'où $n = \frac{\epsilon}{e} \frac{dE}{dx}$ (2)

D'où $j = \epsilon \mu E \frac{dE}{dx} - \epsilon D \frac{d^2E}{dx^2}$ soit $-\epsilon D \frac{d^2E}{dx^2} + \epsilon \mu E \frac{dE}{dx} - j = 0$ (3)

La relation d'Einstein donne : $kT = \frac{eD}{\mu}$ soit $D = \frac{\mu kT}{e}$ (4)

En injectant (4) dans (3), il vient : $-\epsilon \frac{\mu kT}{e} \frac{d^2E}{dx^2} + \epsilon \mu E \frac{dE}{dx} - j = 0$ en divisant par $\mu \epsilon$:

$$-\frac{kT}{e} \frac{d^2E}{dx^2} + E \frac{dE}{dx} - \frac{j}{\mu \epsilon} = 0 \quad (5)$$

Si $\frac{dE}{dx} \approx \frac{E}{2(x+x_0)}$ alors $-\frac{kT}{e} \frac{d^2E}{dx^2} + E \frac{E}{2(x+x_0)} - \frac{j}{\mu \epsilon} = 0$ (6) et de plus :

$$\frac{d^2E}{dx^2} \approx -\frac{E}{2(x+x_0)^2}$$

Si $\frac{kT}{e} \ll E(x+x_0) < E l$ alors on peut négliger le 1^{er} terme de (6) donc $\frac{E^2}{2(x+x_0)} = \frac{j}{\mu \epsilon}$

donc $E = \sqrt{\frac{2j}{\mu \epsilon}}(x+x_0)$ (7)

Or $V = \int_0^l E dx$ donc $V = \int_0^l \sqrt{\frac{2j}{\mu \epsilon}}(x+x_0) dx = \sqrt{\frac{2j}{\mu \epsilon}} \frac{2}{3} [(x+x_0)^{3/2}]_0^l = \sqrt{\frac{2j}{\mu \epsilon}} \frac{2}{3} l^{3/2}$ (8)

On a finalement une loi de conduction de la forme :
$$j = \frac{9}{8} \frac{\mu \varepsilon}{l^3} V^2 \quad (10)$$

C'est la loi de Mott et Gurney.

Cette loi n'est pas valable sur toutes les gammes de tension, car aux faibles tensions, lorsque le taux d'injection est inférieur au taux de génération thermique, la loi d'Ohm prévaut :

$$j = \frac{e n_0 \mu}{l} V \quad (11)$$

Si maintenant on considère le cas où des pièges vont perturber la conduction électrique du matériau en captant les porteurs injectés, on obtient le raisonnement suivant :

A l'équilibre, la densité d'électrons libres est :
$$n_0 = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k T}\right) \quad (12)$$

Sous un champ électrique modéré, la densité d'électrons libre devient :
$$n(x) = N_C \exp\left(\frac{E_{Fn(x)} - E_C}{k T}\right) \quad (13)$$
 où $E_{Fn(x)}$ est l'ESSFL (Electron Steady-State Fermi Level)

La densité d'électrons piégés est :
$$n_t(x) = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_t - E_{Fn(x)}}{k T}\right)} \quad (14)$$
 où g est le

facteur de dégénérescence des pièges ($g=2$ dans le cas le plus simple) et E_t le niveau énergétique des pièges.

D'après (13) et (14) on peut écrire $n_t(x)$ sous la forme
$$n_t(x) = \frac{N_t}{1 + \frac{1}{g} \frac{N}{n(x)}} \quad (15)$$
 avec

$$N = N_C \exp\left(\frac{E_t - E_C}{k T}\right) \quad (16)$$

Dans le cas d'un piégeage léger : $\frac{N}{g n(x)} \gg 1$ soit $n_t(x) \ll N_t$ d'après (15).

On pose $\theta = \frac{n(x)}{n_t(x)}$: plus θ est faible plus l'influence des pièges sur la conduction électrique est grande.

L'équation de Mott et Gurney est alors modifiée en :
$$j = \frac{9}{8} \theta \frac{\mu \varepsilon}{l^3} V^2 \quad (16)$$

Dans le cas d'un piégeage profond, $\frac{N}{g n(x)} \ll 1$ soit $n_t(x) \approx N_t$.

Tous les porteurs injectés sont piégés donc les pièges n'empêchent plus l'injection, et la densité de courant va augmenter brusquement lorsque tous les électrons injectés sont dans la bande de conduction.

b) Cas d'un courant limité par des charges d'espace induite par deux types de porteurs (cas 3) :

Pour traiter ce régime de conduction électrique, il faut envisager les hypothèses suivantes :

- les courants de diffusion sont négligés
- les densités de porteurs en équilibre thermique sont négligées
- il n'y a pas de pièges à porteurs

La densité de courant s'écrit : $j = \sigma E = (n \mu_n + p \mu_p) E$ (17)

A l'état stationnaire : $\text{div } j = \text{div } j_n + \text{div } j_p = 0$ (18) avec $j_n = n e \mu_n E$ et $j_p = p e \mu_p E$

Le taux de recombinaison est, puisqu'il n'y a pas de piège, $n p v b$ où v est la vitesse des porteurs et b la section de recombinaison.

L'équation de continuité donne : $-\mu_n \frac{d}{dx}(nE) = +\mu_p \frac{d}{dx}(pE) = n p v b$ (19)

L'équation de Poisson donne : $\frac{dE}{dx} = \frac{(n-p)E}{\epsilon}$ (20) car E est le gradient positif de V

Posons les équations suivantes :

$$\left| \begin{array}{l} \mu_0 = \frac{\epsilon v b}{2 e} \\ v_n = \frac{\mu_n}{\mu_0} \\ v_p = \frac{\mu_p}{\mu_0} \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} \alpha = \frac{\mu_n \mu_p \epsilon}{2 \mu_0 j} \\ \beta = \frac{e \mu_n}{j} \\ \gamma = \frac{e \mu_p}{j} \end{array} \right| \left| \begin{array}{l} A = \alpha E^2 \\ B = \beta n E \\ C = \gamma p E \end{array} \right.$$

μ_0 est ici la mobilité de recombinaison.

Alors :

(17) $\Rightarrow B + C = 1$ (21)

(19) $\Rightarrow -B' = +C' = BC/A$ (22)

(20) $\Rightarrow A' = v_p B - v_n C$ (23)

Le prime ' indique une dérivation par rapport à l'espace x .

(23) $\Rightarrow \frac{A'}{A} = v_p \frac{B}{A} - v_n \frac{C}{A}$

(22) $\Rightarrow \frac{A'}{A} = v_p \frac{C'}{C} + v_n \frac{B'}{B} \Rightarrow \ln(A) = v_p \ln(C) + v_n \ln(B) \Rightarrow A = M C^{v_p} B^{v_n}$ (24) où M

est une constante

(24),(21) $\Rightarrow A = M B^{v_n} (1-B)^{v_p}$ (25)

Dérivons (25) par rapport à x :

$$\begin{aligned} A' &= M B' \frac{d}{dB} (B^{v_n} (1-B)^{v_p}) \\ &= M B' [v_n B^{v_n-1} (1-B)^{v_p} - B^{v_n} v_p (1-B)^{v_p-1}] \end{aligned}$$

En multipliant et divisant par A et en utilisant (25), il vient :

$$\begin{aligned}
 A' &= M B' A \frac{v_n B^{v_n-1} (1-B)^{v_p} - B^{v_n} v_p (1-B)^{v_p-1}}{M B^{v_n} (1-B)^{v_p}} \\
 &= B' A \left[v_n B^{-1} - v_p (1-B)^{-1} \right] \\
 &= B' A \frac{v_n (1-B) - v_p B}{B(1-B)} \quad (26) \text{ en multipliant et divisant par } B(1-B)
 \end{aligned}$$

$$\text{Or, (23),(21)} \Rightarrow A' = v_p B - v_n (1-B) \quad (27)$$

$$(26),(27) \Rightarrow \frac{B' A}{B(1-B)} = -1 \text{ par identification du terme en } v_p$$

$$\text{Donc : } \frac{dB}{dx} = -\frac{B(1-B)}{A} \text{ et } dx = \frac{-A}{B(1-B)} dB \quad (28)$$

$$(24),(28) \Rightarrow dx = \frac{-M B^{v_n} (1-B)^{v_p} dB}{B(1-B)} = -M B^{v_n-1} (1-B)^{v_p-1} dB \quad (29)$$

$$\text{Donc } \int_1^0 dx = -M \int_{B(x=1)}^{B(x=0)} B^{v_n-1} (1-B)^{v_p-1} dB \text{ soit } M = +1 \left[\int_{B(x=1)}^{B(x=0)} B^{v_n-1} (1-B)^{v_p-1} dB \right]^{-1} \quad (30) \text{ où } l \text{ est}$$

l'épaisseur du matériau considéré.

