



**HAL**  
open science

# Développement et élaboration par MOCVD de matériaux à changement de phase à base d'alliages GeTe: applications aux mémoires embarquées pour la microélectronique

Emmanuel Gourvest

► **To cite this version:**

Emmanuel Gourvest. Développement et élaboration par MOCVD de matériaux à changement de phase à base d'alliages GeTe: applications aux mémoires embarquées pour la microélectronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2010. Français. NNT : . tel-00668137

**HAL Id: tel-00668137**

**<https://theses.hal.science/tel-00668137v1>**

Submitted on 9 Feb 2012

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

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

**UNIVERSITE DE GRENOBLE  
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

*N° attribué par la bibliothèque*

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'Université de Grenoble  
délivré par l'Institut polytechnique de Grenoble**

***Spécialité : « Micro et Nano Electronique »***

préparée au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) - UMR 5129

dans le cadre de l'**Ecole Doctorale** « *Electronique, Electrotechnique, Automatisme et Traitement du Signal* »

présentée et soutenue publiquement

par

Emmanuel GOURVEST

le 13 décembre 2010

***Développement et élaboration par MOCVD de matériaux  
à changement de phase à base d'alliages GeTe :  
applications aux mémoires embarquées pour la microélectronique***

***DIRECTEUR DE THESE : M. Christophe VALLEE  
CO-DIRECTEURS DE THESE : Mme Sandrine LHOSTIS, M. Sylvain MAITREJEAN***

**JURY**

M. Xianghua ZHANG	, Président
Mme Claudia WIEMER	, Rapporteur
M. Christophe MULLER	, Rapporteur
M. Christophe VALLEE	, Directeur de thèse
Mme Sandrine LHOSTIS	, Co-encadrant
M. Sylvain MAITREJEAN	, Co-encadrant
M. Gael CLOSE	, Examineur



## **Remerciements**

*Cette thèse s'est déroulée en partenariat avec le Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM), du CNRS et le L2MA, du Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information (LETI) au Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble, dans le cadre d'un contrat CIFRE avec STMicroelectronics Crolles.*

*Mes remerciements s'adressent tout d'abord à M. Christophe Vallée, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble pour avoir dirigé l'ensemble des recherches présentées dans ce document et pour ces précieux conseils tout au long de ces trois années de thèse.*

*Je tiens également à remercier Mme Sandrine Lhostis, Ingénieur à STMicroelectronics Crolles et Sylvain Maitrejean, Ingénieur au CEA-Leti, tous deux co-encadrants de cette thèse, de leur présence et de leur rigueur tant technique que scientifique.*

*Je remercie les membres du jury qui me font l'honneur de juger mon travail : M. Xianghua Zhang, Directeur de Recherche au Laboratoire des Verres et Céramiques à l'Université Rennes 1 d'avoir accepté de présider le jury, Mme Claudia Wiemer, Chercheur au CNR de Milan et M. Christophe Muller, Professeur à l'Université Paul Cézanne de Marseille d'avoir acceptés de rapporter ce travail, et M. Gael Close, Ingénieur à IBM Zurich d'avoir accepté d'être examinateur.*

*Je tiens à remercier M. Olivier Joubert et M. Thierry Billon, Directeurs respectifs du LTM et du L2MA d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la bonne réalisation de ces travaux.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à toutes les personnes de la PCRAM team, sans qui ces travaux n'auraient pas pu être menés à bien : Véronique Sousa (pour ses précieux conseils lors de la relecture), Anne Roule (pour les demandes de plaques en dernière minute), Carine Jahan, Jean-François Nodin (longue vie au programme C), Hélène Feldis, Alain Persico (pour leur suivi quotidien des nombreux lots), Luca Perniola, Andrea Fantini, Giovanni (la mafia italienne des carac' électriques), Giada, Audrey et Jean-Claude (pour leurs nombreux coups de main).*

*Je remercie vivement les différents acteurs du projet AltaCVD (Altatech, Kemstream, Air Liquide) d'avoir permis à l'équipement de fonctionner correctement. Un grand merci à Philippe Michallon pour sa pugnacité et sa présence ainsi qu'à Dominique Jourde, le grand manitou de l'Unaxis pour son travail considérable sur la maintenance de l'équipement.*

*Je souhaite remercier Sylvie Favier et Frédéric Fillon de leur aide précieuse pour les caractérisations XRD ainsi que François Pierre pour la RBS.*

*Je remercie également Françoise Hippert (des discussions concernant la problématique du dopage), Hervé Roussel (des caractérisations XRD) et Jens Kreisel (de son aide et de ses conseils pour la spectroscopie Raman), du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP).*

*Je remercie chaleureusement l'ensemble des personnes du LTM avec qui j'ai travaillé quotidiennement, et en tout premier lieu les gestionnaires, Steph, Sylvaine, Malou et Leila de nous permettre au jour le jour de travailler dans les meilleures conditions possibles. Merci à Bernard Pelissier de ses conseils concernant l'XPS et à Thierry Chevelleau de son aide sur la compréhension des mécanismes de gravure. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai passé de si bons moments lors des pauses café et les prie de m'excuser pour mes nombreux sauts d'humeur...*

*Merci évidemment à ma famille et à mes proches d'avoir cru en moi et de m'avoir soutenu tout au long de mes études.*

*Enfin, je ne peux terminer sans te remercier, Julie, de ton soutien quotidien, de tes encouragements et tous ces moments partagés, qui m'ont permis d'aller jusqu'au bout.*



*"Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas,  
c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles."*

*Sénèque*



# Sommaire

Glossaire.....	5
INTRODUCTION GENERALE.....	7
CHAPITRE 1.....	13
<b><u>Des mémoires non-volatiles émergentes aux dépôts de matériaux à changement de phase</u></b>	
<b>1.1- Les mémoires à semi-conducteurs.....</b>	<b>15</b>
1.1.1- Les mémoires volatiles.....	15
1.1.2- Les mémoires non-volatiles.....	17
<b>1.2- Les mémoires non-volatiles émergentes.....</b>	<b>21</b>
1.2.1- Les mémoires ferroélectriques (FeRAM).....	21
1.2.2- Les mémoires magnétiques (MRAM).....	22
1.2.3- Les mémoires résistives (CBRAM, OxRRAM, PCRAM).....	24
1.2.4- Comparaison : mémoires Flash / mémoires émergentes.....	29
<b>1.3- La technologie des mémoires à changement de phase.....</b>	<b>31</b>
1.3.1- Le matériau actif.....	31
1.3.2- Utilisation du matériau en dispositif intégré.....	36
1.3.3- Domaines d'applications et limites de la technologie.....	41
<b>1.4- Solutions aux problématiques de la technologie PCRAM.....</b>	<b>44</b>
1.4.1- Problème de la rétention d'état à haute température : un choix matériau.....	44
1.4.2- Diminution de la consommation électrique : un défi technologique.....	45
<b>1.5- Conclusion.....</b>	<b>51</b>
CHAPITRE 2.....	57
<b><u>Les méthodes d'élaboration et de caractérisation de films minces de matériaux à changement de phase</u></b>	
<b>2.1- Le dépôt par voie physique.....</b>	<b>59</b>
2.1.1- Introduction.....	59
2.1.2- Principe de la pulvérisation cathodique.....	59
2.1.3- L'effet magnétron.....	60
2.1.4- La pulvérisation réactive.....	61
2.1.5- Le réacteur de dépôt Alliance Concept CT200.....	61
2.1.6- Conditions de dépôt sur le réacteur CT200.....	63
<b>2.2- Le dépôt par voie chimique.....</b>	<b>64</b>
2.2.1- Définition du dépôt chimique en phase vapeur.....	64
2.2.2- Les mécanismes mis en jeu.....	64
2.2.3- Limites de la CVD classique.....	65
2.2.4- La MOCVD à injection pulsée.....	66
2.2.5- Principe du dépôt CVD assisté par plasma.....	67
2.2.6- La chambre de dépôt PE-MOCVD AltaCVD.....	69
<b>2.3- Les outils de caractérisation.....</b>	<b>74</b>
2.3.1- La spectroscopie d'émission optique.....	74
2.3.2- Caractérisations par faisceau d'ions et d'électrons.....	74
2.3.3- La spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	75
2.3.4- La diffraction par rayons X (XRD).....	76
2.3.5- La réflexion par rayons X (XRR).....	76
2.3.6- La spectroscopie Raman.....	77
2.3.7- La réflexion optique et la résistivité électrique en température.....	77
2.3.8- Les tests électriques sur dispositifs intégrés.....	80
<b>2.4- Conclusion.....</b>	<b>85</b>



<b>CHAPITRE 3</b> .....	<b>87</b>
<b><u>Etude des matériaux GeSbTe et GeTe et de leurs potentialités pour les applications embarquées</u></b>	
<b>3.1- La famille ternaire Ge-Sb-Te : les matériaux de référence</b> .....	<b>89</b>
3.1.1- Choix de la composition.....	89
3.1.2- Stabilité chimique en phase amorphe.....	91
3.1.3- Etude structurale de la phase cristalline.....	95
3.1.4- Analyse dynamique de la cristallisation.....	98
3.1.5- Bilan sur la matériau Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> .....	101
<b>3.2- Les composés binaires Ge<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub></b> .....	<b>102</b>
3.2.1- Influence de la composition.....	102
3.2.2- Evolution des propriétés de changement de phase.....	103
3.2.3- Mise en évidence d'une séparation de phase durant la cristallisation.....	104
3.2.4- Bilan.....	109
<b>3.3- Etude du composé défini GeTe</b> .....	<b>110</b>
3.3.1- Stabilité chimique du matériau.....	110
3.3.2- Etude structurale de la phase cristalline.....	115
3.3.3- Analyse dynamique de la cristallisation.....	117
3.3.4- Bilan sur le matériau GeTe.....	119
<b>3.4- Caractérisations électriques des matériaux intégrés</b> .....	<b>120</b>
3.4.1- Caractéristiques I-V en états SET et RESET.....	120
3.4.2- Fonctionnement dynamique de la cellule PCRAM.....	121
3.4.3- Endurance.....	122
<b>3.5- Conclusion</b> .....	<b>124</b>
<b>CHAPITRE 4</b> .....	<b>127</b>
<b><u>Amélioration des propriétés de rétention de GeTe par dopage azote ou carbone</u></b>	
<b>4.1- Influence du dopage sur les propriétés de changement de phase</b> .....	<b>129</b>
4.1.1- Méthodes d'élaboration et mesures des compositions.....	129
4.1.2- Dynamique de cristallisation.....	130
4.1.3- Estimation du temps d'archivage.....	132
4.1.4- Caractérisations électriques en cellules intégrées.....	133
4.1.5- Bilan.....	135
<b>4.2- L'azote comme élément stabilisateur du matériau GeTe</b> .....	<b>136</b>
4.2.1- Modification de l'environnement chimique de GeTe.....	136
4.2.2- Caractérisation de la structure amorphe à l'ordre local.....	140
4.2.3- Etude structurale de la phase cristalline.....	142
4.2.4- Localisation et rôle de l'azote : discussion.....	147
<b>4.3- Formation d'un alliage GeTeC</b> .....	<b>151</b>
4.3.1- Modification de l'environnement chimique de GeTe.....	151
4.3.2- Caractérisation de la structure amorphe à l'ordre local.....	157
4.3.3- Etude structurale de la phase cristalline.....	158
4.3.4- Localisation et rôle du carbone.....	162
<b>4.4- Conclusion sur le dopage azote et carbone de GeTe</b> .....	<b>164</b>
<b>CHAPITRE 5</b> .....	<b>169</b>
<b><u>Elaboration par PE-MOCVD de couches minces amorphes ou cristallines de GeTe</u></b>	
<b>5.1- Développement du procédé de dépôt MOCVD</b> .....	<b>169</b>
5.1.1- Choix du matériau et des précurseurs.....	169
5.1.2- Elaboration des éléments simples.....	170
5.1.3- Elaboration du matériau binaire.....	173
5.1.4- Bilan sur le procédé d'élaboration de GeTe par MOCVD.....	178
<b>5.2- Mise en œuvre de l'assistance plasma</b> .....	<b>180</b>
5.2.1- Définition des conditions plasma.....	180

5.2.2- Elaboration du matériau binaire par PE-MOCVD .....	180
5.2.3- Elaboration en plasma d'hydrogène seul.....	186
5.2.4- Elaboration PE-MOCVD à basse température .....	189
5.2.5- Bilan sur le procédé PE-MOCVD .....	192
<b>5.3- Reproductibilité et nettoyage de la chambre.....</b>	<b>194</b>
5.3.1- Mise en évidence de l'instabilité du procédé .....	194
5.3.2- Développement du procédé de nettoyage plasma .....	195
5.3.3- Reconditionnement de la chambre .....	198
5.3.4- Bilan sur le nettoyage de la chambre par plasma .....	202
<b>5.4- Intégration du procédé dans la fabrication des PCRAM.....</b>	<b>203</b>
5.4.1- Influence de la nature du substrat.....	203
5.4.2- Etude de conformité .....	205
5.4.3- Bilan .....	208
<b>5.5- Conclusion .....</b>	<b>209</b>
5.5.1- Rôle du plasma d'hydrogène.....	209
5.5.2- Synthèse du chapitre.....	210
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>215</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>221</b>
Annexe A : Mécanismes physiques de cristallisation .....	223
Annexe B : La spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	227
Annexe C : La diffraction des rayons X (XRD).....	231
Annexe D : La réflectométrie par rayon X (XRR).....	236
Annexe E : La spectroscopie Raman.....	238



# Glossaire

<b>1T1R</b>	1 Transistor 1 Resistor
<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy
<b>ALD</b>	Atomic Layer Deposition
<b>BEOL</b>	Back End Of Line
<b>BF</b>	Basse Fréquence
<b>CD-RW</b>	Compact Disc - ReWritable
<b>CMP</b>	Chemical Mechanical Polishing
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition
<b>- MOCVD</b>	Metal Organic CVD
<b>- PE-MOCVD</b>	Plasma Enhanced - MOCVD
<b>DVD-RW</b>	Digital Versatil Disc - ReWritable
<b>EDX</b>	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
<b>EELS</b>	Electron Energy Loss Spectroscopy
<b>EXAFS</b>	Extended X-ray Absorption Fine Structure
<b>FEOL</b>	Front End Of Line
<b>FeRAM</b>	Ferroelectric Random Access Memory
<b>GST</b>	Composé ternaire Ge-Sb-Te
<b>HRTEM</b>	High Resolution Transmission Electron Microscopy
<b>IBE</b>	Ion Beam Etching
<b>ITRS</b>	International Technology Roadmap for Semiconductors
<b>JMA</b>	Johnson-Mehl-Avrami (théorie de)
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>MIM</b>	Metal - Insulator - Metal
<b>MOS</b>	Metal Oxide Semiconductor
<b>- CMOS</b>	Complementary MOS
<b>- MOSFET</b>	MOS Field Effect Transistor
<b>MRAM</b>	Magnetic Random Access Memory
<b>- FW-MRAM</b>	Field Writing - MRAM
<b>- STT-MRAM</b>	Spin Transert Torque - MRAM
<b>- TAS-MRAM</b>	Thermally ASSisted - MRAM
<b>MTJ</b>	Magnetic Tunnel Jonction
<b>NRA</b>	Nuclear Reaction Analysis
<b>OES</b>	Optical Emission Spectroscopy
<b>PIXE</b>	Particle Induced X-ray Emission
<b>PVD</b>	Physical Vapor Deposition
<b>PZT</b>	Matériau de composition chimique $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$
<b>RAM</b>	Random Access Memory
<b>- DRAM</b>	Dynamic RAM
<b>- SRAM</b>	Static RAM
<b>RBS</b>	Ruthford BackScattering
<b>RF</b>	Radio Frequency
<b>RIE</b>	Reactive Ion Etching
<b>ROM</b>	Read Only Memory
<b>- PROM</b>	Programmable ROM
<b>- EPROM</b>	Electrically Programmable ROM
<b>- EEPROM</b>	Electrically Earable and Programmable ROM
<b>RRAM</b>	Resistive Random Access Memory
<b>- CBRAM</b>	Conductive Bridge RAM
<b>- PMC</b>	Programmable Metallization Cell
<b>- OxRRAM</b>	Oxide Resistive RAM
<b>- PCRAM</b>	Phase-Change RAM