$$\text{Grâce à (29), } E dx = \sqrt{\frac{A}{\alpha}} (-M) B^{v_n-1} (1-B)^{v_p-1} dB$$

$$(25) \Rightarrow E dx = \sqrt{\frac{M B^{v_n} (1-B)^{v_p}}{\alpha}} (-M) B^{v_n-1} (1-B)^{v_p-1} dB = -M^{3/2} \alpha^{-1/2} B^{2^{v_n-1}} (1-B)^{3^{v_p-1}} dB$$

$$V = \int_0^1 E dx = -M^{3/2} \alpha^{-1/2} \int_{B(x=0)}^{B(x=1)} B^{2^{v_n-1}} (1-B)^{3^{v_p-1}} dB$$

$$(30) \Rightarrow V = \frac{l^{3/2}}{\alpha^{1/2}} \frac{\int_{B(x=1)}^{B(x=0)} B^{2^{v_n-1}} (1-B)^{3^{v_p-1}} dB}{\left[\int_{B(x=1)}^{B(x=0)} B^{v_n-1} (1-B)^{v_p-1} dB \right]^{3/2}}$$

Dans le cas de contacts ohmiques, tout le courant à la cathode est dû aux électrons et tout le courant à l'anode est dû aux trous, donc : $B(x=0) = 1$ et $B(x=1) = 0$

$$\text{Donc : } V = \frac{l^{3/2}}{\alpha^{1/2}} \frac{\int_0^1 B^{2^{v_n-1}} (1-B)^{3^{v_p-1}} dB}{\left[\int_0^1 B^{v_n-1} (1-B)^{v_p-1} dB \right]^{3/2}}$$

$$\text{Sachant que } \int_0^1 B^m (1-B)^n dB = \frac{m!n!}{(m+n+1)!} \quad \forall m > 1 \quad \forall n > 1, \text{ on a :}$$

$$V = \sqrt{\frac{l^3}{\alpha}} \frac{\left(\frac{3}{2}v_n - 1\right)! \left(\frac{3}{2}v_p - 1\right)!}{\left(\frac{3}{2}(v_n + v_p) - 1\right)!} \times \left[\frac{(v_n + v_p - 1)!}{(v_n - 1)! (v_p - 1)!} \right]^{3/2} = \sqrt{\frac{l^3}{\alpha}} \times C_1$$

Or, $\alpha = \frac{\mu_n \mu_p \varepsilon}{2 \mu_0 j}$ avec $\mu_0 = \frac{\varepsilon v b}{2 e}$ donc $\alpha = \frac{\mu_n \mu_p e}{j v b}$

Finalement : $V = \sqrt{\frac{l^3 j v b}{\mu_n \mu_p e}} \times C_1 \Rightarrow \boxed{j = \frac{\mu_n \mu_p e}{l^3 v b} \times \frac{1}{C_1^2} \times V^2}$

On retrouve la même relation $j \propto \frac{V^2}{l^3}$ que dans le cas de charges d'espace dues à un seul type de porteurs.

2) Emission Schottky et effet Poole-Frenkel :

L'émission Schottky concerne un électron d'un métal au potentiel négatif dont l'énergie est augmentée, ce qui lui permet de franchir la hauteur de barrière Schottky, et ainsi de parvenir à la bande de conduction de l'isolant situé de l'autre côté de l'interface métal / isolant considéré. C'est donc un processus contraire à l'effet tunnel, où l'électron considéré traverse l'interface sans changer d'énergie.

La valeur effective de la hauteur de barrière est :

$$\Phi_e = \Phi - \Phi_m = \Phi - \frac{E^{1/2} e^{3/2}}{2 k^{1/2}} \quad (31) \quad \text{avec} \quad \Phi = \frac{-e^2}{4 k x} \quad (32) \quad \text{où } k \text{ est la constante diélectrique.}$$

Considérons l'espace des quantités de mouvements. Dans le volume $dp_x dp_y dp_z$, le nombre d'état autorisés est : $\frac{2}{h^3} dp_x dp_y dp_z$ où h est la constante de Planck.

Le nombre d'électrons occupants des quantités de mouvements dans la gamme $p_x \rightarrow p_x + dp_x$ $p_y \rightarrow p_y + dp_y$ $p_z \rightarrow p_z + dp_z$ est :

$$n(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = \frac{2}{h^3} \frac{dp_x dp_y dp_z}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad \text{où } k_B \text{ est la constante de Boltzmann.}$$

$$\text{Donc : } n(p_x) dp_x = \frac{2}{h^3} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_y dp_z}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (33)$$

Or un électron qui franchit la barrière Schottky en suivant la direction x est tel que $E_x \geq E_F + \Phi_e$ (34)

$$E - \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} \geq E_F + \Phi_e$$

$$E - E_F \geq \Phi_e + \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m}$$

$$\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \gg 1$$

L'expression (33) du nombre d'électrons se réduit donc à :

$$n(p_x) dp_x = \frac{2}{h^3} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp_y dp_z}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}$$

$$n(p_x) dp_x = \frac{2}{h^3} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right) dp_y dp_z$$

$$n(p_x) dp_x = \frac{2}{h^3} dp_x \exp\left(\frac{E_F - E_x}{k_B T}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-(E_y + E_z)}{k_B T}\right) dp_y dp_z$$

$$n(p_x) dp_x = \frac{2}{h^3} dp_x \exp\left(\frac{E_F - E_x}{k_B T}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-(p_y^2 + p_z^2)}{2m k_B T}\right) dp_y dp_z$$

$$n(p_x) dp_x = \frac{2}{h^3} dp_x \exp\left(\frac{E_F - E_x}{k_B T}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-p_y^2}{2m k_B T}\right) dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-p_z^2}{2m k_B T}\right) dp_z \quad (35)$$

Sachant que, quelle que soit la constante m, $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-x^2}{m}\right) dx = \sqrt{\pi m}$, on a :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-p_y^2}{2m k_B T}\right) dp_y = \sqrt{2m k_B T \pi} \quad (36) \text{ et } \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-p_z^2}{2m k_B T}\right) dp_z = \sqrt{2m k_B T \pi} \quad (37)$$

D'après les expressions (35), (36) et (37), on peut écrire :

$$n(p_x) dp_x = \frac{2}{h^3} dp_x \exp\left(\frac{E_F - E_x}{k_B T}\right) 2m k_B T \pi$$

$$n(p_x) dp_x = \frac{4\pi m k_B T}{h^3} dp_x \exp\left(\frac{E_F - E_x}{k_B T}\right) \quad (38)$$

Le nombre d'électrons qui arrivent à la barrière Schottky par unité de surface et par unité de temps est donc : $v_x n(p_x) dp_x = \frac{p_x}{m} n(p_x) dp_x$ (39) où v_x est la vitesse d'un électron dans la direction de l'axe x.

Donc la densité de courant d'émission Schottky est : $J = e \int_{p_{x0}}^{+\infty} \frac{p_x}{m} n(p_x) dp_x$ (40) en négligeant les coefficients de réflexion, avec $p_{x0} = \sqrt{2 m E_0} = \sqrt{2 m (E_F + \Phi_e)}$

En utilisant les expressions (38) et (40) :

$$J = e \int_{p_{x0}}^{+\infty} \frac{p_x}{m} \frac{4 \pi m k_B T}{h^3} dp_x \exp\left(\frac{E_F - E_x}{k_B T}\right)$$

$$J = e \frac{4 \pi k_B T}{h^3} \int_{p_{x0}}^{+\infty} p_x \exp\left(\frac{E_F - E_x}{k_B T}\right) dp_x \quad (41)$$

En convertissant les énergies en quantités de mouvement, l'expression (41) devient :

$$J = e \frac{4 \pi k_B T}{h^3} \int_{p_{x0}}^{+\infty} p_x \exp\left(\frac{p_F - p_x}{2 m k_B T}\right) dp_x \quad \text{avec } p_x = \sqrt{2 m E_x} \quad \text{et } p_F = \sqrt{2 m E_F}$$

$$J = e \frac{4 \pi k_B T}{h^3} \exp\left(\frac{p_F^2}{2 m k_B T}\right) \int_{p_{x0}}^{+\infty} p_x \exp\left(\frac{-p_x^2}{2 m k_B T}\right) dp_x \quad (42)$$

Sachant que, quelle que soit les constantes a et m, $\int_a^{+\infty} x \exp\left(\frac{-x^2}{m}\right) dx = \frac{m}{2} \exp\left(\frac{-a^2}{m}\right)$, on a :

$$J = e \frac{4 \pi k_B T}{h^3} \exp\left(\frac{p_F^2}{2 m k_B T}\right) m k_B T \exp\left(\frac{-p_{x0}^2}{2 m k_B T}\right)$$

$$J = m e \frac{4 \pi k_B^2 T^2}{h^3} \exp\left(\frac{p_F^2 - p_{x0}^2}{2 m k_B T}\right) \quad (43)$$

En revenant aux énergies, (43) devient : $J = m e \frac{4 \pi k_B^2 T^2}{h^3} \exp\left(\frac{E_F - E_0}{k_B T}\right)$ (44)

Comme $E_0 = E_F + \Phi_e$ (cf équation (34)), on a : $J = m e \frac{4 \pi k_B^2 T^2}{h^3} \exp\left(\frac{-\Phi_e}{k_B T}\right)$ (45)

Comme $\Phi_e = \Phi - \Phi_m = \Phi - \frac{E^{1/2} e^{3/2}}{2 k^{1/2}}$ (cf équation (31)), on peut finalement écrire que :

$$J = m e \frac{4 \pi k_B^2 T^2}{h^3} \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T} + \frac{E^{1/2} e^{3/2}}{2 k^{1/2} k_B T}\right) = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T} + \frac{\beta \sqrt{E}}{2 k_B T}\right)$$

avec $A^* = m e \frac{4 \pi k_B}{h^3}$ qui est la constante de Dushman-Richardson ($120 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}$) et

$$\beta = \frac{e^{3/2}}{\sqrt{k}}$$

N.B : dans cette dernière expression, E est le champ électrique et non l'énergie, et il ne faut pas confondre k (constante diélectrique) avec k_B (constante de Boltzmann)

Dans le cas du régime de Poole-Frenkel, le raisonnement est très voisin que celui qui précède et qui concerne l'émission Schottky, à la différence près que l'électron considéré

n'est plus à un interface métal / isolant, mais provient, par excitation thermique, d'un piège à porteur de la bande de conduction de l'isolant.

Considérons donc un électron dans un piège à porteur (le calcul se déroule de la même façon si le porteur considéré est un trou).

L'énergie potentielle de cet électron est $\Phi = -\frac{e^2}{k x} - e E x$ où x est la distance au centre dans la direction du champ électrique E , et k la constante diélectrique.

Cette énergie potentielle admet donc un maximum pour la position $x = x_m = \sqrt{\frac{e}{k E}}$ et pour cette distance x_m , la valeur de l'énergie potentielle est : $\Phi_m = -2 \sqrt{\frac{E e^3}{k}}$

En l'absence de champ électrique, la hauteur de barrière à franchir par l'électron aurait été : Φ , mais du fait de la présence de ce champ électrique, la hauteur de barrière devient : $\Phi - \Phi_m$, ce qui conduit à une conductivité électrique de la forme :

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{\Phi - \Phi_m}{2 k_B T}\right)$$

Comme $J = \sigma E$, on a finalement : $J = A \exp\left(-\frac{\Phi}{2 k_B T}\right) \exp\left(\frac{e^{3/2} \sqrt{E}}{\sqrt{k} k_B T}\right) E$ soit :

$$J = A \exp\left(-\frac{\Phi}{2 k_B T}\right) \exp\left(\frac{\beta \sqrt{E}}{k_B T}\right) E \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{e^{3/2}}{\sqrt{k}}$$

On voit que le terme en $\exp(\sqrt{E})$ est deux fois plus grand dans le cas de l'effet Poole-Frenkel que dans celui de l'émission Schottky (puisque les coefficients β ont la même expression dans les deux cas). Ceci est dû à l'immobilité de la charge positive associée au piège à porteurs.

Afin de distinguer entre l'émission Schottky qui est un phénomène surfacique et l'effet Poole-Frenkel qui est un phénomène volumique, on pourra tracer la courbe $\ln(J) = f(\sqrt{E})$ et la courbe $\ln\left(\frac{J}{E}\right) = f(\sqrt{E})$. Si la première est linéaire, on a affaire à l'émission Schottky ; si la seconde est linéaire, on a affaire à l'effet Poole-Frenkel.

Référence principale utilisée dans cette annexe 1 : [153]

ANNEXE 3

Modèle d'Adler pour la conduction de chalcogénures amorphes

Le modèle d'Adler repose sur différentes expériences menées sur la mobilité de dérive, les temps de basculement, et de pré-basculement, ainsi que sur des mesures d'effet Hall menées par Adler et Ovshinsky [83]. Il permet de fournir des interprétations physiques au comportement électrique particulier des chalcogènes amorphes et a notamment été appliqué au $\text{Te}_{39}\text{As}_{36}\text{Si}_{17}\text{Ge}_7\text{P}_1$.

Ce modèle est basé sur le couplage entre :

- Génération par impact
- Piégeage / dépiégeage de porteurs intervenant par l'intermédiaire des configurations électroniques possibles du chalcogène (VAP)

En résumé, à mesure que la génération par impact augmente, les pièges à porteurs se remplissent. Lorsque les pièges sont saturés, tous les porteurs générés par impact deviennent disponibles et le courant augmente rapidement.

Soit :

e : épaisseur du matériau à changement de phase
d : diamètre du point mémoire
q : charge électrique élémentaire
t : temps
p : densité de trous
n : densité d'électrons

j_p : densité de courant due aux trous
 j_n : densité de courant due aux électrons
 G_t : taux de génération total des porteurs
 N_3° : densité de pièges à porteurs de type C_3°
 N_1^- : densité de pièges à porteurs de type C_1^-
 N_3^+ : densité de pièges à porteurs de type C_3^+

γ_p : coefficient de capture d'un trou par un site C_3° selon la réaction $C_3^\circ + h^+ \rightarrow C_3^+$
 β_p : coefficient de capture d'un trou par un site C_1^- selon la réaction $C_1^- + h^+ \rightarrow C_1^\circ \rightarrow C_3^\circ$
 γ_n : coefficient de capture d'un électron par un site C_3° selon la réaction $C_3^\circ + e^- \rightarrow C_3^- (+ h^+ \rightarrow C_3^\circ)$
 β_n : coefficient de capture d'un électron par un site C_3^+ selon la réaction $C_3^+ + e^- \rightarrow C_3^\circ$

L'équation de continuité pour les trous est :

$$\frac{1}{q} \operatorname{div} j_p + \frac{\partial p}{\partial t} = G_t - \underbrace{\gamma_p N_3^\circ p - \beta_p N_1^- p}_{A_1} \quad (1)$$

L'équation de continuité pour les électrons est :

$$-\frac{1}{q} \operatorname{div} j_n + \frac{\partial n}{\partial t} = G_t - \underbrace{\gamma_n N_3^\circ n - \beta_n N_3^+ n}_{A_2} \quad (2)$$

Le terme A_1 de l'équation (1) traduit le piégeage des trous par des sites neutres C_3° ou bien par des sites C_1^- chargés.

Le terme A_2 de l'équation (2) traduit le piégeage des électrons par des sites neutres C_3° ou bien par des sites C_3^+ chargés.

On pose que :

- $\beta_p > \gamma_p$: car la mobilité est plus grande pour les électrons que pour les trous
- $\beta_n > \beta_p > \gamma_n$: car la capture d'un électron par C_3^+ est plus rapide que la capture d'un trou par C_1^- (pas de réorganisation de la coordinance), et la capture d'un trou par C_1^- est plus rapide que la capture d'un électron par C_3° (les trous qui interviennent dans la réaction secondaire ont une faible mobilité)
- le nombre total de pièges est : $N_T = N_3^\circ + N_3^+ + N_1^-$ (3)
- à l'état OFF, les pièges sont en cours de remplissage donc p , n et N_3° sont petits devant N_3^+ et N_1^- donc (3) devient $N_T \approx N_3^+ + N_1^-$
- à l'état stationnaire, la neutralité impose qu'il y ait autant de sites C_3^+ que de sites C_1^- donc $N_3^+ = N_1^- = \frac{1}{2} N_T$ (4)

En appliquant ces hypothèses, il vient, d'après (1) :

$$\frac{1}{q} \operatorname{div} j_p + \frac{\partial p}{\partial t} = G_t - \beta_p N_T p = G_t - \frac{1}{2} N_T \beta_p p$$

A l'état stationnaire, et en l'absence de perturbation extérieure (pas de champ, pas de courant), on a $\operatorname{div} j_p = 0$, $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$, $p = p_0$, et $G_t = G_{th}$ (taux de génération thermique) car seule existe la génération thermique. Cela conduit à $G_{th} - \frac{1}{2} N_T \beta_p p_0 = 0$, où p_0 est donc la concentration de trous à l'équilibre.