<b>SILC</b>	Stress Induced Leakage Current
<b>SONOS</b>	Silicon Oxide Nitride Oxide Silicon
<b>TGA</b>	ThermoGravimetric Analysis
<b>TMR</b>	Tunnel MagnetoResistance
<b>TTT</b>	Température - Temps - Transformation
<b>XPS</b>	X-ray Photoelectron Spectroscopy
<b>- PARXPS</b>	Parallel Angle Resolved XPS
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction
<b>XRR</b>	X-Ray Reflectivity

# Introduction générale

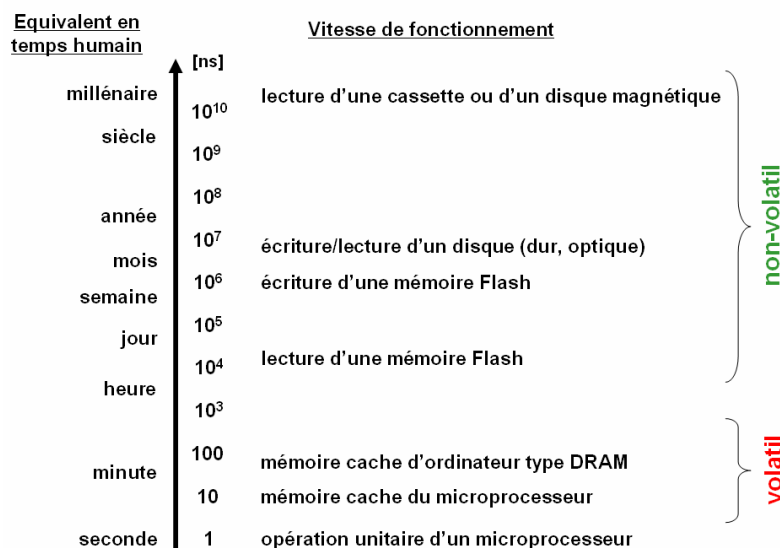
---



Depuis la fabrication du premier circuit intégré en 1970 (récompensée par l'attribution d'un prix Nobel à Kilby en 2001), le marché de la microélectronique, et avec lui celui des mémoires électroniques en général, a connu un essor exceptionnel. Ce dernier représente aujourd'hui plus d'un cinquième du marché global de la microélectronique, soit près de 57 milliards de dollars<sup>1</sup>. Le développement des mémoires est devenu un moteur essentiel de l'industrie des semi-conducteurs.

Parmi toutes les technologies mémoires englobées par la microélectronique, les mémoires non volatiles ont, elles aussi, connu un développement remarquable. De la musique de nos baladeurs MP3 aux photos de nos appareils numériques en passant par les fichiers enregistrés sur clés USB ou les codes d'instruction de l'électronique embarquée dans nos voitures, ces mémoires sont présentes tout autour de nous. Aujourd'hui, le marché des mémoires non volatiles est dominé par la technologie dite « Flash » qui couvre environ 90% de la demande. En 2009, cette technologie représente à elle seule 8% des ventes globales de semi-conducteurs, soit un marché annuel mondial de 15,9 milliards de dollars<sup>2</sup>. Ces dernières années, la demande en mémoires Flash a progressé en moyenne de 17% par an. Le marché devrait continuer de se développer à un rythme similaire au cours des prochaines années, faisant de ce secteur l'un des plus rentables de l'industrie de la microélectronique.

Cependant, il est désormais clairement établi que la technologie Flash telle qu'elle est connue aujourd'hui atteindra ses limites en termes de réduction de taille à l'horizon 2020. Afin d'anticiper ce problème, les plus grands groupes industriels du semi-conducteur comme Intel, IBM, Samsung ou STMicroelectronics se sont lancés depuis quelques années à la recherche d'une mémoire dite « universelle » combinant les qualités des différentes mémoires existantes. Celle-ci associerait la non-volatilité de l'information après coupure de l'alimentation électrique, une faible consommation en énergie, de faibles temps d'accès en écriture/lecture pour un très grand nombre de cycles, une forte densité d'intégration et bien sûr un faible coût de production. Cette quête est d'autant plus difficile qu'il existe une très forte disparité entre les performances des mémoires volatiles et celles des mémoires non-volatiles. Pour illustrer ceci, la **Fig. I.1** donne une représentation des temps de fonctionnement de différentes technologies mémoires en termes de durée d'opération unitaire d'un microprocesseur (défini par l'horloge interne piézoélectrique) et en terme capacité humaine de décision (arbitrairement fixée à une seconde).



**Fig. I.1 :** Fonctionnement des principales technologies mémoire en temps unitaire d'un microprocesseur (une nanoseconde) et en équivalent de temps de décision d'un humain (une seconde). Le fonctionnement d'une mémoire non-volatile Flash s'échelonne de quelques heures à plusieurs semaines alors que les informations stockées dans les mémoires cache d'ordinateur sont disponibles dans la minute.

<sup>1</sup> *Memory Market Report*. Electronics Industry Market Research and Knowledge Network.

<sup>2</sup> *Flash Memory Market Report*. Electronics Industry Market Research and Knowledge Network.



Face à cet enjeu, deux grandes orientations ont été prises pour développer des mémoires innovantes. La première vise à développer de nouveaux concepts de mémoires non-volatiles sur la base de la technologie silicium standard (mémoires à nanocristaux, SONOS, ...). La seconde approche, radicalement opposée, vise à intégrer de nouveaux matériaux fonctionnels dans les composants microélectroniques. Trois types de mémoires émergentes intéressent ainsi fortement les industriels et connaissent par là même un fort développement :

- les FeRAM ou mémoires ferroélectriques dont le principe repose sur la propriété d'un matériau ferroélectrique à stocker des informations sous la forme de deux états de polarisation distincts.
- les MRAM ou mémoires magnétorésistives dont le principe repose sur l'aptitude d'un matériau ferromagnétique à conserver l'information sous la forme de deux états d'aimantation parallèle et antiparallèle.
- les RRAM ou mémoires à transition résistive dont le principe repose sur la capacité d'un matériau à passer de façon réversible d'un état électriquement résistif (comportement isolant) à un état conducteur (comportement métallique). Dans cette catégorie, différentes technologies sont classées en fonction du type de transition résistive mise en œuvre. Ainsi les CBRAM (pour *Conductive Bridge RAM*) fonctionnent sur la formation et la dissolution d'un pont conducteur à l'intérieur d'une solution électrolytique, les OxRRAM (pour *Oxide Resistive RAM*) utilisent la formation d'un filament conducteur au sein d'un isolant et enfin les PCRAM (pour *Phase-Change RAM*) reposent sur la propriété de certains alliages chalcogénures à stocker l'information sous la forme de deux états microstructuraux distincts (amorphe et cristallin).

Les PCRAM ou mémoires à changement de phase sont certainement la technologie la plus mature industriellement puisque elle a profité de l'expérience de l'industrie du disque optique développée dans les années 90. En effet, le principe de fonctionnement est équivalent entre ces deux domaines d'applications. Il est fondé sur la transition réversible et extrêmement rapide d'un état amorphe électriquement résistif (ou optiquement absorbant) en un état polycristallin électriquement conducteur (ou optiquement réfléchissant). Le matériau actif cristallin soumis à un pulse électrique (ou un pulse laser) est chauffé par effet Joule au-delà de sa température de fusion (généralement entre 600°C et 800°C) induisant une liquéfaction locale. L'état amorphe est alors obtenu en figeant le liquide par effet de trempe thermique. L'état initial cristallin est obtenu toujours en chauffant le matériau par effet Joule mais cette fois-ci au-delà de sa température de cristallisation (généralement entre 150°C et 250°C) pendant suffisamment longtemps pour recristalliser le volume amorphe. Les principaux avantages de la technologie PCRAM sont un temps de fonctionnement très rapide (de l'ordre de la centaine de nanosecondes), un contraste électrique important (supérieur à un facteur  $10^2$ ) permettant d'envisager le codage de l'information en multi-bits et une capacité de miniaturisation autorisant le développement au-delà du nœud 22 nm. Il en résulte un fort engouement aussi bien de la part des groupes de recherche universitaires que des équipes de Recherche et Développement industrielles pour cette technologie avec plus de 180 publications pour la seule année 2009 et la présentation de démonstrateurs de plus en plus performants (puces de 1Gb en technologie 45 nm par Numonyx<sup>3</sup> en 2009).

Mais une telle technologie fondée sur des aspects thermiques présentent deux inconvénients majeurs freinant sa percée sur le marché des mémoires non-volatiles :

- L'instabilité thermique de la phase amorphe conduisant à un temps d'archivage de l'information limité. En effet, la phase amorphe n'est pas un état thermodynamiquement stable, contrairement à la phase cristalline et aura tendance à évoluer vers une cristallisation spontanée. Ce problème est d'autant plus critique pour des applications fonctionnant dans un

---

<sup>3</sup> G. Servalli, *Tech. Dig. IEDM* (2009), 5.7.1

environnement à des températures se rapprochant de la température de cristallisation du matériau actif (typiquement 150°C). La réponse à cette problématique se trouve dans le développement de nouveaux matériaux présentant une plus grande stabilité thermique que les matériaux à changement de phase couramment étudiés, tout en conservant des vitesses de transitions équivalentes.

- Une consommation en énergie trop importante, particulièrement lors de l'étape d'amorphisation où le courant doit être suffisamment élevé pour chauffer le matériau au-delà de sa température de fusion. Actuellement, ces courants sont au mieux de l'ordre d'une centaine de microampères dans le cas de cellules fortement miniaturisées qui sont à comparer aux courants inférieurs au nanoampère, suffisant pour le bon fonctionnement des mémoires Flash. Une des solutions réside dans le confinement des cellules PCRAM afin de diminuer le volume de matériau actif à amorphiser et d'augmenter l'efficacité du chauffage par effet Joule. L'utilisation d'une méthode d'élaboration par voie chimique de dépôt conforme est alors nécessaire.

Pour répondre à ces problématiques, le LETI (Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information) du CEA-Grenoble s'est engagé depuis janvier 2008 avec STMicroelectronics dans un programme bilatéral intitulé ePCM (pour *embedded Phase-Change Memory*). L'objectif principal est l'évaluation des potentialités de différents matériaux à changement de phase (alliages binaires, ternaires, dopage,...) et leur environnement pour des applications mémoires non-volatiles embarquées avec le défi de satisfaire à de nouvelles spécifications plus contraignantes qu'actuellement. De plus, depuis décembre 2008, un projet national Minalogic intitulé AltaCVD300 regroupant le LETI, le LTM (Laboratoire des Technologies de la Microélectronique) du CNRS, Altatech (équipementier implanté sur le bassin grenoblois), ALES (Air Liquide Electronic System) et STMicroelectronics a été mis en place. Ce projet a pour vocation le développement en trois ans d'un nouvel équipement de dépôt par PE-MOCVD de matériaux à changement de phase pour applications microélectroniques configuré pour des plaquettes 200 mm puis 300 mm.

C'est dans ce contexte que s'est déroulée cette thèse. Les deux axes de recherche ont premièrement été l'évaluation du composé binaire GeTe comme matériau à changement de phase par rapport au composé ternaire Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> couramment étudié. L'influence sur les propriétés de changement de phase de GeTe par l'incorporation d'éléments dopants comme l'azote ou le carbone, éléments que l'on retrouve dans les précurseurs utilisés pour le dépôt MOCVD, a en outre été étudiée. Dans cette partie, les matériaux ont été élaborés par pulvérisation cathodique, technique permettant d'obtenir facilement un vaste choix de matériaux et de compositions sans contaminants. Dans un deuxième temps, le procédé d'élaboration de GeTe par PE-MOCVD a été développé sur l'équipement AltaCVD afin de réaliser des dépôts conformes.

Ce manuscrit est ainsi divisé en cinq chapitres consacrés aux différentes étapes du travail réalisé. Le premier chapitre présente les mémoires actuelles et leurs limites ainsi que les mémoires émergentes et leur état de développement. Les mémoires PCRAM font l'objet d'une description plus détaillée avec une étude bibliographique sur les différents matériaux employés et les architectures de cellules imaginées pour réduire la consommation en énergie. Le chapitre se termine par un état de l'art sur les techniques d'élaboration employées pour le dépôt de matériaux à changement de phase.

Le second chapitre développe l'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude. Le principe de la pulvérisation cathodique et les caractéristiques du réacteur sont rapidement abordés. Le bâti de dépôt PE-MOCVD AltaCVD ainsi que la plateforme sur lequel il est raccordé font l'objet d'une présentation plus approfondie. Enfin les principales techniques d'analyse utilisées sont brièvement décrites en mettant en évidence les propriétés des matériaux auxquelles elles donnent accès.

Le troisième chapitre est tout d'abord consacré à une étude des propriétés physico-chimiques du matériau Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. Dans ce cadre, les différents paramètres permettant l'évaluation d'un matériau à

changement de phase sont définis. L'analyse des composés binaires GeTe permet ensuite d'identifier la composition idéale et de mettre en avant que le composé GeTe présente de bien meilleures propriétés que  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  à hautes températures. Une comparaison des performances de ces deux matériaux intégrés en cellules tests PCRAM vient confirmer ces conclusions.

Le quatrième chapitre se concentre uniquement sur le matériau GeTe et l'influence des éléments dopants azote et carbone sur les propriétés de changement de phase. Les performances électriques des matériaux intégrés à différents taux de dopage sont à ce titre évaluées. Une étude matériau poussée permet de comprendre l'impact de ces éléments sur la microstructure de GeTe.

Le cinquième et dernier chapitre constitue la partie expérimentale de cette étude. Le développement et l'optimisation du procédé d'élaboration de GeTe par MOCVD avec et sans assistance plasma y est exposé. Les matériaux ainsi déposés sont évalués selon les critères définis dans le troisième chapitre. L'interprétation dans les variations des paramètres mesurés est faite selon les considérations données dans le quatrième chapitre. La reproductibilité des dépôts est améliorée par la mise en œuvre d'une procédure de nettoyage plasma du réacteur développée au cours de ces travaux. Enfin, le chapitre se conclue par une étude de conformité des films déposés. Nous montrons qu'il est possible de réaliser des dépôts GeTe par PE-MOCVD pour des applications PCRAM hautes performances. Les études effectuées sur les matériaux dopés par PVD nous permettent de comprendre leur comportement.