Soit $\tau_p = \frac{2}{\beta_p N_T}$ la durée de vie des trous

On obtient : $G_{th} - \frac{p_0}{\tau_p} = 0$ ou encore $G_{th} = \frac{p_0}{\tau_p}$

En présence de champ électrique E , il existe un mécanisme supplémentaire de génération, c'est à dire que $G_t = G_{th} + G_e$

La nouvelle situation se traduit donc par l'équation :

$$\frac{1}{q} \operatorname{div} j_p + \frac{\partial p}{\partial t} = G_{th} + G_e - \frac{p}{\tau_p} \quad \text{soit} \quad \frac{1}{q} \operatorname{div} j_p + \frac{\partial p}{\partial t} = G_e - \frac{p - p_0}{\tau_p} \quad (5)$$

De même, dans le cas des électrons : $-\frac{1}{q} \operatorname{div} j_n + \frac{\partial n}{\partial t} = G_e - \frac{n - n_0}{\tau_n}$ (6)

où n_0 est la concentration d'électrons à l'équilibre et τ_n la durée de vie de recombinaison des électrons.

On a vu que $\beta_n > \beta_p$ donc $\tau_n < \tau_p$ donc $n_0 < p_0$: on a un matériau de type p, et, aux faibles champs, la conduction électrique se fait essentiellement par les trous.

De plus, en faisant l'hypothèse que le transport est linéaire, nous avons : $j = p q \mu_p E$ (7)

Si G_e est relié à un processus d'ionisation par impact alors $G_e = p g(E)$ (8)

A l'état stationnaire, $\text{div } j = 0$ et $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$, donc, d'après les équations (5) et (8) :

$$0 = p g(E) - \frac{p - p_0}{\tau_p}$$

$$\text{donc } p g(E) = \frac{p - p_0}{\tau_p} \text{ soit } p \left[g(E) - \frac{1}{\tau_p} \right] = -\frac{p_0}{\tau_p} \text{ ou encore } p = \frac{-\frac{p_0}{\tau_p}}{g(E) - \frac{1}{\tau_p}} = \frac{p_0}{1 - g(E) \tau_p} \quad (9)$$

Nous avons donc supposé dans ce modèle un transport linéaire, mais il faut remarquer que la concentration des porteurs est dépendante du champ électrique.

$$\text{D'après les équations (7) et (9), il vient : } j = \frac{p_0 q \mu_p}{1 - g(E) \tau_p} E \quad (10)$$

Si on écrit : $g(E) = A \exp\left(\frac{E}{E_0}\right)$ et $E_0 = C T$ où A et C sont des constantes, alors il vient :

$$j(E) = \frac{p_0 q \mu_p}{1 - A \exp\left(\frac{E}{E_0}\right) \tau_p} E \quad (11) \text{ ou encore : } I(V) = \frac{p_0 q \mu_p}{1 - A \exp\left(\frac{V/e}{E_0}\right) \tau_p} \frac{V \pi d^2}{e 4} \quad (12)$$

ANNEXE 4

Théorie de la cristallisation par germination et croissance

La théorie de la cristallisation a été étudiée dans la littérature dans le cadre de la solidification. Cette cristallisation se produit en deux étapes. D’abord, on voit apparaître la germination, c’est à dire qu’un germe surcritique de cristal se forme en partant de la matrice liquide. Ensuite, la croissance intervient, c’est à dire que le (ou les) germe(s) surcritique(s) grossissent selon une vitesse qui dépend de la température. Nous étudions dans la suite ces deux étapes, sachant que nous faisons le parallèle entre l’état amorphe (liquide surfondu) qui est présent au début d’une étape de cristallisation, et le liquide qui intervient au début d’une étape de solidification conventionnelle.

a) La germination

Dans le cas de nos dispositifs, (modélisation de cristallisation du chapitre 5), la germination n’est pas considérée puisqu’elle a été obtenue par une impulsion électrique. Dans le cas général, la germination est thermique : il faut calculer la fréquence d’apparition d’un germe cristallin, qui fait intervenir la variation d’enthalpie de germination et de viscosité, en fonction de la température.

Considérons une germination homogène, où le premier germe formé est sphérique de rayon r . L’enthalpie libre ΔG de solidification (figure A.3) s’écrit comme la somme d’un terme de volume (le liquide disparaît en diminuant l’énergie du système pour laisser place au solide plus stable) et d’un terme de surface (le germe créé introduit une interface solide/liquide qui augmente l’énergie du système par l’intermédiaire de la tension d’interface σ) [154] :

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma$$

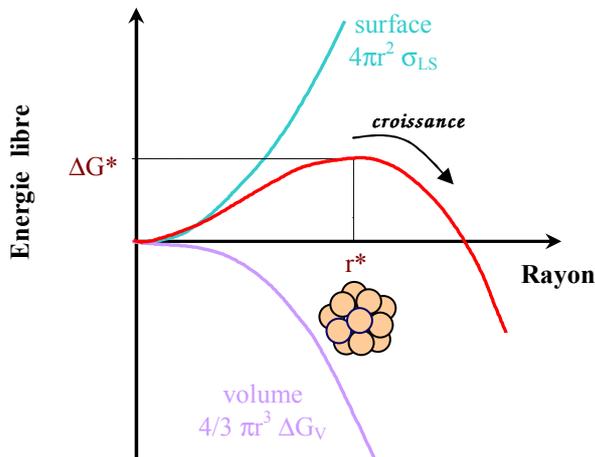


Figure A.3 : allure du terme de volume, du terme de surface, et de leur somme ΔG (ici en rouge) en fonction du rayon r du germe.

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = -4 \pi r^2 \Delta G_v + 8 \pi r \sigma$$

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \Leftrightarrow r^* \Delta G_v = 2 \sigma \Leftrightarrow r^* = \frac{2 \sigma}{\Delta G_v}$$

On en déduit la barrière d'énergie à franchir pour que le germe entre dans sa phase de croissance, c'est à dire que le germe créé ait une taille supérieure au germe critique de rayon r^* :

$$\Delta G^* = -\frac{4}{3}\pi\left(\frac{2\sigma}{\Delta G_v}\right)^3 \Delta G_v + 4\pi\left(\frac{2\sigma}{\Delta G_v}\right)^2 \sigma = \frac{16}{3}\pi\frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{16}{3}\pi\frac{\sigma^3 T_f^2}{\Delta H_v^2 (T_f - T)^2}$$

Calcul de la viscosité en fonction de la température :

La loi de Vogel-Vulcher [155] indique que $\eta = A \exp\left(a \frac{T_f}{T - T_0}\right)$ où T_f est la température de fusion du matériau et T_0 sa température de transition vitreuse idéale.

Sachant qu'à 473 K, $\eta = 50$ poises et qu'à la température de fusion ($T_f = 880$ K) $\eta = 2,5 \cdot 10^{-3}$ poises, on trouve les deux paramètres A et a.