# Chapitre 1

## Etat de l'art : des mémoires non volatiles émergentes aux dépôts de matériaux à changement de phase pour applications embarquées

---

<b>1.1- Les mémoires à semi-conducteurs .....</b>	<b>15</b>
1.1.1- Les mémoires volatiles .....	15
1.1.2- Les mémoires non-volatiles .....	17
<b>1.2- Les mémoires non-volatiles émergentes.....</b>	<b>21</b>
1.2.1- Les mémoires ferroélectriques (FeRAM) .....	21
1.2.2- Les mémoires magnétiques (MRAM) .....	22
1.2.3- Les mémoires résistives (CBRAM, OxRRAM, PCRAM) .....	24
1.2.4- Comparaison : mémoires Flash / mémoires émergentes.....	29
<b>1.3- La technologie des mémoires à changement de phase.....</b>	<b>31</b>
1.3.1- Le matériau actif .....	31
1.3.2- Utilisation du matériau en dispositif intégré.....	36
1.3.3- Domaines d'applications et limites de la technologie.....	41
<b>1.4- Solutions aux problématiques de la technologie PCRAM.....</b>	<b>44</b>
1.4.1- Problème de la rétention d'état à haute température : un choix matériau.....	44
1.4.2- Diminution de la consommation électrique : un défi technologique .....	45
<b>1.5- Conclusion .....</b>	<b>51</b>

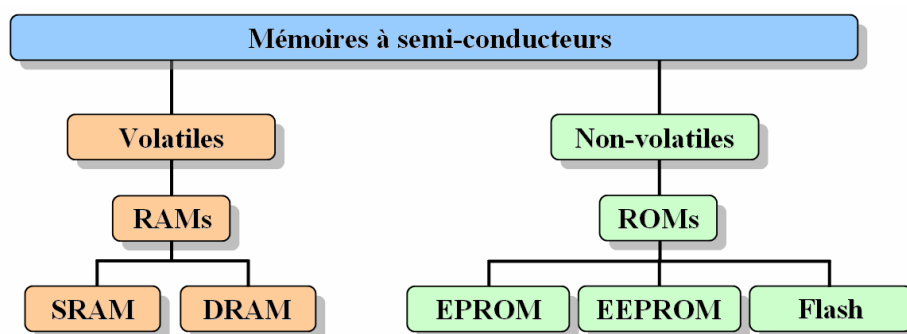


Le premier chapitre de ce manuscrit décrit le contexte général de la thèse à partir d'une étude bibliographique détaillée. Nous commençons par une présentation des principales technologies de mémoires à semi-conducteur actuelles et de leurs limitations. La partie suivante est consacrée à la description de nouvelles mémoires non-volatiles pouvant potentiellement remplacer la technologie Flash. Nous donnons une présentation approfondie de l'une de ces technologies : les PCRAM (pour Phase-Change Random Access Memories). Pour finir, nous voyons dans quelles mesures il est possible de répondre aux problématiques posées par cette technologie.

## 1.1- Les mémoires à semi-conducteurs

Les mémoires à semi-conducteurs représentent la technologie prépondérante actuellement commercialisée par les plus grands groupes industriels. Celles-ci se divisent en deux grandes catégories : les mémoires dites volatiles et les mémoires non-volatiles. Les mémoires volatiles de type capacitives doivent leur nom au fait qu'en l'absence d'alimentation électrique l'information encodée est perdue. Les principaux avantages de ce type de mémoires sont des temps d'accès en lecture et des temps de programmation très rapides (1 à 10 ns). A l'inverse, les mémoires non-volatiles retiennent l'information indépendamment de toute alimentation électrique extérieure. Cependant, la programmation de tels dispositifs est bien plus lente (de la microseconde à la milliseconde).

La **Fig. 1.1** rassemble les différents types de mémoires les plus communément utilisés pour chaque catégorie.



**Fig. 1.1** : Organigramme des différentes classes de mémoires à semi-conducteurs [Bez03].

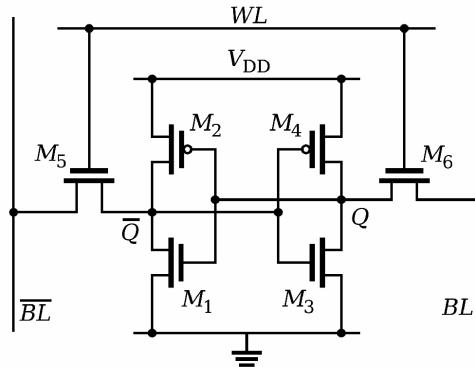
### 1.1.1- Les mémoires volatiles

Les mémoires à accès aléatoire RAM (pour *Random Access Memory*) constituent l'essentiel des mémoires volatiles. Leur dénomination fait référence au fait que l'on accède très rapidement à n'importe quel endroit de la mémoire et dans n'importe quel ordre. Les principales catégories de RAM sont les SRAM (pour *Static RAM*) et les DRAM (pour *Dynamic RAM*).

#### 1.1.1.1- Les cellules SRAM

La SRAM désigne une mémoire qui retient l'information tant que l'alimentation est maintenue (ce qui n'est pas le cas de la DRAM). Le fonctionnement d'une cellule SRAM est fondé sur le principe de « bascule » pour stocker les données. Elle se compose de six transistors (**Fig. 1.2**), les transistors M5 et M6 servent d'interrupteurs et sont passants lorsque ce point mémoire est sélectionné (pour cela la tension de grille doit être supérieure à la tension seuil sur la « *wordline* »). Selon les tensions appliquées sur les « *bitlines* » BL et BL, l'information sera codée en état 0 ou 1. La lecture de la cellule mémoire est réalisée en mesurant la polarité de la tension entre les lignes BL et BL.

Cette mémoire est volatile mais ne nécessite pas de rafraîchissement périodique. C'est en outre le dispositif mémoire le plus rapide présentant un temps d'accès inférieur à la dizaine de nanosecondes, consommant peu d'énergie et montrant une très grande endurance jusqu'à  $10^{18}$  cycles en écriture [Burr10]. En contrepartie, la SRAM présente un coût élevé en raison de sa faible densité d'intégration. En effet, les six transistors occupent un emplacement de plus de  $120 F^2$  par bit (où  $F$  est la taille du plus petit objet lithographié, autrement dit, cette mesure de la taille d'un dispositif est indépendante de la technologie utilisée pour fabriquer le dispositif). Cette configuration limite l'utilisation de la SRAM à des mémoires à basse densité d'intégration mais demandant des performances élevées, dont la principale application est la mémoire cache des ordinateurs pour laquelle elle est parfaitement adaptée.

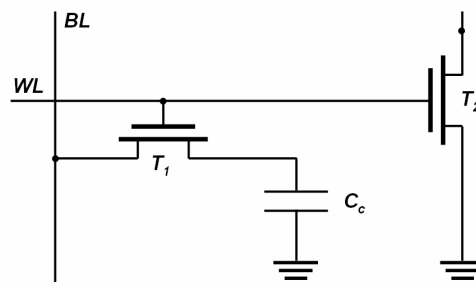


**Fig. 1.2 :** Schéma électronique d'une cellule mémoire SRAM.

#### 1.1.1.2- Les cellules DRAM

La DRAM est utilisée comme extension du domaine d'applications des SRAM en raison de sa plus haute densité d'intégration (environ  $6 F^2$ ) ; son temps d'accès est de la dizaine de nanosecondes. La cellule DRAM est composée d'un transistor et d'une capacité connectés en série (**Fig.1.3**). L'information est stockée selon la charge du condensateur : l'état 1 correspond à la présence de la charge tandis que l'état 0 correspond à son absence. L'activation du transistor  $T_1$  se fait à l'aide de la « wordline » WL, l'écriture se fait en fonction de la tension appliquée à la « bitline » BL. Les condensateurs ne retenant pas les charges plus de quelques millisecondes, la cellule mémoire nécessite un rafraîchissement permanent, d'où le terme de dynamique. La lecture est réalisée à l'aide du transistor  $T_2$  qui va permettre de mesurer la tension aux bornes du condensateur. L'information est alors perdue par la décharge de la capacité et doit donc être au préalable recopiée dans un circuit annexe puis réécrite après lecture. Ce fonctionnement implique une consommation en énergie élevée puisque pour chaque « transfert » de bit, ce sont huit voire seize cellules DRAM qui sont utilisées.

Toutefois, cette technologie développée dans les années 70 est aujourd'hui présente dans la plupart des ordinateurs et a prouvé sa grande fiabilité.



**Fig. 1.3 :** Schéma électronique d'une cellule mémoire DRAM.

## 1.1.2- Les mémoires non-volatiles

Depuis le milieu des années 60, plusieurs solutions ont été proposées pour pallier le problème de la volatilité des mémoires. L'évolution technologique de ces mémoires a abouti à la technologie de référence actuelle : la mémoire Flash.

### 1.1.2.1- De la ROM à l'EEPROM

La mémoire ROM (pour *Read Only Memory*), première mémoire non-volatile développée, est uniquement destinée à être lue. Les données sont écrites de façon définitive au cours de la fabrication ; un tel dispositif peut être lu mais jamais reprogrammé. La principale utilisation est le stockage des jeux d'instruction des micro-processeurs ainsi que la sauvegarde des éléments vitaux nécessaires à l'initialisation d'un ordinateur lors du démarrage.

La mémoire PROM (pour *Programmable ROM*) est apparue dans un deuxième temps. Son principe est identique à celui d'une mémoire ROM à l'exception près que la programmation de la cellule s'effectue par l'utilisateur avec des structures à base de fusibles. Une fois les fusibles détruits par claquage diélectrique, la mémoire devient alors de type ROM et ne peut plus ni être effacée, ni être reprogrammée.

La mémoire EPROM (pour *Electrically Programmable ROM*) représente une évolution notable de la mémoire PROM car il est possible de l'écrire à volonté électriquement (il faut typiquement plusieurs minutes pour écrire une mémoire de quelques kilo-octets). Cependant, l'étape d'effacement est réalisée par un passage sous rayonnement ultra-violet.

La mémoire EEPROM (pour *Electrically Erasable and Programmable ROM*) constitue la dernière évolution des mémoires PROM, elles peuvent aussi bien s'écrire que s'effacer électriquement sans avoir recours à un rayonnement ultra-violet. La mémoire EEPROM présentée par Intel en 1980 [Johnson80] constitue encore aujourd'hui l'un des dispositifs mémoires les répandus dans les systèmes électroniques, en particulier dans l'automobile. La mémoire Flash EEPROM (plus connue sous le nom de mémoire Flash) a été développée à partir de la cellule EEPROM avec la volonté d'en améliorer la densité d'intégration. Ainsi, au lieu d'utiliser deux transistors pour stocker l'information, la mémoire Flash n'utilise qu'un seul transistor à grille flottante appelé transistor d'état. Le terme « Flash » fait référence à l'effacement rapide de la cellule mémoire par rapport à ses prédécesseurs. Cette mémoire connaît un énorme succès commercial grâce notamment à l'effervescence des produits électroniques portables (baladeurs MP3, clés USB, ...).

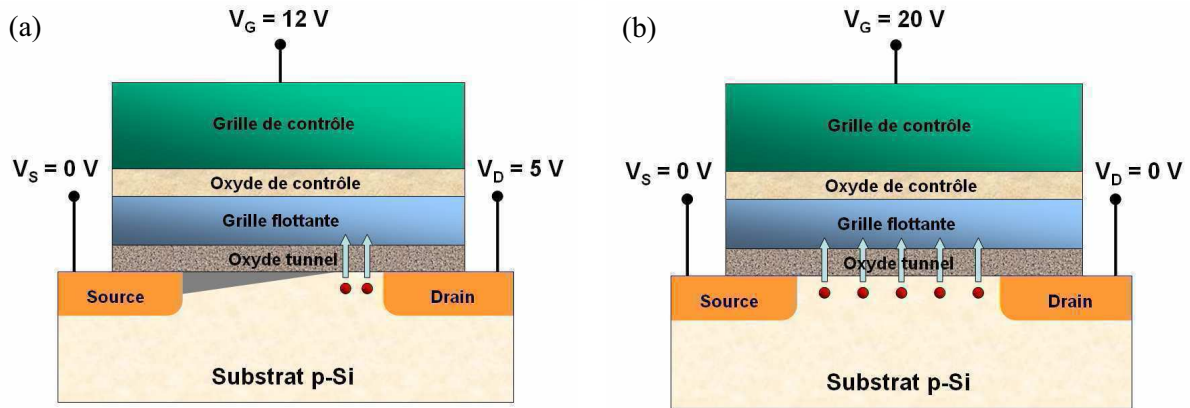
### 1.1.2.2- La technologie des mémoires Flash

L'industrialisation des mémoires Flash a débuté en 1984 par la démonstration d'un prototype par Toshiba [Masuoka84]. La technologie repose sur le concept de grille flottante et de stockage de charge. La cellule Flash, schématisée en **Fig. 1.4**, utilise comme structure de base un transistor MOS (pour *Metal Oxide Semiconductor*) sur lequel a été rajoutée une grille flottante en silicium polycristallin. Le rôle de cette grille, isolée de la grille de contrôle et du substrat par deux diélectriques d'isolation dénommés respectivement oxyde de contrôle et oxyde tunnel, est de stocker les charges électriques. La capture des charges dans la grille flottante à travers l'oxyde tunnel peut se faire selon deux mécanismes [Bez03] :

- L'injection d'électrons chauds (Fig. 1.4(a)). Le canal de conduction est pincé en appliquant des tensions de 12 V à la grille de contrôle et de 5 V au drain. Les électrons acquièrent ainsi une énergie suffisante pour passer du canal de conduction à la grille flottante.
- Le transport par effet tunnel Fowler-Nordheim (Fig. 1.4(b)). En appliquant une forte tension entre la grille de contrôle et le substrat de silicium (typiquement 20 V), les électrons peuvent franchir la barrière de potentiel constituée par l'oxyde tunnel.



L'effacement d'une cellule s'effectue de la même façon mais en polarisant négativement la grille de contrôle. La présence de charges dans la grille flottante a pour effet d'augmenter la valeur de la tension seuil du transistor définie comme étant la tension minimale à appliquer sur la grille pour permettre le passage du courant entre la source et le drain. La lecture de la cellule mémoire se fait alors en appliquant une tension  $V_G$  comprise entre la tension seuil  $V_{th1}$  basse (sans charges) et la tension de seuil  $V_{th2}$  haute (charges piégées dans la grille flottante). Si un courant d'électrons circule, le transistor est passant, donc  $V_G > V_{th} = V_{th1}$ , c'est l'état 1. A contrario, si le courant ne passe pas, le transistor est bloqué, donc  $V_G < V_{th} = V_{th2}$ , c'est l'état 0. La lecture est nettement plus rapide que les étapes d'écriture et d'effacement car elle ne nécessite pas de remplir ou vider la grille flottante avec des électrons.



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

Les cellules d'une mémoire Flash sont organisées en matrice et situées entre deux lignes perpendiculaires appelées « *wordline* » et « *bitline* ». La grille de contrôle des transistors est commune à la « *wordline* » et le drain à la « *bitline* ». Un transistor d'accès permet de sélectionner ces lignes et par conséquent chacun des points mémoires situés à l'intersection de ces lignes.

Deux architectures sont couramment utilisées, les mémoires Flash NOR (fonction logique NON-OU) et les mémoires Flash NAND (fonction logique NON-ET), chacune présentant des caractéristiques différentes (**Tab. 1.1** en fin de section 1.2).

Dans la configuration NOR, les cellules mémoires sont connectées en parallèle. Le drain de chaque cellule étant accessible, l'écriture peut se faire par injection de porteurs chauds. Les cellules sont effacées par le processus de Fowler-Nordheim. Les temps d'écriture et d'effacement d'un bloc de cellules sont longs (respectivement 1  $\mu$ s et 10 ms), mais le temps d'accès est très court (10 ns). La Flash NOR est essentiellement utilisée pour le stockage de codes d'instruction (téléphones portables, assistants personnels, ...).

Dans l'architecture NAND, les cellules sont connectées en série. Dans cette configuration, le drain des cellules n'est pas adressable et les cellules ne peuvent donc être écrites et effacées qu'en mode Fowler-Nordheim. L'accès en lecture à une cellule de la « *bitline* » s'effectue en polarisant la grille des autres cellules de façon à ce que ces dernières soient passantes. Les temps d'accès sont ainsi plus longs que pour les NOR (50 ns), par contre, la connexion en série des cellules permet la programmation par blocs conduisant à des temps de programmation plus rapides. Enfin, l'absence de contacts drain permet une diminution de la taille d'une cellule Flash NAND d'environ 40% par rapport à une cellule Flash NOR. La densité d'intégration des Flash NAND est donc plus élevée ce qui entraîne un coût par bit plus faible que les Flash NOR, elle est donc principalement utilisée pour le stockage de masse des données (clés USB, cartes mémoires des appareils photos, ...).

### 1.1.2.3- Les limites de la miniaturisation des mémoires Flash

L'évolution de la microélectronique est guidée par la miniaturisation de ses composants. Le domaine des mémoires ne fait pas exception. La mémoire Flash est fondée sur le principe d'un transistor MOS et ses limites sont les mêmes que celles des procédés CMOS (pour *Complementary Metal Oxide Semiconductor*) qui sont clairement identifiées dans les rapports annuels de l'ITRS (pour *International Technology Roadmap for Semiconductors*) dont le dernier est paru en 2009 [ITRS09].

La difficulté majeure de la miniaturisation des mémoires Flash réside dans l'amincissement des oxydes d'isolation de la grille flottante. Un bon contrôle du canal ne peut être conservé aux petites dimensions que si l'épaisseur de l'oxyde tunnel diminue en même temps que les dimensions de la cellule mémoire. Intrinsèquement, il existe une épaisseur seuil du diélectrique en-dessous de laquelle les électrons stockés dans la grille flottante peuvent s'échapper spontanément par effet tunnel, réduisant la rétention de la charge globale à long terme. Afin de respecter le critère de rétention de dix ans, l'épaisseur physique de l'oxyde tunnel doit rester supérieure à 6 nm [Lai98]. De plus, afin de conserver des tensions de programmation raisonnables, on ne peut miniaturiser la cellule mémoire sans maintenir un couplage suffisant entre la grille de contrôle et la grille flottante. Une telle contrainte ne peut être satisfaite qu'en diminuant l'épaisseur de l'oxyde de contrôle, ce qui entraîne une augmentation des courants de fuite et par conséquent une perte de la charge stockée dans la grille flottante.

Aux limites générées par la réduction de l'épaisseur des diélectriques s'ajoute également le vieillissement prématuré de l'oxyde tunnel, conséquence des nombreux cycles d'écriture / effacement au cours desquels l'oxyde est soumis à de forts champs électriques (environ 10 MV/cm). Ces derniers créent des défauts dans l'oxyde tunnel et augmentent les courants de fuite par effet de conduction tunnel assisté par piège. Cette dégradation, appelée SILC (pour *Stress Induced Leakage Current*), est d'autant plus significative que l'épaisseur de l'oxyde tunnel est faible.

La miniaturisation conduit également à une augmentation des interférences entre les cellules mémoires par effet de couplage capacitif entre les grilles flottantes de cellules voisines : la charge stockée dans une grille flottante peut modifier la tension seuil du transistor voisin. Une distance suffisante doit donc être maintenue entre chaque cellule mémoire pour ne pas perturber les cellules voisines.

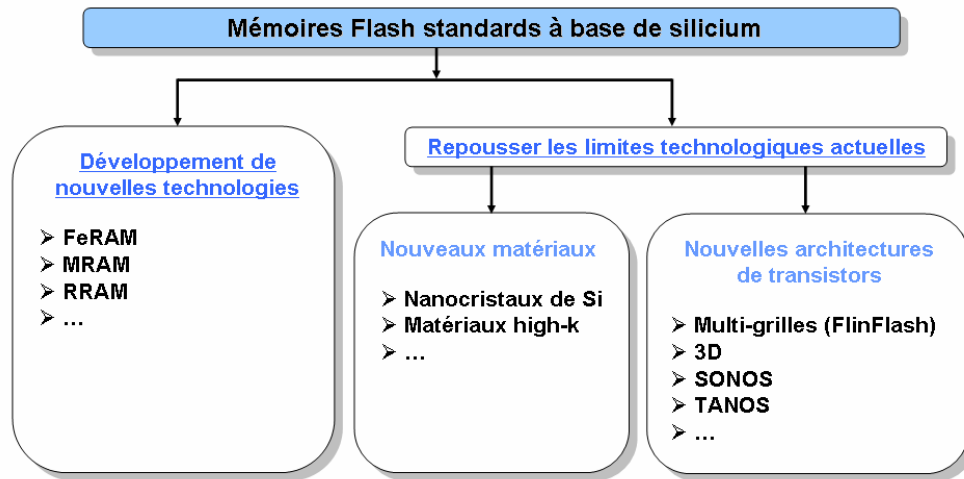
Enfin, outre les limites technologiques, il existe aussi une limite physique intrinsèque à la mémorisation Flash. La réduction des dimensions des dispositifs implique que la quantité d'électrons utilisée pour coder un bit devient de plus en plus faible. Cette réduction qui peut aller jusqu'à une dizaine d'électrons pour les générations déca-nanométriques peut induire des problèmes de fiabilité [Molas06]. Aux dimensions ultimes, les phénomènes de charge / décharge doivent être considérés au niveau d'un électron et suivent alors les lois de la mécanique quantique et des mouvements aléatoires d'électrons isolés.

La poursuite de la miniaturisation des dispositifs mémoires privilégie deux voies d'exploration [Kim07] : le développement extrême des technologies actuelles grâce à de nouveaux matériaux et de nouvelles structures, et le développement de nouvelles technologies comme décrit sur la **Fig. 1.5**.

L'optimisation des technologies actuelles consiste essentiellement à intégrer de nouveaux matériaux aux propriétés plus performantes ou plus adaptées :

- Au niveau de la grille flottante, afin de remplacer le silicium polycristallin par un matériau offrant des sites de stockage discrets. Ceux-ci peuvent être des pièges naturels d'un diélectrique comme le nitrure ou des nanocristaux de silicium. Avec ce principe, la présence d'un défaut dans l'oxyde tunnel n'entraînera que la fuite des électrons piégés du site le plus proche et non de l'ensemble de la grille flottante. L'utilisation de ces sites de piégeage améliore le SILC dans l'oxyde tunnel et permet ainsi de réduire son épaisseur [Tsai01] [Lee03].

- Au niveau de la grille de contrôle, afin de remplacer la couche d'oxyde de contrôle actuellement utilisée (empilement oxyde-nitride-oxyde). Les matériaux à forte permittivité ou matériau « *high-k* » ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ...) peuvent permettre d'obtenir un couplage élevé entre la grille de contrôle et la grille flottante tout en maintenant des courants de fuite faibles.
- Au niveau des espaceurs entre les cellules mémoires, afin de remplacer le nitride généralement employé. L'utilisation de matériaux à très basse permittivité, ou matériaux « *low-k* » ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiOCH}$ , ...) est envisagée.



*Fig. 1.5 : Organisation des activités de recherche pour une solution alternative à la technologie Flash actuelle.*

L'association de ces solutions et les nouvelles architectures en développement (dispositifs multi-grilles FinFlash [Lombardo07] [Hsu08], intégration en 3D [Jung06] [Lai06], ...) permettra probablement de prolonger le développement de la technologie Flash jusqu'au nœud 32 nm voire même jusqu'au nœud 22 nm (prévu à l'horizon 2020). Au-delà de cette limite, le nombre d'électrons disponibles pour coder un bit deviendra critique et la barrière physique intrinsèque sera atteinte. Une autre technologie doit donc dès à présent être envisagée pour succéder à la technologie des mémoires Flash. Idéalement, il conviendrait que cette nouvelle mémoire tende vers la mémoire universelle, c'est-à-dire qu'elle puisse intégrer les avantages des mémoires volatiles (vitesses de fonctionnement, ...) et ceux des mémoires non-volatiles (endurance, densité d'intégration, ...).

Dans ce contexte, les efforts de recherche se concentrent sur de nouveaux concepts de stockage de l'information. Parmi les technologies le plus prometteuses figurent les mémoires FeRAM (pour *Ferroelectric RAM*), MRAM (pour *Magnetic RAM*) et les RRAM (pour *Resistive RAM*) [Burr08].

## 1.2- Les mémoires non-volatiles émergentes

Pour s'affranchir des limitations de la technologie Flash, une des stratégies adoptées par les industriels est de changer de mode de stockage de l'information. Dans ces nouvelles mémoires dites « émergentes », il ne s'agit plus de stocker des charges dans la grille flottante d'un transistor mais d'utiliser les matériaux et leurs propriétés intrinsèques comme des composants à caractéristiques variables. Parmi ces nouvelles technologies, on peut citer les FeRAM qui exploitent la possibilité d'inverser la polarisation électrique rémanente des matériaux ferroélectriques, les MRAM basées sur le changement de résistance d'une couche tunnel insérée entre deux matériaux ferromagnétiques polarisés distinctement et les RRAM dont le principe repose sur la transition résistive d'un matériau induite par impulsion électrique. Cette dernière famille se décline en plusieurs sous-catégories chacune exploitant de façon différente les propriétés résistives des matériaux.

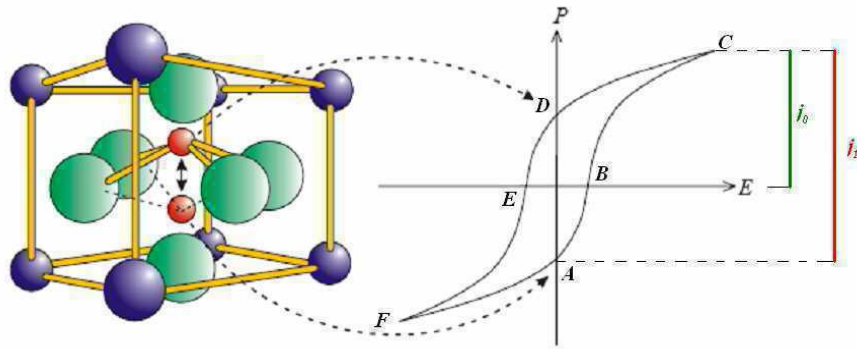
### 1.2.1- Les mémoires ferroélectriques (FeRAM)

Les mémoires FeRAM utilisent la ferroélectricité, c'est-à-dire la faculté de certains matériaux à présenter une polarisation électrique spontanée. L'origine de la ferroélectricité est liée à la structure cristalline des matériaux. Un exemple classique est celui des matériaux pérovskites dans lesquels l'atome situé au centre de la maille possède deux positions thermodynamiquement stables, qui correspondent aux deux polarisations de signes opposés (à titre d'exemple l'atome Zr ou Ti dans le PZT [Jaffe71] (**Fig. 1.6**)). L'application d'un champ électrique permet de déplacer l'atome central d'une position à l'autre et l'effet mémoire est obtenu grâce à la stabilité énergétique équivalente de ces deux positions en dehors de l'application de tout champ électrique.

L'application d'un champ électrique externe sur un matériau ferroélectrique génère un cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  avec  $P$  et  $E$  représentant respectivement la polarisation et le champ électrique. La **Fig. 1.6** représente l'évolution typique de la polarisation d'une structure à matériau ferroélectrique. Les points A et D du cycle d'hystérésis correspondent aux deux états de polarisation à champ électrique nul. Ces deux états de « polarisation rémanente » confèrent à la mémoire son caractère non-volatile. Ainsi, les états logiques 0 et 1 correspondent respectivement aux deux états de polarisation rémanente  $P_{r+}$  et  $P_{r-}$ . D'autre part, les points B et E correspondent aux deux états de polarisation nulle (champs coercitifs  $E_{c+}$  et  $E_{c-}$ ). Enfin les points C et F sont associés aux deux états de polarisation à saturation  $P_{max}$ . Pour écrire l'état logique 0, quel que soit l'état initial du matériau ferroélectrique, il suffit d'appliquer un champ électrique positif fort conduisant à une saturation de la polarisation (point C). Après annulation du champ électrique appliqué, le matériau retourne spontanément dans l'état de polarisation  $P_{r+}$  correspondant au 0 binaire. Selon le même principe, l'application d'un champ électrique négatif fort permet de fixer la polarisation dans l'état rémanent  $P_{r-}$  et ainsi d'écrire l'état 1. La lecture s'effectue grâce à l'application d'un champ électrique fort quel que soit l'état logique :

- Si l'information stockée est un 0, l'application d'un champ positif permet de suivre la courbe  $D \rightarrow C$  du cycle d'hystérésis. Le signe de la polarisation reste inchangé au cours de cette étape, c'est la polarisation de « non-switching »  $P_{nsw}$ . Le faible courant électrique généré par le flux de charges associé à la polarisation de « non-switching » est appelé  $j_0$ .
- Si l'information stockée est un 1, l'application d'un champ supérieur au champ coercitif (correspondant au point B) renverse l'état de polarisation (selon la courbe  $A \rightarrow C$ ). Ce renversement ou « switching » de polarisation  $P_{sw}$  est caractérisé par l'apparition d'une impulsion de courant  $j_1$  tel que  $j_1 > j_0$ .

L'analyse par un comparateur des courants permet alors de distinguer les deux états de polarisation et de lire l'information stockée.



**Fig. 1.6 :** Effet ferroélectrique mis en œuvre dans les cellules mémoires FeRAM. Le déplacement de l'atome central Zr ou Ti dans la maille du matériau PZT (structure pérovskites) induit un cycle d'hystérésis correspondant à la réponse électrique d'un film ferroélectrique à l'application d'une tension externe.

Les cellules mémoires FeRAM sont composées d'un condensateur ferroélectrique adressé par un transistor MOS ; elles présentent donc une architecture similaire aux cellules DRAM. Cette technologie commence à être industriellement mature. En effet un prototype de 4 Mb en technologie 130 nm dessiné par Texas Instrument est déjà commercialisé depuis 2007 par Ramtron [Ramtron07]. Plus récemment, Toshiba a présenté un prototype de 128 Mb également en technologie 130 nm [Shimojo09].

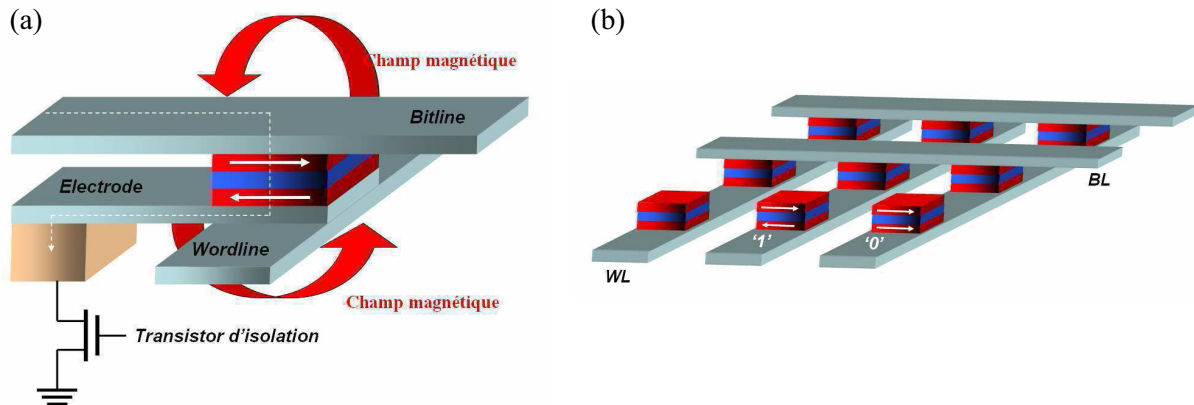
Bien que la FeRAM soit la mémoire émergente la plus avancée technologiquement, elle possède plusieurs limitations fondamentales : (i) la lecture de la donnée est destructive. Après lecture, le condensateur retourne spontanément dans l'état de polarisation  $P_{r+}$  (état logique 0) en suivant la courbe C  $\rightarrow$  D, et ce quelle que soit l'information initialement inscrite. L'information doit donc être réécrite. (ii) La densité d'intégration de ces mémoires reste faible par rapport à la mémoire Flash. (iii) Une miniaturisation plus poussée est rendue difficile par la perte des propriétés ferroélectriques du matériau à des tailles trop petites [Junquera03].