Sachant que la température idéale de transition vitreuse est généralement prise égale à $T_0 = 80^\circ\text{C}$, on a : $\eta = 1,218 \cdot 10^{-4} \exp\left(1,756 \frac{T_f}{T - T_0}\right)$ avec $T_0 = 353$ K et $T_f = 880$ K

Les résultats de cette simulation de la relation $\eta = f(T)$ apparaissent sur la figure A.4 :

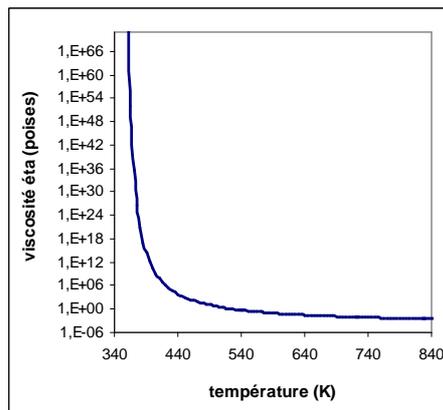


Fig. A.4 : représentation de la viscosité η du matériau à changement de phase en fonction de la température

Calcul de ΔG_v en fonction de la température :

Soit ΔG_v la différence d'enthalpie libre volumique entre l'état solide et l'état liquide (en J/mol). La loi de Thompson-Spaepen [156] : permet de calculer cette grandeur thermodynamique à chaque température T :

$$\Delta G_v(T) = \frac{\Delta H_f \rho}{T_f M} T \ln\left(\frac{T_f}{T}\right) \text{ où } \Delta H_f \text{ est la chaleur latente de fusion (J/mol)}$$

Valeur des paramètres utilisées pour la simulation thermodynamique :

$$\Delta H_f = 187\,000 \text{ J/mol d'atomes}$$

$$T_f = 880 \text{ K}$$

$$\rho = 6150 \text{ kg/m}^3$$

$$M = 1,026 \text{ kg/mol}$$

Les résultats de cette simulation de la relation $\Delta G_v = f(T)$ apparaissent sur la figure A.5 :

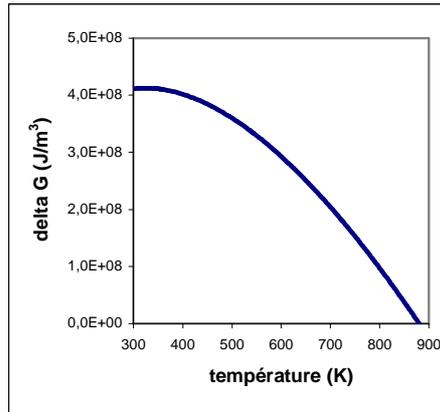


Fig. A.5 : représentation de la force motrice volumique ΔG_v du matériau à changement de phase en fonction de la température

Calcul de la fréquence de germination en fonction de la température :

Soit :

I : fréquence de germination stationnaire ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
 N : densité atomique près de l'interface liquide/germe en formation ($\text{at} \cdot \text{m}^{-3}$)
 O_{n^*} : nombre d'atomes en surface du germe critique
 γ : facteur de fréquence de vibration atomique (s^{-1})
 Z : facteur de Zeldovich
 ΔG^* : barrière d'énergie à franchir pour entamer la phase de croissance ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 k : constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
 T : température absolue (K)
 r^* : rayon du germe critique (m)

V_m : volume molaire près de l'interface ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 M : masse molaire ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 ρ : volume molaire ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
 N_{Av} : nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ at} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 d : distance interatomique (m)
 σ : tension superficielle entre la zone cristalline et la zone amorphe ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)
 n^* : nombre d'atomes constituant le germe critique

La loi de Kelton et Greer [157] s'écrit : $I = N O_{n^*} \gamma Z \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k T}\right)$

$$O_{n^*} = \frac{4 \pi r^{*2}}{\left(\frac{V_m}{N_{Av}}\right)^{2/3}} = \frac{4 \pi r^{*2}}{V_m^{2/3} N_{Av}^{-2/3}} = \frac{4 \pi r^{*2}}{\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} N_{Av}^{-2/3}}$$

$$\gamma = \frac{k T}{2,4 \eta(T) d^3} \text{ d'après la loi de Stoke-Einstein [158]}$$

$$Z = \frac{\Delta G_{mol}(T)}{6 \pi k T n^*} = \frac{\Delta G_v(T) \frac{M}{\rho}}{6 \pi k T \left(\frac{4}{3} \pi r^{*3} N\right)} = \frac{\Delta G_v(T) \frac{M}{\rho}}{8 \pi^2 k T r^{*3} N}$$

$$\Delta G^*(T) = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2(T)}$$

On en déduit :
$$I = N \frac{4 \pi r^{*2}}{\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} N_{Av}^{-2/3}} \times \frac{k T}{2,4 \eta(T) d^3} \times \frac{\Delta G_v(T) \frac{M}{\rho}}{8 \pi^2 k T r^{*3} N} \exp\left(-\frac{16}{3 k T} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2(T)}\right)$$

$$I = N \frac{\left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/3} \Delta G_v(T) N_{Av}^{2/3}}{4,8 \pi \eta(T) d^3 r^*} \exp\left(-\frac{16}{3 k T} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2(T)}\right)$$

Sachant que $r^*(T) = \frac{2 \sigma}{\Delta G_v(T)}$ on a finalement :

$$I(T) = \frac{\left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/3} \Delta G_v^2(T) N_{Av}^{2/3}}{9,6 \pi \eta(T) d^3} \exp\left(-\frac{16}{3 k T} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2(T)}\right)$$

Donc, en ayant au préalable calculé les valeurs de la viscosité η et du terme ΔG_v pour chaque température T , on peut avoir celles de la fréquence de germination stationnaire I à chaque température.

Valeurs des paramètres utilisées pour la simulation thermodynamique :

$$\begin{aligned} N &= 3,47 \cdot 10^{28} \text{ atomes/m}^3 & d &= 3 \text{ \AA} \\ \rho &= 6150 \text{ kg/m}^3 & \sigma &= 0,1 \text{ J/m}^2 \\ M &= 1,026 \text{ kg/mol} \end{aligned}$$

Les résultats de cette simulation de la relation $I = f(T)$ apparaissent sur la figure A.6 :

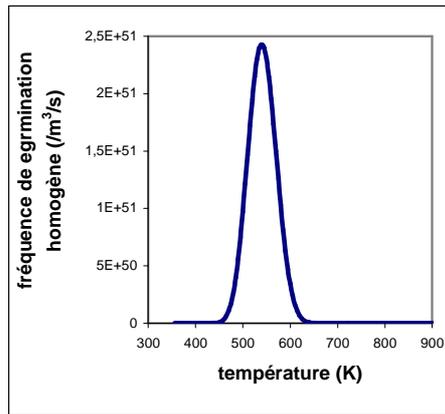


Fig. A.6 : représentation de la fréquence de germination homogène stationnaire I du matériau à changement de phase en fonction de la température

En germination hétérogène, c'est à dire lorsque le liquide est en contact avec une impureté ou une surface solide (voir figure A.7), on trouverait :

$r_{het}^* = r_{hom}^*$ mais $\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \times f(\theta)$ où θ est l'angle de mouillage du liquide sur l'impureté ou la surface solide.

$$f(\theta) = \frac{2 - 3 \cos(\theta) + \cos^3(\theta)}{4} \leq 1 \quad (\text{voir figure A.8}) \text{ d'où } \Delta G_{het}^* \leq \Delta G_{hom}^*$$

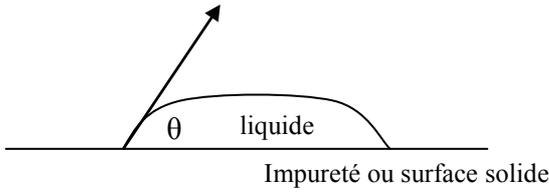


Fig A.7 : représentation du liquide surfondu en cours de cristallisation hétérogène, formant un angle θ avec le substrat hétérogène (impureté ou surface)

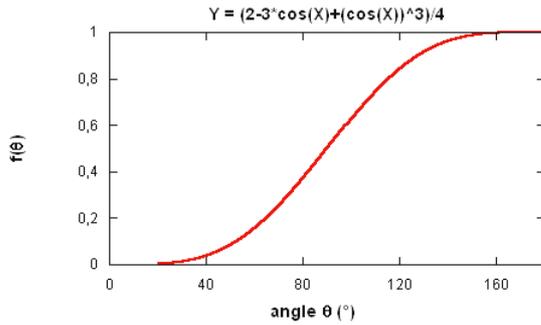


Fig A.8 : représentation de la fonction $f(\theta)$ entre 0 et 180°. On voit que cette fonction est bornée entre 0 et 1.

Pour calculer la fréquence I de germination hétérogène stationnaire, il suffit donc d'utiliser la formule :

$$I(T) = \frac{\left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/3} \Delta G_v^2(T) N_{Av}^{2/3}}{9,6 \pi \eta(T) d^3} \exp\left(-\frac{16}{3 k T} \pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2(T)} f(\theta)\right)$$

qui n'est autre que celle déjà vue plus haut pour le cas d'une germination homogène, mais où le terme exponentiel a été multiplié par $f(\theta)$.