## 1.2.2- Les mémoires magnétiques (MRAM)

Le développement de la mémoire MRAM a débuté de manière intensive dans les années 90 avec un nombre accru de publications à partir de 1995 [Daughton97] [Zhu08]. Le principe physique de la mémorisation repose sur l'orientation du spin électronique dans un matériau ferromagnétique. Cette technologie relève donc de l'électronique des spins (ou spintronic) qui est également à la base de la conception des têtes de lecture des disques durs actuels.

Une cellule élémentaire MRAM est constituée d'une jonction tunnel magnétique MTJ (pour *Magnetic Tunnel Junction*) ; elle a été proposée pour la première fois en 1975 [Jullière75]. Elle est formée de deux couches de matériaux ferromagnétiques séparées par une fine couche d'isolant jouant le rôle de barrière tunnel. Chacune des couches ferromagnétiques possède sa propre orientation magnétique (**Fig. 1.7(a)**), l'orientation magnétique de la couche inférieure est fixée (elle est dite de référence) tandis que celle de la couche supérieure peut être orientée par l'application d'un champ magnétique. D'après le phénomène de magnétorésistance tunnel TMR (pour *Tunnel MagnetoResistance*) intervenant dans une jonction MTJ, la résistance de la couche tunnel varie avec l'orientation du champ magnétique entre les deux couches ferromagnétiques. Si les deux couches ferromagnétiques sont de même orientation magnétique (configuration parallèle  $P$ ), la résistance est faible. A l'inverse, si les orientations magnétiques sont opposées (configuration antiparallèle  $AP$ ), la résistance est élevée. Ces deux états de résistance  $R_{bas}$  et  $R_{haut}$  correspondent respectivement aux niveaux binaires 0 et 1.

Il est ainsi possible d'écrire des 0 et des 1 logiques en modifiant l'orientation magnétique de la couche ferromagnétique supérieure. Dans l'architecture « *crosspoint* », un fort courant électrique circule simultanément dans la « *wordline* » et dans la « *bitline* ». Celui-ci va générer un champ magnétique suffisamment fort pour modifier l'orientation magnétique de la cellule située au croisement des deux lignes (**Fig. 1.7(b)**). La lecture de l'information consiste à mesurer la résistance de la jonction tunnel correspondante. Cependant, cette architecture simple génère des chemins de circuits parasites entre jonctions MTJ voisines. L'ajout d'un transistor en série à chaque cellule mémoire permet de s'affranchir de ce problème (**Fig. 1.7(a)**).



**Fig. 1.7 :** (a) Schéma d'une jonction tunnel utilisée dans les mémoires magnétiques MRAM. Lors de l'étape d'écriture, le transistor est ouvert et la combinaison des deux champs magnétiques orthogonaux, induits par de forts courants, assurent la sélectivité de la cellule mémoire. (b) Architecture type « *crosspoint* » utilisée dans les mémoires MRAM.

Il existe actuellement trois modes de modification de l'orientation magnétique [Chappert07]. L'écriture peut être :

- Assistée par champ magnétique (on parlera de FW-MRAM pour *Field Writing-MRAM*). C'est la technique conventionnelle décrite précédemment, mais qui nécessite de forts courants pour générer les champs magnétiques responsables du changement d'orientation magnétique de la couche libre.
- Assistée thermiquement (on parlera de TAS-MRAM pour *Thermally Assisted-MRAM*). Le principe est d'augmenter localement la température par effet Joule en appliquant un courant à travers la jonction MTJ puis d'appliquer un faible champ magnétique. Le transistor en série avec la jonction MTJ ne sert plus uniquement à la lecture mais aussi à faire circuler le courant d'échauffement [Prejbeanu07].
- Par transfert de spin (on parlera de STT-MRAM pour *Spin Transfert Torque-MRAM*). Cette technologie utilise le passage d'un courant d'électrons de spin polarisé (courant dont les spins des électrons de conduction sont orientés globalement dans la même direction). Il est ainsi possible que ce courant puisse transférer son moment angulaire de spin à une couche magnétique de petites dimensions (couche libre) et la retourne. Pour polariser le courant électrique, il suffit de le faire passer par une épaisse couche magnétique (la couche de référence). Ceci permet de diminuer le courant à appliquer et donc de réduire la consommation. Cette structure très prometteuse connaît actuellement un important développement [Huai08] [Wang08].

En juin 2006, Freescale Semiconductors a annoncé la mise en production d'un prototype de 4 Mb en technologie 180 nm [Tehrani06]. La capacité de cette mémoire a été doublée très récemment avec la

mise sur le marché d'une mémoire MRAM de 16 Mb [Everspin10]. Pour ces produits commercialisés, le principe de base est le changement d'état magnétique assisté par champ magnétique mais la société s'intéresse également de très près aux STT-MRAM [Everspin09]. Les mémoires de type TAS-MRAM sont développées principalement par Crocus, entreprise issue des recherches menées par le laboratoire Spintec affilié au CNRS et au CEA Grenoble.

Toutefois, bien que les FW-RAM soient entrées en phase de production, elles souffrent encore à l'heure actuelle d'inconvénients majeurs : (i) son coût de fabrication est élevé. (ii) Elle reste difficile à miniaturiser (nécessité d'avoir un transistor par cellule). (iii) Elle est gourmande en énergie (courant d'écriture supérieur à 10 mA). (iv) Les deux niveaux de résistance de la jonction tunnel définissant les niveaux logiques ne sont pas suffisamment contrastés (les variations de résistance des MRAM varient pour le moment entre 20% et 70%).

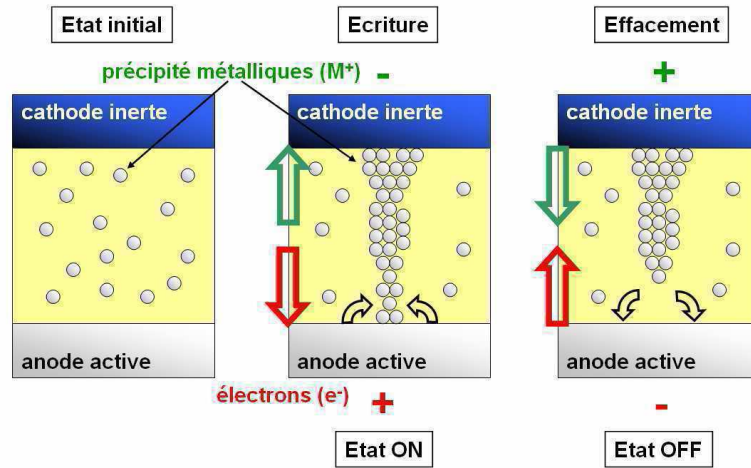
### 1.2.3- Les mémoires résistives (CBRAM, OxRRAM, PCRAM)

Les mémoires résistives reposent sur la propriété de certains matériaux à présenter une transition résistive sous l'action d'une impulsion électrique. Leur résistance passe ainsi d'une valeur élevée associée à un comportement « isolant » à une valeur beaucoup plus faible liée à un comportement « métallique ». Il est alors possible d'exploiter cette variation de résistance comme des 0 et des 1 logiques. L'architecture de ces mémoires repose sur une structure MIM (pour Métal / Isolant / Métal), où M désigne les électrodes et I le matériau actif dans lequel se produit la transition résistive. La cellule mémoire résistive est donc beaucoup plus simple que celle des mémoires Flash et des mémoires émergentes précédemment décrites, mais son fonctionnement nécessite la présence d'un transistor par cellule pour la commande et pour la lecture, on parlera alors d'architecture 1T1R (un transistor pour une résistance). Cette architecture simple limite le nombre d'étapes dans la fabrication et s'avère être un avantage pour une éventuelle industrialisation. De plus, réduire la taille de telles cellules est bien moins contraignant que de réduire la taille d'un transistor à grille flottante. L'obstacle majeur qui empêche la technologie Flash de progresser vers de plus fortes densités d'intégration est ainsi contourné.

Le fonctionnement de ce type de mémoire se décline selon plusieurs mécanismes distincts. Ces mécanismes dépendent complètement du type de matériau utilisé et peuvent être regroupés en trois systèmes principaux [Sawa08] [Waiser09] présentés ci-après :

#### 1.2.3.1- Transitions résistives de type métallisation électrochimique

Le principe repose sur le contrôle électrochimique de quantités de métal à l'échelle nanométrique dans un électrolyte solide. On parlera alors de CBRAM (pour *Conductive Bridge RAM*) ou PMC (pour *Programmable Metallization Cell*). Une cellule mémoire PMC est constituée d'une fine couche d'électrolyte solide présentant une résistance importante, généralement un verre de chalcogénures (GeSe, GeS, GeTe, ...) ou un oxyde ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , ...) dopé avec un élément métallique connu pour sa grande mobilité (Ag dans les chalcogénures ou Cu dans les oxydes). Cet électrolyte est inséré entre deux électrodes métalliques, l'une considérée comme inerte (par exemple le tungstène ou le nickel) et l'autre étant électro-chimiquement active (comme le cuivre ou l'argent). En appliquant une polarisation positive sur l'électrode active, les ions métalliques initialement présents dans l'électrolyte et issus de réactions redox sur l'anode oxydable se déplacent sous l'effet du champ électrique formant ainsi de petits îlots métalliques qui, après un certain temps formeront à leur tour un pont conducteur entre les deux électrodes. Le retour à l'état initial s'effectue en appliquant une polarisation de signe opposé, les ions métalliques sont alors repoussés (les plus proches de l'électrode active iront se recombinaison avec elle), le chemin de conduction entre les électrodes sera alors coupé (**Fig.1.8**). Notons que lors de la phase initiale d'effacement, il y a à la fois un courant électronique à travers le pont métallique et, en parallèle, un courant électrochimique (dit de Faraday) dans l'électrolyte. C'est ce dernier qui amène la dissolution.



**Fig. 1.8 :** Schéma d'une cellule CBRAM. Dans son état initial, les éléments métalliques sont placés aléatoirement dans l'électrolyte solide. Une impulsion électrique polarisée vers la cathode permet une agrégation des précipités métalliques jusqu'à la formation d'un pont conducteur. En inversant la polarisation, on coupe ce pont en réinjectant des éléments métalliques dans l'anode active par réaction redox.

La lecture se fait en appliquant une faible tension aux bornes de la cellule, si celle-ci est en état « ON » (chemin de conduction formé), la résistance sera faible, conduisant à l'état logique 0. A l'inverse, si la cellule est en état « OFF » (pas de filament métallique entre les électrodes), la résistance sera élevée, conduisant à l'état logique 1.

L'effet mémoire par formation électrochimique d'un filament conducteur a pour la première fois été reporté en 1976 à partir d'un électrolyte solide  $As_2S_3$  dopé à l'argent [Hirose76]. Le concept a, par la suite, été breveté par la firme Axon (devenue Infineon en 2006) en 1996 [Kozicki96]. Cette technologie a connu un fort engouement au début des années 2000 avec de nombreuses publications [Mitkova99] [Kozicki03] [Symanczyk09]. Les principaux avantages sont une grande facilité de mise en œuvre avec un fonctionnement démontré sur des cellules millimétriques compatibles avec les procédés standards de fabrication de l'industrie de la microélectronique [Bernard10]. Ce type de mémoire présente également un très fort potentiel de miniaturisation avec la démonstration du fonctionnement d'une cellule de 20 nm de diamètre [Kund05]. En outre, cette technologie possède une capacité d'endurance très importante ( $> 10^{10}$  cycles [Kozicki05]) et ne demande que peu d'énergie puisqu'il est possible de programmer une cellule avec 100 nA tout en conservant un contraste électrique entre les deux états de cinq décades [Kund05].

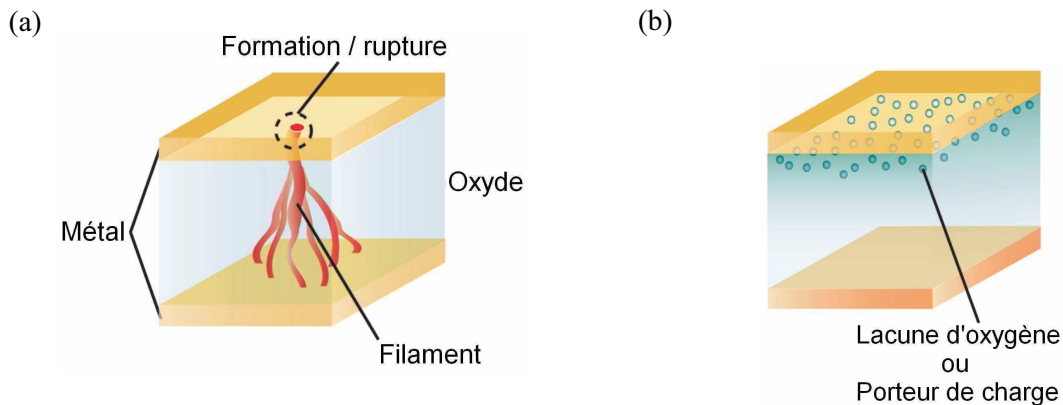
Cependant, il s'avère que le concept n'est quasiment pas mature industriellement. En effet, seul Infineon a annoncé en 2006 la fabrication d'un prototype de 2 Mb en technologie 90 nm présentant des caractéristiques prometteuses avec entre autre des temps de fonctionnement inférieurs à 50 ns, une endurance supérieure à  $10^6$  cycles, ainsi qu'une extrapolation pendant dix ans de la rétention de l'information à  $70^\circ C$  avec un contraste électrique supérieur à  $10^5$  entre les deux états [Honigschmid06]. La firme a récemment fait faillite et aucun autre industriel ne s'intéresse à cette technologie, ce qui a conduit à un développement limité ces dernières années.

### 1.2.3.2- Transitions résistives par modification de la conductivité électronique

Dans ce type de mémoire, la transition résistive est assurée par effet électronique au sein de l'isolant. Le matériau actif est dans tous les cas un oxyde inséré entre deux électrodes inertes. On parlera alors d'OxRRAM (pour *Oxide Resistive RAM*). L'origine de la transition résistive est encore mal comprise, toutefois on retrouve dans la littérature principalement deux scénarios expliquant la formation d'un filament conducteur :



- Le claquage diélectrique local. Le chemin de conduction filamentaire est formé par claquage local du matériau actif pendant l'étape d'écriture (**Fig. 1.9(a)**). Des réactions redox thermiques et/ou d'anodisation près de l'interface entre le métal de l'électrode et l'oxyde sont considérées comme étant les mécanismes responsables de la formation et de la rupture des filaments [Kinoshita06] [KKim07]. Ce phénomène d'électroformage a été observé sur de nombreux oxydes à caractère isolant de bande comme Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> [Waser07]. Le mécanisme proposé est le suivant : les réactions redox créent des lacunes d'oxygène et libèrent des électrons qui vont être captés par les orbitales *d* des métaux de transition, ceux-ci passent donc de l'état *d<sup>0</sup>* (Ti<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>) à l'état *d<sup>1</sup>* (Ti<sup>3+</sup>, Nb<sup>4+</sup>, Ta<sup>4+</sup>). Ce type de dopage, s'il est suffisamment fort, est capable de générer un état métallique en volume [Frederikse64]. Le rôle de l'électroformage consiste à aider la diffusion de ces lacunes d'oxygène pour qu'elles forment un filament percolant [Szot06]. L'étape d'effacement s'effectue en inversant la polarisation des électrodes. En effet, l'électro-migration de l'oxygène en sens inverse permet de rompre les filaments en régénérant localement l'espèce isolante *d<sup>0</sup>*. L'observation directe des filaments conducteurs dans l'oxyde n'a toutefois pas encore été démontrée. Des études en microscopie à transmission électronique haute résolution HRTEM (pour *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) et en spectroscopie de perte d'énergie des électrons EELS (pour *Electron Energy Loss Spectroscopy*) à partir de cellule mémoire à base de NiO suggèrent la formation de canaux conducteurs aux joints de grains [Park07].



**Fig. 1.9 :** Schéma d'une cellule mémoire OxRRAM constituée d'un matériau actif isolant ou semi-conducteur placé entre deux électrodes métalliques. (a) Représentation du mode de conduction filamentaire et (b) du mode de conduction par effet d'interface.

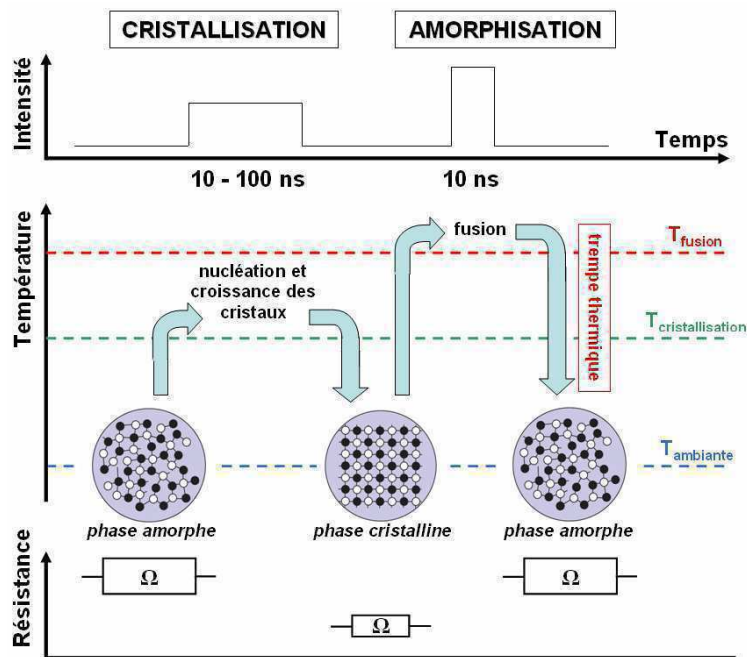
- Les effets d'interfaces entre le métal de l'électrode et l'oxyde (**Fig. 1.9(b)**). A. Baikalov *et al* [Baikalov03] ont ainsi montré que la résistance de contact entre le métal et un oxyde de type pérovskite se modifiait avec l'application d'un champ électrique. De nombreux modèles ont été proposés pour expliquer ce type de mécanisme comme le piégeage de porteurs de charge [Fujii05] [Simmons67] ou la transition de Mott induite par injection de porteurs par l'électrode [Rosenberg04] [Fors05]. La différence entre le comportement filamentaire et les effets d'interface dans la transition résistive peut être comprise en considérant la dépendance de la résistance de la cellule en fonction de la surface de contact avec l'électrode. H. Sim *et al* [Sim05] ont ainsi remarqué qu'une cellule à base de SrTiO<sub>3</sub> dopé Nb présentait une résistance inversement proportionnelle à la surface de contact, alors que la résistance d'une cellule à base de NiO en est quasiment indépendante. Ces résultats indiquent que la transition résistive dans SrTiO<sub>3</sub> dopé Nb a lieu sur l'ensemble de l'interface entre l'électrode et l'oxyde alors que la transition se situe localement dans une cellule NiO à travers la formation d'un filament conducteur.

Les mémoires RRAM fonctionnant sur ce principe sont les plus récentes et donc les moins avancées technologiquement. Des efforts importants restent à faire dans la compréhension des mécanismes mis

en jeu. Néanmoins, plusieurs entreprises comme Sharp, Fujitsu, Sony, Macronyx, ... s'y intéressent de près. La firme Samsung Electronics est l'une des premières entreprises à avoir démontré qu'il était possible d'intégrer des cellules OxRRAM dans une technologie 180 nm [Baek04] [Kim06].

### 1.2.3.3- Transitions résistives induites par effet thermique

Ce type de mémoire repose sur la modification de la résistance du matériau actif après son échauffement par effet Joule. Dans cette catégorie se trouve principalement les mémoires à changement de phase ou PCRAM (pour *Phase-Change RAM*). Le fonctionnement est fondé sur le passage extrêmement rapide et complètement réversible entre une phase amorphe hautement résistive et une phase cristalline faiblement résistive. Plus en détails, la **Fig. 1.10** décrit le fonctionnement global d'une mémoire à changement de phase. L'étape de cristallisation consiste à chauffer le matériau par effet Joule au-delà de sa température de cristallisation pendant suffisamment longtemps pour obtenir la phase cristalline. Dans l'étape d'amorphisation, le matériau est chauffé au-delà de sa température de fusion, liquéfié, puis figé dans sa phase amorphe par trempe thermique. Le choix judicieux des matériaux, essentiellement de la familles des chalogénures, permet l'obtention de temps d'écriture et d'effacement inférieurs à la centaine de nanosecondes. Les propriétés des matériaux à changement de phase seront détaillées dans la section suivante.



**Fig. 1.10 :** Fonctionnement d'une mémoire à changement de phase. L'étape de cristallisation consiste à appliquer une impulsion électrique pour chauffer le matériau actif au-delà de sa température de cristallisation. Si l'impulsion est suffisamment longue, la matériau se cristallise et présente un comportement conducteur. L'étape d'amorphisation consiste à appliquer une impulsion très intense pour chauffer le matériau actif au-delà de sa température de fusion. La phase amorphe hautement résistive est alors figée par effet de trempe thermique

Si la découverte de l'effet mémoire par changement de phase date de 1968 [Ovshinsky68], il apparaît maintenant que les mémoires PCRAM sont l'une des technologies les plus prometteuses pour la prochaine génération de mémoires non-volatiles. En effet, les avantages sont nombreux : vitesse de fonctionnement inférieure à la centaine de nanosecondes, endurance supérieure à  $10^8$  cycles et rétention de l'information de 10 ans supérieure à  $80^\circ\text{C}$  [Lai03] [Pirovano03] [Rajendran10], mais par-dessus tout, il a été démontré que l'on pouvait miniaturiser une cellule PCRAM sans en altérer les performances à des dimensions inférieures au nœud 22 nm [Chen06] [Im08] [Raoux08] [Kim10]. Il en

résulte une très forte synergie entre les groupes de recherche universitaires et l'industrie du semiconducteur avec une augmentation exponentielle du nombre d'articles publiés (plus de deux cents pour la seule année 2008 contre une quarantaine en 2001) et de brevets déposés (plus de trois cents brevets américains déposés entre 2001 et 2008 [Hudgens08]).

En outre, l'intérêt que portent les industriels se vérifie régulièrement par la présentation de prototypes de plus en plus performants. Les avancées les plus marquantes ont été réalisées :

- En 2001 par Intel / Ovonyx avec la présentation d'un démonstrateur de 4 Mbits en technologie 180 nm [Lai01] [Gill02] dont les performances sont les suivantes :
  - taille de cellule :  $5\text{-}8\text{ F}^2$
  - vitesse de fonctionnement : 50 ns
  - endurance  $> 10^{12}$  cycles
  - tension de fonctionnement  $< 0,8\text{ V}$
- En 2005 par STMicroelectronics avec la présentation d'un démonstrateur de 4 Mbits en technologie 180 nm [Bedeshi05] :
  - taille de la cellule :  $40\text{ F}^2$
  - vitesse de fonctionnement : 150 ns
  - endurance  $> 10^7$  cycles
  - courant d'amorphisation ( $I_{\text{RESET}}$ ) :  $600\text{ }\mu\text{A}$
  - sélecteur MOSFET

L'intérêt principal d'utiliser des sélecteurs MOSFET est de diminuer le nombre de masques de photolithographie par rapport à la fabrication de transistors à jonction bipolaire, d'où un coût plus faible.

- En 2007 par Samsung Electronics avec la présentation d'un démonstrateur de 512 Mbits en technologie 90 nm [Lee08] :
  - taille de la cellule :  $5,8\text{ F}^2$
  - vitesse de fonctionnement :  $4,64\text{ Mbits / s}$  (débit en écriture)
  - endurance  $> 10^5$  cycles
  - estimation de la durée d'archivage de 10 ans à  $85\text{ }^\circ\text{C}$
  - sélecteur diode

L'utilisation de sélecteurs de type diode permet d'une part de minimiser les effets parasites entre les transistors à jonction bipolaire voisins et d'autre part de pouvoir réduire les dimensions par rapport au sélecteur transistor.

- En 2008 par STMicroelectronics avec la présentation d'un démonstrateur de 128 Mbits en technologie 90 nm [Bedeshi08] :
  - taille de la cellule :  $12\text{ F}^2$
  - vitesse de fonctionnement :  $1\text{ Mbit / s}$  (débit en écriture)
  - endurance  $> 10^5$  cycles
  - $I_{\text{RESET}}$  :  $300\text{ }\mu\text{A}$
  - estimation de la durée d'archivage de 10 ans à  $85\text{ }^\circ\text{C}$
  - possibilité de stockage en multi-niveaux

La capacité du démonstrateur est doublée en codant deux bits par cellule à l'aide d'un algorithme approprié.

- En 2009 par Numonyx avec la présentation d'un démonstrateur de 1 Gbits en technologie 45 nm [Servalli09] :
  - taille de la cellule :  $5,5\text{ F}^2$
  - vitesse de fonctionnement :  $10\text{ Mbits / s}$  (débit en écriture)
  - endurance  $> 10^8$  cycles
  - $I_{\text{RESET}}$  :  $200\text{ }\mu\text{A}$
  - estimation de la durée d'archivage de 10 ans à  $85\text{ }^\circ\text{C}$

Fin 2008, Numonyx a annoncé la mise en production d'une puce PCRAM de 128 Mbits dénommée « Alverstone » et la commercialisation limitée à certains clients dans le secteur des applications embarquées sur cartes [Rajendran10]. De même en septembre 2009, Samsung Electronics a annoncé la mise en production de sa puce 512 Mbits destinée entre autre au marché du téléphone portable [Rajendran10].

Cette technologie constitue donc clairement un des candidats les plus prometteurs pour remplacer la technologie Flash. En plus de réunir les qualités essentielles des mémoires de demain (endurance, lecture et écriture rapide, faible consommation électrique, ...), il a été montré une très grande capacité de miniaturisation.

### 1.2.4- Comparaison : mémoires Flash / mémoires émergentes

Le **Tab. 1.1** réunit les caractéristiques principales des technologies mémoires actuelles et émergentes. La majeure partie des données sont tirées du rapport 2009 de l'ITRS : *Emerging Research Devices* [ITRS09]. Concernant les mémoires émergentes, quelques rubriques ont été complétées par les caractéristiques des démonstrateurs évoqués précédemment.

	Technologies actuelles			Mémoires émergentes				
	DRAM	Flash NOR	Flash NAND	FeRAM	MRAM	CBRAM	OxRRAM	PCRAM <sup>1</sup>
<b>CMOS<sup>2</sup></b>	40 nm	34 nm	25 nm	130 nm	180 nm	90 nm	180 nm	90 nm
<b>Taille de cellule</b>	6 F <sup>2</sup>	10 F <sup>2</sup>	5 F <sup>2</sup>	15 F <sup>2</sup>	25 F <sup>2</sup>	8 F <sup>2</sup>	ND	5,8 F <sup>2</sup> / 12 F <sup>2</sup>
<b>Capacité de stockage</b>	4 Gb	32 Gb	64 Gb	128 Mb	16 Mb	2 Mb	ND	512 Mb
<b>Temps de lecture</b>	< 10 ns	10 ns	50 ns	45 ns	20 ns	< 50 ns	ND	60 ns
<b>Tension de lecture</b>	1,8 V	2 V	2 V	0,9 V - 3,3 V	1,5 V	0,15 V	0,4 V	< 3 V
<b>Temps d'écriture / effacement</b>	< 10 ns	1 µs - 10 ms	1 ms - 0,1 ms	< 90 ns	< 40 ns	< 50 ns	10 ns - 5 µs	120 ns - 50 ns
<b>Tension d'écriture / effacement</b>	2,5 V	12 V	15 V	0,9 V - 3,3 V	1,5 V	+0,6 V - -0,2 V	0,5 V - 1 V	3 V
<b>Courant d'écriture / effacement</b>	ND	< 1 nA	< 1 pA	3 µA	> 100 µA	5 µA	0,2 mA	> 300 µA
<b>Endurance</b>	> 10 <sup>16</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>13</sup>	> 10 <sup>7</sup>	> 10 <sup>6</sup>	> 10 <sup>6</sup>	> 10 <sup>9</sup>

<sup>1</sup> Les données sont tirées des démonstrateurs réalisés en technologie 90 nm par Samsung et STMicroelectronics. Les caractéristiques du démonstrateur 1 Gb en 45 nm réalisé par Numonyx sont trop incomplètes pour pouvoir être correctement comparées avec les autres technologies mémoires.

<sup>2</sup> Relatif à la technologie de lithographie utilisée dans la fabrication du démonstrateur considéré.

	Technologies actuelles			Mémoires émergentes				
	DRAM	Flash NOR	Flash NAND	FeRAM	MRAM	CBRAM	OxRRAM	PCRAM <sup>1</sup>
Rétention	64 ms @ 125°C	10 ans @ 90°C	10 ans @ 90°C	10 ans @ 85°C	10 ans @ 150°C	10 ans @ 70°C	10 ans @ 150°C	10 ans @ 85°C
Capacité multi-bits	Non	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Oui	Oui
Limite d'intégration	Capacité	Effet tunnel	Effet tunnel	Capacité	Densité courant	Lithographie	Lithographie	Lithographie
Coût relatif / bit	Moyen	Moyen	Faible	Elevé	Elevé	Moyen	Moyen	Moyen
Maturité	Production	Production	Production	Production	Production	Moyenne	Faible	Elevée

**Tab. 1.1** : Tableau récapitulatif des caractéristiques et performances des principales mémoires actuelles et émergentes. L'abréviation ND signifie que les données sont non disponibles.

Concernant les technologies actuelles, les mémoires DRAM présentent de très bonnes performances avec un temps de fonctionnement très rapide, une consommation électrique moyenne et une endurance très élevée. Cependant son aspect volatile en limite ses applications. Les mémoires Flash, quant à elles, présentent l'avantage d'être non-volatiles. Cependant elles montrent des performances globalement plus faibles, avec des temps de fonctionnement beaucoup plus longs allant jusqu'à la milliseconde, des tensions de programmation élevées et une tenue limitée en cyclage.

Les mémoires émergentes sont toutes considérées comme non-volatiles. En outre, elles présentent globalement des performances supérieures à celles des mémoires Flash avec des temps de fonctionnement de l'ordre de la centaine, voire de la dizaine de nanosecondes, des tensions de programmation inférieures à 5 V et des durées très importantes. Il en résulte que toutes ces nouvelles technologies ont les potentialités pour remplacer les mémoires actuelles et pour devenir des mémoires « universelles » combinant à la fois la non-volatilité des mémoires Flash et les performances des mémoires DRAM. Cependant, chacune de ces technologies émergentes présente encore des inconvénients majeurs. Ainsi, les cellules FeRAM et MRAM restent encombrantes avec des dimensions de l'ordre de 20 F<sup>2</sup>. Les technologies CBRAM et OxRRAM souffrent d'un manque de développement et d'une compréhension incomplète des phénomènes mis en jeu. Enfin, le fonctionnement des cellules MRAM et PCRAM requière une consommation énergétique trop élevée avec notamment des courants d'écriture et d'effacement supérieurs à la centaine de microampères.