Les résultats de cette simulation de la relation $I = f(T)$ apparaissent sur la figure A.9 :

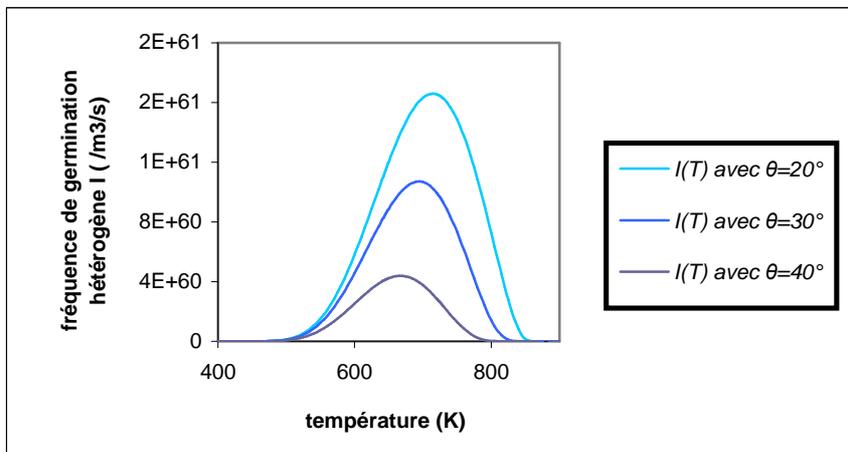


Fig. A.9 : représentation de la fréquence de germination hétérogène stationnaire du matériau à changement de phase en fonction de la température, dans un modèle de germe calotique faisant un angle θ avec le substrat

b) La croissance

L'expression de la vitesse de croissance d'un germe surcritique en fonction de la température est généralement connue [17] sous la forme :

$$\frac{dr}{dt} = d \gamma(T) \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{mol}}{R T}\right) \right)$$

avec $\Delta G_{mol} = \Delta G_v \times \frac{\rho}{M}$ et $\gamma(T) = \frac{k T}{2,4 \eta(T) d^3}$ (voir ci-avant).

Donc, en ayant au préalable calculé les valeurs du facteur γ et du terme ΔG_v pour chaque température T , on peut avoir celles de la vitesse de croissance dr/dt à chaque température.

Valeur des paramètres utilisées pour la simulation thermodynamique :

$$\begin{aligned} d &= 3 \text{ \AA} & k &= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \\ \rho &= 6150 \text{ kg/m}^3 & R &= 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ M &= 1,026 \text{ kg/mol} \end{aligned}$$

Les résultats de cette simulation de la relation $dr/dt = f(T)$ apparaissent sur la figure A.10 :

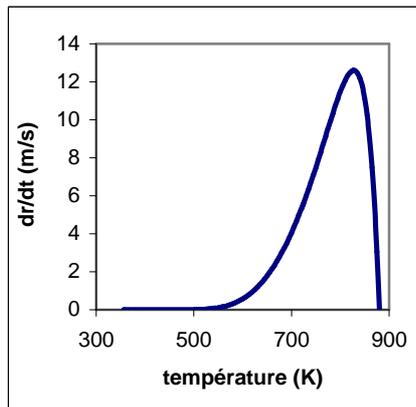


Fig A.10 : représentation de la vitesse de croissance d'un germe surcritique en fonction de la température

Nous voyons que la température où la vitesse de croissance est maximale est : $T_{max} = 827\text{K}$ soit $T_{max} = 554^\circ\text{C}$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Gill, Lowrey, Park
« Ovonic Unified Memory : a high performance for stand alone memory and embedded application », présentation IEEE 2002 (international solid state circuits conference) du 4 au 6 février 2002, papier TD 12.4
- [2] Maimon, Hunt, Burcin, Rodgers
« Chalcogenide memory arrays : characterization and radiation effects », IEEE Transactions on nuclear science, vol. 50, n°6, 2003, p. 1878
- [3] Lai, Lowrey
« OUM : a 180 nm non volatile memory cell element technology for stand alone and embedded applications », présentation IEDM 2001 (international electron devices meeting), décembre 2001, Washington, papier 36.5
- [4] Pirovano, Lacaica, Merlani, Benvenuti, Pellizer, Bez
« Electronic switching effect in phase-change memory cell, IEDM Tech Dig, 2002, p. 923 à 926
- [5] Lai,
« Current status of the phase-change memory and its future », IEDM Tech Dig, 2003, p. 255 à 258
- [6] Ovshinsky, Fritzsche
Amorphous semiconductors for switching, memory, and imaging applications
IEEE Transactions on Electron devices, vol ED-20, n°2, 1973, p. 91 à 95
- [7] Coombs, Jongenelis, Van Es-Spiekman, Jacobs,
Journal of Applied Physics, vol 78, 1995, p. 4906 à 4917
- [8] Yamanaka, Ogawa, Morimoto, Ueshima,
Japanese Journal of Applied Physics, vol 37, 1998, p. 3327 à 3333
- [9] Garcia-Garcia et al
Journal of Vacuum Technologies, vol 17, 1999, p. 1805 à 1810
- [10] Volkert, Wuttig,
Journal of Applied Physics, vol 86, 1999, p. 1808 à 1816
- [11] Saluel
« Enregistrement ultra-haute densité sur un media à changement de phase par micropointes conductrices, thèse INPG, 1999
- [12] Ovshinsky
“The Ovonic cognitive computer : a new paradigm”, EPCOS 2004, Bolzers, Liechtenstein, 4 au 7 septembre 2004
- [13] Abrikosov, Danilova-Dobryakova
Izvestiya Akademii nAuk SSSR Neorganiceskie Materialy, vol 1, 1965, p. 204 à 207
- [14] Yamada, Ohno, Nishiuri, Akahira, Takao
Journal of Applied Physics, vol 69 n°5, 1991, p. 2849 à 2856
- [15] Friedrich, Weidenhof, Njoroge, Franz, Wuttig
Journal of Applied, Physics, vol 87 n°9, 2000, p. 4130 à 4134
- [16] Spall
« Ovonic Unified Memory », IEEE Electron Device Meeting, Manassas, 22 Mai 2001
- [17] Hyot
« Etude physique et théorique des matériaux à changement de phase pour disque optiques », thèse INPG, 2001
- [18] Matsunaga, Yamada, Kubota, Acta Crystallographica, section B60, 2004, p. 685 à 691
- [19] Hahn,
“International Tables for Crystallography”, vol A, 1995, éd. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers
- [20] Maimon, Rodgers, Burcin, Hunt
“demonstration of chalcogenide based non volatile memory”,
http://klabs.org/richcontent/MAPLDCono3/abstracts/rodgers_a.pdf
- [21] Ohta, Inoue, Furukawa, Akiyama, Uchida, Nakamura,
« cooling rate ans the amorphous mark length of the phase change optical disc », Electro. and Comun. Technical Research Meeting, Rep. CPM89-84 (1989) p.41
- [22] <http://www.ovonyx.com/ovonyxtech.html>
- [23] G. Wicker, S. Tyson, T. Lowrey, R. Pugh,
« non-volatile, high density, high performance phase change memory”
SPIE, vol 3891, p. 2 à 9, oct 1999
- [24] Ottogali, Pirovano, Pellizer, Tosi, Zuliani, Bonetalli, Bez
« Phase-change memory technology for embeded applications », ESSDERC 2004
- [25] Bedeschi, Bez, Boffino, Bonizzoni, Buda, Casagrande, Costa, Ferraro, gastaldi, Khouri, Ottogalli, Pellizer, Pirovano, Resta, Torelli, Tosi

- « 4 Mbit MOSFET-selected phase change memory experimental chip, ESSIRC 2004
- [26] Bedeschi, Resta, Khouri, Buda, Costa, Ferraro, Pellizer, Ottogalli, Pirovano, Tosi, Bez, Gastaldi, Casagrande
« An 8 Mbit demonstrator for high density 1,8 V phase change memories », VLSI 2004
- [27] Ohta
“Phase Change memory : rewritable optical disks and electronic non volatile memories, EPCOS 2004, Bolzers, Liechtenstein, 4 au 7 septembre 2004
- [28] Cho et al
« a 0,18 μm 3V 64 Mb non-volatile phase-transition random access memory », papier 2.1, ISSCC04, 14 au 19 février 2004, San Francisco
- [29] Lee, Hwang, Lee, Ryoo, Ahn, Koo, Jeong,
“Full integration and cell characteristics for 64 Mb non volatile PRAM”
VLSI 2004
- [30] Stevels
Journal of Non Crystalline Solids, vol 6, 1971, p. 307
- [31] Ovshinsky, Adler,
Contemporary Physics, vol 19, n°2, 1978, p. 109 à 126
- [32] Pirovano, Lacaica, Benvenuti, Pellizer, Bez
« Electronic Switching in Phase-Change Memories »
IEEE Transactions on Electron Devices, vol 51 n°3, mars 2004
- [33] Mott, Davis
Electronic Processes in Non Crystalline Materials, édition Oxford UK Clarendon, 1967
- [34] Cohen, Fritzsche, Ovshinsky
Physical Review Letters, vol 22, n°20, 1969, p. 1065 à 1068
- [35] Yamada, Matsunaga
Journal of Applied Physics, vol 88 n°12, p. 7020 à 7028, 2000
- [36] Nanoka, Ohbayashi, Toriumi, Mori, Hashimoto
Thin Solid Films, vol 370, p. 1680 à 1697, 1977
- [37] Yamada
MRS Bulletin, vol 21, p.48, 1996
- [38] Kastner, Adler, Fritzsche
Physical Review Letters, vol 37, n° 22, 1976, p. 1504 à 1507
- [39] Ovshinsky
Physical Review Letters, vol 36, n°24, 1976, p. 1469 à 1472
- [40] Ovshinsky
Proceeding on the Sixth International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Leningrad, URSS, 18 au 24 Novembre 1975, p. 426 à 436
- [41] Ovshinsky
Physical Review Letters, vol 36 n°24, 1976, p. 1469 à 1472
- [42] Pirovano, Lacaica, Merlani, Benvenuti, Pellizer, Bez
Electronic switching effect in phase change memory cells
IEDM 2002, session 93
- [43] Ovshinsky, Fritzsche
Amorphous semiconductors for switching, memory, and imaging applications
IEEE Transactions on Electron devices, vol ED-20, n°2, 1973, p. 91 à 95
- [44] Ovshinsky
Lone-Pair relationships and the origin of excited states in amorphous chalcogenides
Proceedings of the International Topical Conference on Structure and excitation of Amorphous Solids, Williamsburg, Virginia, 24-27 mars 1976, p. 31 à 36
- [45] Kastner
Physical Review Letters, vol 28 n°6, p. 355 à 357, 1972
- [46] Biegelsen, Street
Physical Review Letters, vol 44 n°12, p. 803 à 806, 1980
- [47] Adler
Journal of Non Crystalline Solids, vol 35-36, p. 819 à 824, 1980
- [48] Hill
Philosophical Magazine, vol 23, 1971, p. 59
- [49] Elliott
Physics of Amorphous Materials, vol 2, éditions Wiley, New York, 1990
- [50] Chen et al

- “A high performance 180 nm non volatile memory cell using phase change Sn-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ chalcogenide”, VLSI 2003, Technology, Systems, and Applications International Symposium, 6 au 8 octobre 2003
- [51] Friedrich, Weidenhof, Njoroge, Franz, Wuttig
Journal of Applied Physics, vol 87 n°9, 2000, p. 4130 à 4134
- [52] Wicker, Tyson, Lowrey, Hudgens, Pugh, Hunt
« Non volatile, high density, high performance phase-change memory », SPIE, vol3891, 1999, p. 2 à 9
- [53] Sulițanu
Materials Science and Engineering B, vol 83, 2001, p. 84 à 88
- [54] Fundamentals of Amorphous semiconductors, National Academy of Sciences, National Research Council, Washington, DC, 1972
- [55] Tabak, Ing, Scharfe
« Operation and performance of amorphous selenium-based photoreceptors, IEEE Transactions on Electron Devices, vol ED20, p. 132 à 139, 1973
- [56] Pearson, Bagley
Material Research Bulletin, vol 6, 1971, p. 1041
- [57] Dessauer, Clark
« Xerography and Related Processes », Londres, éditions Focal Press, 1965
- [58] Lamb
« Electrical conduction mechanisms in thin insulating films », éditions Methuen & co, 1967
- [59] Hesto
« Nature of electronic conduction », dans « Instabilities in silicon devices – silicon passivation and related instabilities, éditions Barbottin et Vapaille, vol 1, 1986
- [60] Lampert
Physical Review, vol 125, 1962, p. 126
- [61] Frenkel
Physical Review, vol 54 n°3, 1938, p. 647 à 648
- [62] Harrel, Frey
Thin Solid Films, vol 352, 1999, p. 195 à 204
- [63] Milnes
« Deep Impurities in Semiconductors », Wiley interscience, New York, 1973, p. 99 à 101
- [64] Seeger
« Semiconductors physics : an introduction », 4, Springer, New York, 1989
- [65] Yeargan, Taylor
Journal of Applied Physics, vol 39, 1968, p. 5600
- [66] Simmons
Physical Review, vol 155, 1967, p. 657
- [67] O'Dwyer
« The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics », Clarendon, London, 1973, p. 136 à 138
- [68] Arkhipov, Kasap,
Journal of Non Crystalline Solids, vol. 266, 2000, p. 959 à 963
- [69] Kasap, Rowland, Baranoskii, Tanioka,
Journal of Applied Physics, vol. 96 n°4, 2004, p. 2037 à 2048
- [70] Wolff,
Physical Review, vol 95 n°6, 1954, p. 1415 à 1420
- [71] Cohen
Journal of Non-Crystalline Solids, vol 2, 1970, p. 432 à 443
- [72] Fratini, Cuichi
Physical Review Letters, vol. 91 n°25, 2003, article 206403, p. 1 à 4
- [73] Nakayama, Kojima, Hayakama, Imai, Kitagawa, Suzuki
Japanese Journal of Applied Physics, vol 39, 2000, p. 6157 à 6161
- [74] Afifi, Abdel-Aziz, Labib, Fadel, El-Metwally
Vacuum, vol 61, 2001, p. 45 à 53
- [75] Shimakawa, Inagaki, Arizumi
Japanese Journal of Applied Physics, vol 12, n°7, 1973
- [76] Boër, Ovshinsky
Journal of Applied Physics, vol 41, n°6, 1970, p. 2675 à 2681
- [77] Adler, Henisch, Mott
Review of Modern Physics, vol 50, n°2, 1978, p. 209 à 221

- [78] Khan, Adler, Senturia
Journal of Applied Physics, vol 60, n° 8, 1986, p. 2875 à 2881
- [79] Evans, Helbers, Ovshinsky
Journal of Non-Crystalline Solids, vol 2, 1970, p. 334 à 346
- [80] Pirovano, Lacaica, Pellizer, Kostylev, Benvenuti, Bez
« Low field amorphous state resistance and threshold voltage drift in chalcogenide materials », IEEE transactions on electron devices, vol 51 n°5, mai 2004, p. 714 à 719
- [81] Edmond, Male, Chester
Journal of Physics E : Scientific Instruments, vol. 1, 1968, p. 373
- [82] Davis, Shaw
Journal of Non Crystalline Solids, vol 2, 1970, p. 406 à 431
- [83] Adler, Shur, Silver, Ovshinsky
Journal of Applied Physics, vol 51 n°6, 1980, p. 3289 à 3309
- [84] Cahill
Review of Scientific Instruments, n°61 (2), 1990, p. 802 à 808
- [85] Cahill
Microscale Thermophysical Engineering, Vol. 1, p. 85-109 (1997)
- [86] Jacquot, « Ingénierie des matériaux et des microgénérateurs thermoélectriques planaires », thèse INPL, 2003
- [87] Jacquot, Lenoir, Dauscher, Stölzer and Meusel
Journal of Applied Physics, vol. 91, 2002, p. 4733 à 3478
- [88] Slack,
Journal of Applied Physics, vol. 35, 1964, p. 3460 à 3466
- [89] Giraud, Cluzel, Sousa, Jacquot, Dauscher, Lenoir, Scherrer, Romer
Journal of Applied Physics, vol 98 n°1, juillet 2005, p. 13520 à 13526
- [90] Kim, Kwun, Lee, Seo and Yoon,
Applied Physic Letters, vol. 76, 2000, p. 3864 à 3866
- [91] Goodson, Flick, Su and Antoniadis, Annealing-temperature dependence of the thermal conductivity of LPCVD silicon-dioxide layers, IEEE Elect. Devices Lett. 14 (1993) 490-492.
- [92] Cahill, Pohl,
Physical Review B, vol 35 n°8, 1987, p. 4067 à 4073
- [93] Lee, Cahill
J. Appl. Phys. 81 (1997) 2590-2595
- [94] Ionescu, Reibold, Mondon
« Current trends in the electrical characterization of low-k dielectrics, IEEE International Semiconductor Conference (CAS99), Roumanie, 1999
- [95] Konstantinov, Shelimova, Avilov, Kretova and Zemskov,
Inorganic Materials vol. 37, 2001, p. 662 à 668
- [96] Gerl
« Phénomènes de transport », Techniques de l'Ingénieur, article A247, p. 14 à 17
- [97] Bhandari, Rowe
« Thermal conduction in semiconductors, éditions John Wiley & sons, 1988, chapitre 4
- [98] Meinders
Journal of Materials Research, vol 16 n°9, 2001, p.2530 à 2543
- [99] Aivazov, Muranevich,
High-Temperature, vol. 7, 1969, p. 830 à 833
- [100] Lal, Meikap, Chattopadhyay, Chatterjee, Ghosh, Baba and Hatada,
Physica B 307 (2001) 150-157
- [101] Martin, Banakh, Santo, Springer, Sanjinés, Takadoum and Lévi,
Applied Surfaces Sciences, vol 185, 2001, p. 121 à 133
- [102] Ovshinsky,
Physical Review Letters, vol. 21, n°20, 1968, p. 1450 à 1453
- [103] Haijto, Snell, Hu, Holmes, Owen, Rose, Gibson
Philosophical Magazine B, vol 69 n°2, 1994, p. 237 à 251
- [104] Argall,
Solid State Electronics, vol 11, 1968, p. 535 à 541
- [105] Gibbons, Beadle
Solid State Electronics, vol 7, 1964, p. 785 à 797
- [106] Ovshinsky, Ovshinsky,
Materials Research Bulletin, vol 5, 1970, p. 681 à 690