## 1.3- La technologie des mémoires à changement de phase

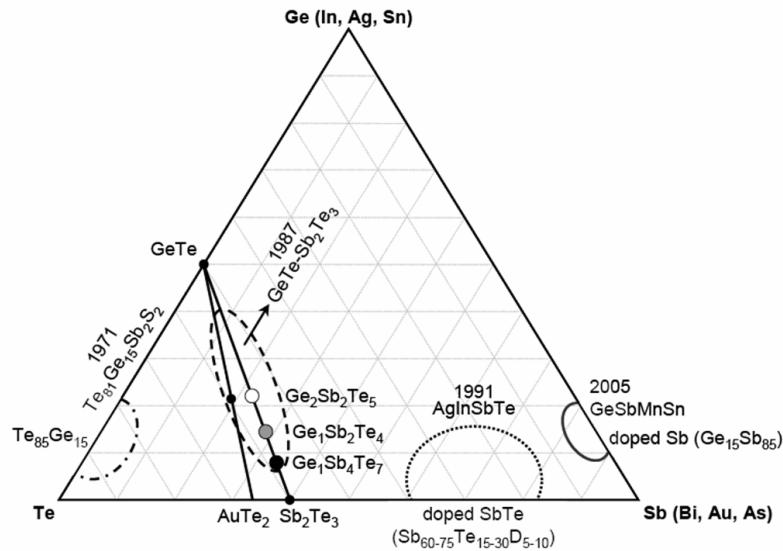
Comme présenté dans la section précédente, les mémoires à changement de phase PCRAM sont considérées comme l'une des technologies les plus prometteuses pour les futures générations de mémoires non-volatiles, aussi bien par les groupes de recherche universitaires que par les plus grandes firmes de l'industrie du semiconducteur. Cette technologie fondée sur la découverte de l'effet mémoire à changement de phase en 1968 a connu de très rapides progrès depuis son application aux mémoires électroniques à la démonstration de puces hautement miniaturisées et présentant de très bonnes performances.

### 1.3.1- Le matériau actif

Comme il l'a déjà été mentionné, le fonctionnement des mémoires à changement de phase repose sur la différence de propriétés électriques entre la phase amorphe et la phase cristalline du matériau actif. Le principe est très proche des disques de stockage de données réinscriptibles qui eux utilisent la différence de propriétés optiques et des impulsions laser comme moyen de cristallisation ou d'amorphisation. Dans les deux cas, il est donc évident que le choix du matériau est un point crucial dans le développement de ce type de mémoires. Tous les matériaux présentent la faculté de passer de la phase amorphe à la phase cristalline de façon réversible par effet de chauffage et de trempe thermique. Cependant très peu d'entre eux possèdent une différence prononcée de propriétés entre les deux phases. La plupart de ces matériaux à changement de phase si particuliers appartiennent à la famille des chalcogènes, c'est-à-dire présentant au moins un élément de la colonne VI du tableau périodique des éléments. L'exception la plus notable concerne l'alliage binaire GeSb qui ne fait pas partie de cette classe de matériaux mais qui reste un matériau à changement de phase très prometteur [Chen06].

#### 1.3.1.1- Les différents alliages

Historiquement, les premiers matériaux étudiés possèdent une grande facilité à se transformer en verre, comme les alliages à base de Te, et plus particulièrement le composé eutectique binaire  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$  dopé avec des éléments comme Sb, S et P [Ovshinsky68]. Toutefois, malgré le fait que ces matériaux présentent une transition électrique exploitable pour le stockage de données, la vitesse de cristallisation est de l'ordre de la microseconde, en partie dû à une démixtion de phases lors de la cristallisation. Dans les années 80 et 90, l'industrie du disque optique a considérablement développé cette technologie. Les premiers matériaux montrant une cristallisation rapide et un bon contraste optique furent GeTe [Chen86] et  $\text{Ge}_{11}\text{Te}_{60}\text{Sn}_4\text{Au}_{25}$  [Yamada86] [Ohno89]. Il en découle en 1991 la découverte des alliages de la ligne pseudo-binaire GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> par N. Yamada *et al* [Yamada91]. Aujourd'hui, le composé  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST) et ses dérivés GeSbTeN [Kojima98], GeSnSbTe [Kojima01], GeBiSbTe [Yusu05] sont les matériaux les plus fréquemment étudiés ; certains d'entre eux sont d'ailleurs utilisés dans des produits commercialisés très récemment comme les disques de troisième génération à haute capacité « Blu-Ray » [Yamada09]. Une seconde famille de matériaux, les alliages Sb<sub>2</sub>Te a été découverte un peu plus tard, dans laquelle les dopants Ag, In et Ge ont souvent été ajoutés [Kato02]. Une composition proche de  $\text{Ag}_5\text{In}_5\text{Sb}_{60}\text{Te}_{30}$  (AIST) est ainsi couramment utilisée dans les médias de stockage optique réinscriptibles comme les DVD-RW [Iwasaki93]. Aujourd'hui, la plupart de ces matériaux ont été repris dans le développement des mémoires à changement de phase électroniques. Ces alliages, binaires, ternaires ou quaternaires sont répertoriés dans le diagramme ternaire présenté en **Fig 1.11** [Wuttig07].



**Fig. 1.11 :** Diagramme de phase ternaire des différents alliages à changement de phase ainsi que leur année de découverte [Wuttig07].

### 1.3.1.2- Les paramètres caractéristiques de la transformation de phase

L'un des points clés des matériaux à changement de phase est d'une part la stabilité de la phase amorphe aux températures de fonctionnement des applications visées afin de garantir un temps d'archivage des données long, et d'autre part son instabilité à la température de cristallisation afin d'obtenir une vitesse de cristallisation la plus grande possible. Ces deux propriétés paradoxales doivent être optimisées pour obtenir un dispositif mémoire performant. Pour cela, il est nécessaire de comprendre les mécanismes de transformation entre les phases amorphes et cristallines.

De façon globale, la cinétique de transformation peut être suivie par une approche de type Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [Avrami39] [Avrami40] [Avrami41] [Johnson39] mettant en avant deux grandeurs caractéristiques du matériau considéré : la température de cristallisation  $T_c$  et l'énergie d'activation de cristallisation  $E_a$ . Par définition,  $T_c$  est la température à laquelle le matériau cristallise en une seconde lors d'une rampe de montée en température donnée.  $E_a$  représente la barrière d'énergie séparant le passage de la phase amorphe vers la phase cristalline. Une valeur élevée de  $E_a$  conduira à une transformation rapide à haute température. Plus ces valeurs seront élevées, plus la phase amorphe sera thermiquement stable.

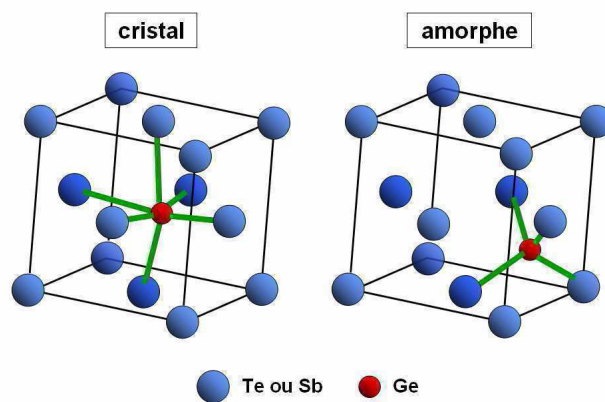
Notons toutefois que derrière l'approche JMA, se cache un mécanisme complexe de transformation qui met en jeu des processus dont l'activation thermique peut être différente. Le phénomène de cristallisation sous-entend principalement deux processus : la nucléation et la croissance des grains cristallins. Les processus physiques relatifs à la nucléation et à la croissance des grains sont exposés en **Annexe A**. Ces deux mécanismes ont été observés préférentiellement sur différents matériaux à changement de phase. Une expérience basée sur la cristallisation par impulsion laser d'une phase amorphe entourée d'une phase cristalline a ainsi mis en valeur, pour  $\text{AgInSb}_2\text{Te}$  et  $\text{Ge}_{12}\text{Sb}_{88}$ , que le temps de cristallisation d'une marque amorphe augmente lorsque le diamètre de la marque augmente. La cristallisation du volume amorphe se fait alors par croissance de la phase cristalline depuis les bords de la marque amorphe (**Fig. 1.12(a)**). A contrario, pour des matériaux comme  $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ ,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  ou  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , le temps de cristallisation est observé comme étant indépendant de la taille de la tache amorphe. La cristallisation se fait donc préférentiellement par nucléation puis par croissance des grains à partir de l'intérieur de la marque amorphe (**Fig. 1.12(b)**). L'origine de cette différence n'est pas encore clairement comprise, toutefois, il est couramment admis de classer les matériaux à changement de phase selon que leur cristallisation est dominée par croissance ou par

nucléation lors d'un recuit à haute température (impulsion laser ou de courant) [Coombs95]. Cette considération est cruciale dans le choix du matériau puisqu'elle peut conditionner la vitesse de fonctionnement d'un dispositif en fonction de sa taille.



**Fig. 1.12 :** Schéma d'un volume de matériau à changement de phase en état amorphe au milieu d'une phase cristalline montrant les deux mécanismes fondamentaux de la cristallisation :  
 (a) croissance de la phase cristalline à partir des bords de la tache amorphe.  
 (b) Nucléation puis croissance à l'intérieur de la tache amorphe.

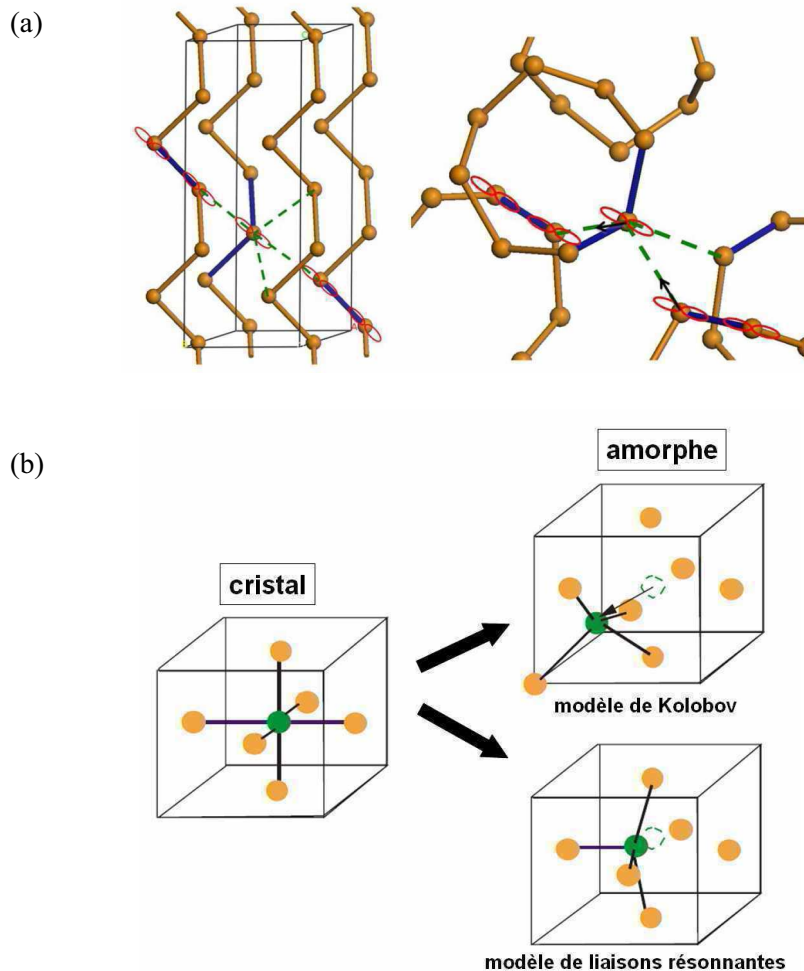
Un second paramètre-clé dans le choix d'un matériau à changement de phase est sa différence de propriétés électriques et optiques entre sa phase amorphe et sa phase cristalline. Comme nous l'avons dit précédemment, seul un nombre très limité de matériaux présentant une transition de phase réversible montre une telle différence de propriétés. L'origine de ce contraste est encore largement débattue. Le concept de contraste à l'ordre local (changement du nombre de coordination) entre la phase amorphe et la phase cristalline est connu depuis longtemps [Bahl69]. Les études initiales sur les fonctions de distribution radiale de GeTe en phase amorphe ont ainsi révélé un changement du nombre de coordination de quatre (structure tétraédrique) à six (structure octaédrique) lors de la transition amorphe vers cristal [Dove70]. En 2004, A. V. Kolobov *et al* proposent un modèle de type « umbrella-flip » (la transposition en français donnerait « retournement de parapluie ») pour expliquer la transition réversible de la phase cristalline à la phase amorphe dans  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et dans un cas plus général, dans les matériaux à changement de phase [Kolobov04]. Ce modèle, schématisé en Fig. 1.13, décrit le passage d'un atome de Ge initialement au centre d'une maille de type cubique face centrée lié à six voisins (typique de la phase cristalline) vers un site tétraédrique lié à quatre voisins (typique de la phase amorphe). La transformation est facilement réversible puisque, d'une part l'amorphe présente une structure définie à l'ordre locale, et d'autre part, la structure globale de l'amorphe et du cristal est la même, en particulier les liaisons covalentes entre atomes de Te sont préservées. La rupture de liaisons faibles dans la maille se fait principalement par excitation électronique.



**Fig. 1.13 :** *Modèle de Kolobov*[Kolobov04]. Structure locale de GST autour d'un atome de Ge dans son état cristallin (gauche) et dans son état amorphe (droite). Les liaisons fortes covalentes sont représentées en traits noirs alors que les liaisons faibles sont en traits verts. A noter que les liaisons covalentes sont préservées d'une structure à l'autre.



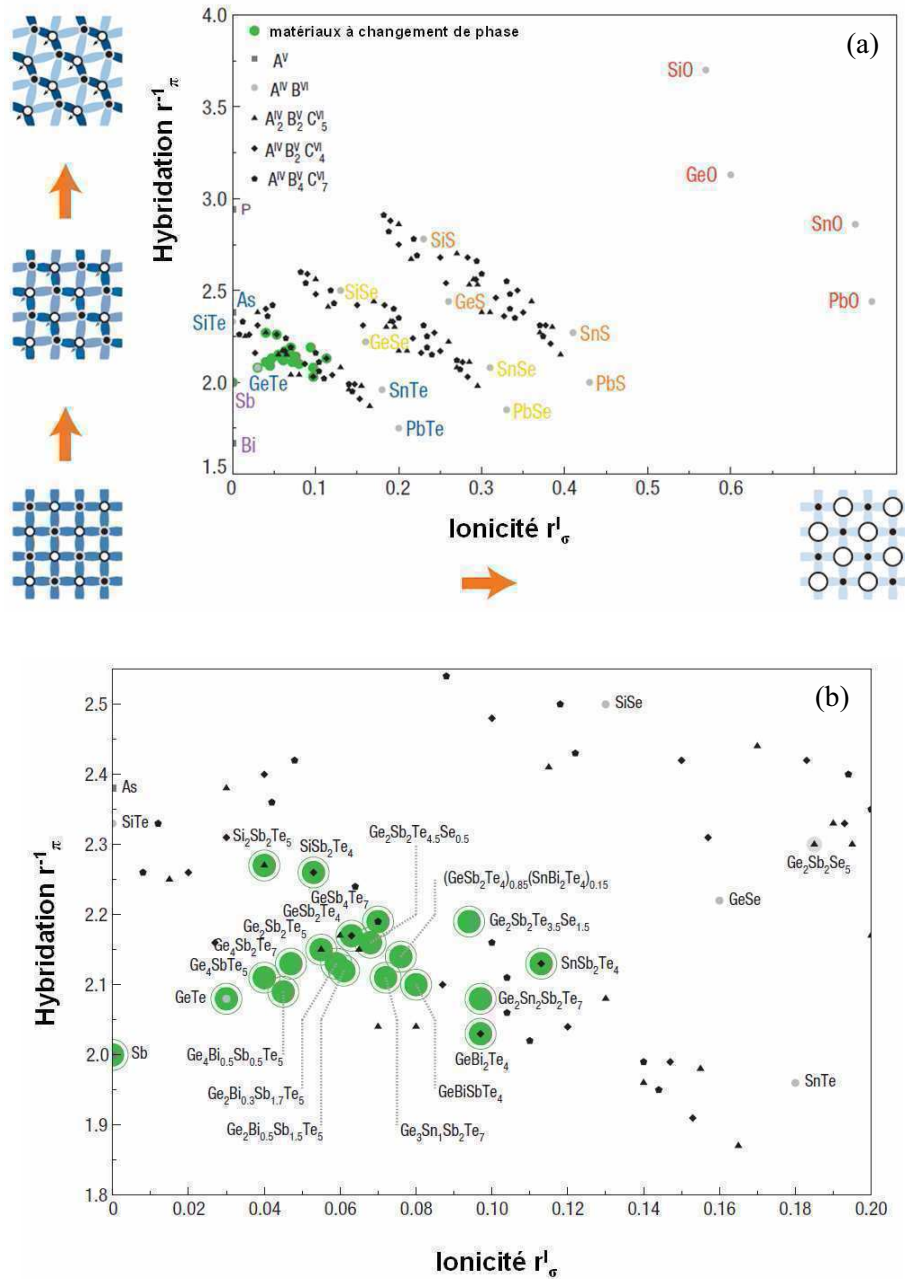
Toutefois, le modèle de Kolobov n'explique pas la raison du contraste optique et électrique. Pour cela, K. Shportko *et al* [Shportko08] et plus récemment B. Huang et J. Robertson [Huang10] ont proposé un modèle de liaisons résonnantes développé en 1973 par G. Lukovsky *et al* pour les matériaux des colonnes IV et VI du tableau périodique des éléments [Lukovsky73]. Ce modèle est particulièrement bien illustré en prenant l'exemple de l'élément Se en phase trigonale et en phase monoclinique. Ces deux états présentent de très fortes différences de propriétés optiques, ce qui s'explique par la configuration des orbitales p. En effet, on peut voir sur la **Fig. 1.14(a)**, qu'en phase trigonale, les orbitales p sont alignées, contrairement à la phase monoclinique. Dans ce cas, sous l'action d'une excitation électronique, il peut y avoir un phénomène de résonance électronique. En utilisant ces hypothèses B. Huang et J. Robertson [Huang10] ont montré que la différence sur la valeur de la constante diélectrique optique  $\epsilon$  entre GeTe amorphe et cristallin observée expérimentalement par ellipsométrie spectroscopique était très semblable à leurs simulations. L'origine du contraste optique serait donc la perte de l'ordre angulaire du second voisin dans la phase cristalline (**Fig. 1.14(b)**).