- [107] Pinto
Physical Letters, vol 35 A, 1971, p. 155
- [108] Owen, Robertson
« Electronic conduction and switching in chalcogenides glasses », IEEE Transaction on Electron Devices, vol ED20, 1973, p. 681 à 690
- [109] Henisch
Thin solid films, vol 83, 1981, p. 217 à 222
- [110] Ovshinsky
Physical Review Letters, vol 21, 1968, p. 1450
- [111] Murugavel, Asokan
Journal of Materials Research, vol 33, n°10, 1998, p. 2982 à 2987
- [112] Murugavel, Asokan
Physical Review B, vol 58, n°6, 1998, p. 3022 à 3025
- [113] Prakash, Asokan, Ghare
A guideline for designing chalcogenide-based glasses for threshold switching characteristics
IEEE electron device letters, vol 8, n°2, 1997
- [114] Aravinda, Narayanan, Asokan, Kumar
Physical review B, vol 63, 2001, article 092203
- [115] Ovshinsky
Physical Review Letters, vol 21, n°20, 1968, p. 1450 à 1453
- [116] Acharya, Asokan, Panchapagesan
Indian Journal of Pure and Applied Physics, vol 37, 1999, p. 823 à 827
- [117] Ramesh, Asokan, Sangunni, Gopal
Applied Physics A (Science and Processing), vol 69, n°4, 1999, p. 421 à 426
- [118] Prakash, Asokan, Ghare
Journal of Physics D, vol 29, 1996, p. 2004 à 2008
- [119] Kolomeits, Lebedev, Takasami,
Soviet Physics – Semiconductors, vol 3, 1969, p. 267
- [120] Bekhett
European Physical Journal of Applied Physics, vol 16, 2001, p. 187 à 193
- [121] Aly, Ibrahim
Journal of Physics D : Applied Physics, vol 33, 2000, p. 2549 à 2552
- [122] Sedeek, Fadel, Afifi
Journal of Materials Science, vol 33, 1998, p. 4621 à 4626
- [123] Jones, Collins
Physics of Status Solidii (a), vol 53, 1979, p. 339 à 350
- [124] Henisch, Pryor, Vendura
Journal of Non-Crystalline Solids, vol 8-10, 1972, p. 415 à 421
- [125] Sie, Dugan, Moss
Journal of Non-Crystalline Solids, vol 8-10, 1972, p. 877 à 884
- [126] Barnett,
« Current filaments in semiconductors », IBM Journal of Recherche and Development, 1969, p. 522 à 528
- [127] Petersen, Adler
Journal of Applied Physics, vol 47, n°1, 1976, p. 256 à 263
- [128] Cohen, Neale, Paskin
Journal of Non-Crystalline Solids, vol 8-10, 1972, p. 885 à 891
- [129] Henisch, Prior
Solid State Electronics, vol 14, 1971, p. 765
- [130] Thomas, Fray, Bosnell
Philosophical Magazine, vol 26, 1972, p.617
- [131] Eaton
Journal of American Ceramic Society, vol 47, 1964, p. 554
- [132] Pearson
« Characteristics of semiconducting glass switching/memory diodes », IBM Journal of Research and Development, 1969, p. 510 à 514
- [133] Petersen, Adler
Journal of Applied Physics, vol 50, n°7, 1979, p. 5065 à 5072
- [134] Ovshinsky
Physical Review Letters, vol 21, n°20, 1968, p. 1450 à 1453

- [135] Thomas, Fray, Bosnell
Philosophical Magazine, vol. 26, 1972, p. 617
- [136] Iizima, Sugi, Kikuchi
Solid State Communications, vol. 8, 1970, p. 153 à 155
- [137] Buckley, Holmberg,
Physical Review Letters, vol 32, n°5, 1974, p. 1429 à 1432
- [138] Itri, Ielmini, Lacaica, Pirovano, Pellizer, Bez
« Analysis of phase transformation dynamics and estimation of amorphous chalcogenide fraction in phase change memories », 42^{ème} conférence IRPS, Phoenix USA, 2004
- [139] Neale
« amorphous non-volatile memory : the past and the future », Electronic Engineering, avril 2001
- [140] Neale
« Amorphous non volatile memory : the past and the future », Electronic Engineering, vol 73 n°891, 2000, p. 67 à 82
- [141] Gotoh, Sugarawa, Tanaka
Journal of Non-Crystalline Solids 299-302 (2002) 968-972
- [142] Nakayama, Kitagawa, Ohmura, and Suzuki
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.32 (1993) pp.564-569
- [143] Evans, Helbers, and Ovshinsky
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.2, pp. 334-346 (1970)
- [144] Gill, Lowrey, Park
“Future memory”. Optomem, Spring 2002
- [145] Raty, Godlevsky, Gaspard, Bichara, Bionducci, Bellissent, Ceolin, Chelikowsky, Ghosez.
Physical Review B, Vol. 65, 2002
- [146] Ohta
Japanese Journal of Applied Physics, vol. 28, suppl 28-3, 1989, p.123 à 128
- [147] Kalb
Journal of Applied Physics, vol. 93, n°5, 2003, p. 2389 à 2393
- [148] Ovshinsky, Fritzsche
« Amorphous semiconductors for switching, memory, and imaging applications », IEEE Transactions on Electron Devices, vol ED-20, n°2, 1973, p. 91 à 105
- [149] Weidenhof, Friedrich, Ziegler, Wuttig
Journal of Applied Physics, vol 89 n°10, 1999, p. 5879 à 5887
- [150] Pedersen, Kalb, Njoroge, Wamwangi, Wuttig, Spaepen
Applied Physics Letters, vol 79, n°22, 2001, p. 3597 à 3599
- [151] Hafner
Acta Materialia, vol 48, 2000, p. 71 à 92
- [152] Schroder
“semiconductor material and device characterisation”, Wiley 1990
- [153] Lamb, Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films, , éditions Methuen and co, 1967
- [154] Gibbs, “The collected works of Gibbs”, vol 1, Thermodynamic, édition Longman-Gren, New York, 1932, p. 55 à 372
- [155] Fulsher
Journal of American Ceramics Society, vol 8, 1925, p.339
- [156] Thomson, Spaepen
Acta Metallurgica, vol 27, 1979, p. 1855 à 1859
- [157] Kelton, Greer, Thompson
Journal of Chemical Physics, vol 79 n°12, 1983, p. 6261 à 6272
- [158] Quéré
Physique des Matériaux, éditions Ellipses, p. 216