**Fig. 1.14 :** (a) Structure locale de Se en phase trigonale (gauche) et en phase monoclinique (droite). Les orbitales p sont alignées dans le cas de *t*-Se mais pas dans *m*-Se. (b) Transition d'une structure locale GST de coordinance 6 à une structure locale amorphe de coordinance 4 selon le modèle de Kolobov et selon le modèle des liaisons résonnantes [Huang10].

### 1.3.1.3- Le choix du matériau à changement de phase

D'après ce modèle de liaisons résonnantes, D. Lencer *et al* [Lencer08] et M. Wuttig [Wuttig10] ont classé les matériaux susceptibles de présenter de bonnes propriétés de changement de phase à partir de deux paramètres pouvant être calculés facilement en connaissant la composition chimique (**Fig. 1.15**). Ces deux paramètres sont le degré d'ionicté et la faculté d'hybridation des liaisons (relatif à la nature covalente d'une liaison).



**Fig. 1.15 :** La « carte aux trésors » [Lencer08]. (a) Classement de différents matériaux selon leur ionicté et leur hybridation. Les bandes d'oxydes, de sulfures, de sélénides et de tellurides apparaissent en bandes et sont référencées respectivement en rouge, orange, jaune et bleu. (b) Zoom sur la petite région où les principaux matériaux à changement de phase sont localisés. Cette région est caractérisée par un effet de liaisons résonnantes prononcé de la phase cristalline.

Les schémas en encarts de la **Fig. 1.15(a)** illustrent la variation des mécanismes de liaisons en fonction du voisinage. Le cas idéal (en bas à gauche) est une structure présentant une prédominance de liaisons résonnantes. Le caractère résonnant s'affaiblit au fur et à mesure que l'hybridation et l'ionicté augmentent. Une forte hybridation implique des distorsions plus grandes, ce qui favorise les liaisons covalentes fortes. Un degré d'ionicté important réduit l'effet de résonance puisque la charge est alors attirée par l'ion. La **Fig. 1.15(b)** est un zoom sur la région à faible ionicté et à faible hybridation, caractéristique des matériaux à changement de phase. On peut constater qu'en suivant ce critère, le matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  n'est pas forcément le matériau idéal, contrairement au matériau binaire  $\text{GeTe}$ .

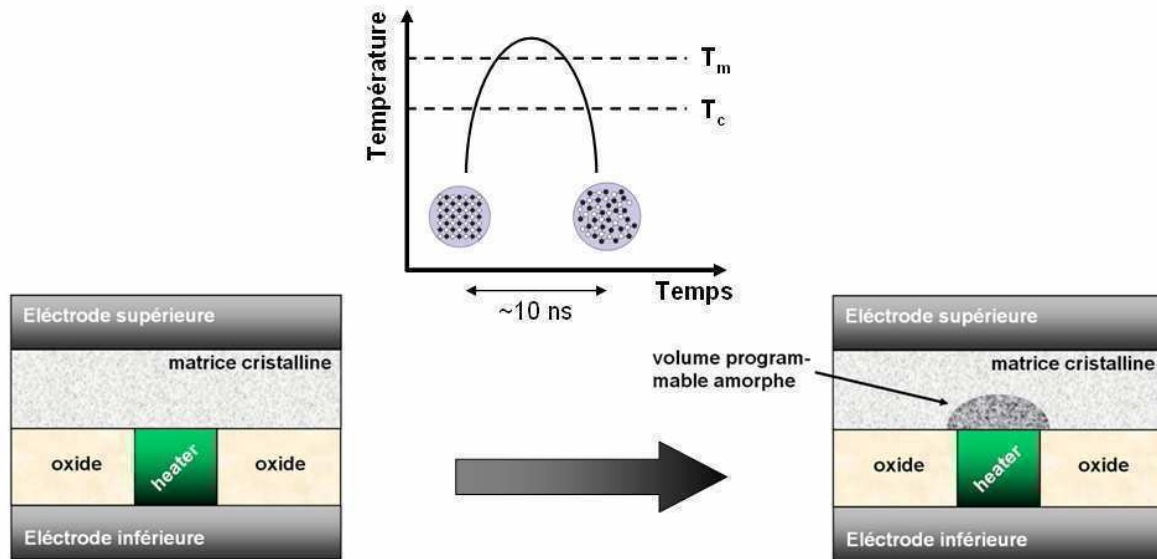
Notons que ces critères ne prennent en compte que les propriétés optiques et électriques. De façon plus large, un matériau à changement de phase adéquat doit remplir simultanément un certain nombre de propriétés. En particulier, il doit avoir une vitesse de cristallisation appropriée : il doit cristalliser rapidement (typiquement quelques dizaines de nanosecondes) afin d'obtenir une vitesse de fonctionnement du dispositif électronique correcte, mais pas trop, auquel cas le phénomène de trempe thermique deviendrait impossible (le matériau à l'état fondu ne pourrait pas être figé dans son état amorphe mais repasserait à l'état cristallin). Sa phase cristalline doit avoir une résistance relativement haute pour limiter le courant d'amorphisation, tout en restant suffisamment basse afin de conserver un bon contraste de résistivité entre les deux états (typiquement supérieur à un facteur 100). Alors qu'une température de fusion relativement basse est souhaitable pour là encore limiter le courant d'amorphisation, le matériau à changement de phase doit être en mesure de conserver un état donné à la température de fonctionnement (typiquement  $90^\circ\text{C}$  pour des applications embarquées et jusqu'à  $150^\circ\text{C}$  pour des applications automobiles). La température de cristallisation doit donc être nettement plus importante que la température de fonctionnement de l'application, d'où une fenêtre plus étroite sur l'intensité du courant nécessaire aux opérations d'écriture et d'effacement. Une très grande endurance est évidemment requise pour la plupart des applications, ce qui nécessite un matériau stable chimiquement qui ne se détériore ni ne réagit avec son environnement après des cycles répétés. Enfin, il doit être possible d'élaborer le matériau optimal en utilisant des techniques compatibles avec la technologie CMOS.

### 1.3.2- Utilisation du matériau en dispositif intégré

Le matériau à changement de phase est utilisé dans une mémoire PCRAM en étant intégré dans une structure résistive. En première approche, le matériau actif est inséré entre deux électrodes métalliques. Le passage d'un courant entre ces deux électrodes induit un échauffement par effet Joule, ce qui amène à la transition de phase du matériau. Afin d'éviter des densités de courant trop importantes, seul un petit volume localisé au-dessus de l'électrode inférieure subit des changements de phase. Afin de pouvoir lire les variations de résistivité au cours des cycles d'écriture et d'effacement, le matériau actif doit se présenter sous sa forme cristalline (donc conductrice) dans son intégralité après fabrication.

#### 1.3.2.1- Etape d'effacement

Dans une mémoire PCRAM, l'effacement correspond à l'étape d'amorphisation, en d'autres termes à la transformation de la phase cristalline vers la phase amorphe. L'application d'une impulsion électrique intense entre les électrodes (de l'ordre de plusieurs centaines de microampères), pendant un temps très court (de l'ordre de la dizaine de nanosecondes), génère un échauffement du matériau à changement de phase par effet Joule. Lorsque la température au sein du matériau à changement de phase dépasse la température de fusion (environ  $600^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ), la transition de phase cristal vers 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 matériau surfondu. L'impulsion électrique doit être correctement dimensionnée pour ne pas induire un échauffement excessif de l'environnement. Cette étape est schématisée en **Fig. 1.16**.



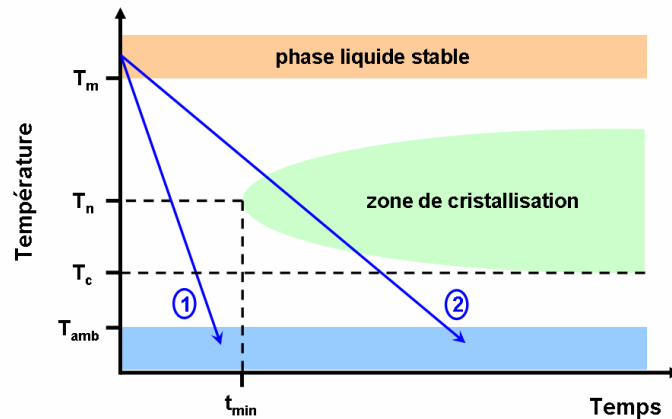
**Fig. 1.16 :** Etape d'effacement (amorphisation) d'une cellule PCRAM. Le petit volume programmable au-dessus du heater est fondu par effet Joule puis figé par trempe thermique.  $T_m$  et  $T_c$  représentent respectivement la température de fusion et la température de cristallisation.

Un élément chauffant (généralement en tungstène ou en alliage de titane) appelé « *heater* » est ajouté entre l'électrode inférieure et le matériau actif afin de localiser l'échauffement et donc d'améliorer l'efficacité du chauffage par effet Joule. Les deux caissons isolants (généralement en  $\text{SiO}_2$ ) de part et d'autre du *heater* doivent être correctement choisis afin de présenter la résistance thermique la plus haute possible et ainsi éviter toute dissipation de la chaleur par les bords du *heater*. La majeure partie de l'échauffement se fera à l'interface *heater* - matériau actif.

Il faut bien noter ici que la trempe thermique à la coupure de l'impulsion électrique est primordiale. 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. L'étape d'effacement n'est pas effective. A titre d'illustration, la **Fig. 1.17** 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  $v_c$  est :

$$v_c = \frac{T_m - T_n}{t_{\min}} \quad \text{eq. (1.1)}$$

où  $T_m$  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 refroidissement de ce même nez.

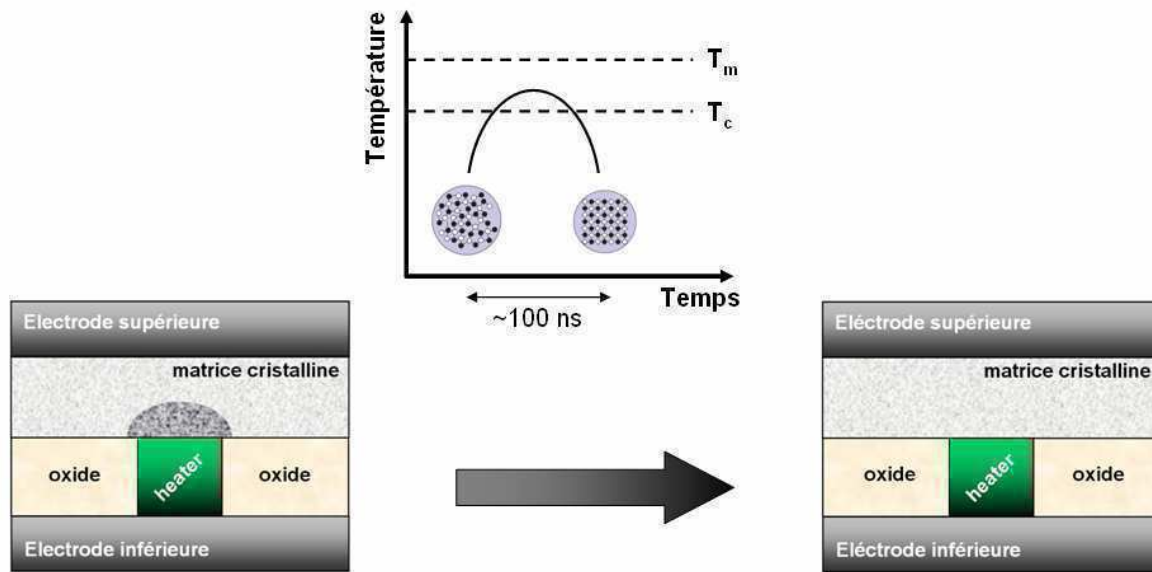


**Fig. 1.17 :** Diagramme TTT d'un matériau à changement de phase initialement dans son état liquide.

### 1.3.2.2- Etape d'écriture

L'étape d'écriture correspond au processus de cristallisation du volume programmable. Il faut pour cela appliquer une impulsion électrique entre les électrodes pendant un temps relativement long (de l'ordre de la centaine de nanosecondes) et avec un palier de plus faible valeur que pour l'étape précédente, mais suffisant pour induire une première transition électronique. Cette transition permet le passage d'un courant dans le matériau amorphe ce qui entraîne son échauffement par effet Joule. Lorsque la température au sein du matériau à changement de phase dépasse la température de cristallisation en conditions statiques, la transition de phase a lieu (**Fig. 1.18**).

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 à changement de phase entre la température de cristallisation et la température 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 → liquide → cristal. Pour cela, il faut que la vitesse de refroidissement à la coupure de l'impulsion électrique soit relativement lente (chemin 2 du diagramme TTT de la **Fig. 1.17**), sinon on retourne à la phase amorphe au lieu d'obtenir le cristal (chemin 1). Ce second mécanisme de cristallisation est surtout susceptible de se produire lorsque l'énergie fournie au matériau actif pendant l'impulsion électrique est mal maîtrisée : lorsque la fenêtre des températures comprises entre la température  $T_c$  de cristallisation et la température  $T_m$  de fusion est étroite, le système peut facilement basculer dans la phase liquide lors d'une impulsion de cristallisation. Plus la température de cristallisation est élevée pour des matériaux présentant le même point de fusion, plus le risque de passer par la phase liquide et donc de réamorphyser est grand. Or, la température de cristallisation est une fonction croissante de la vitesse de montée en température depuis la phase amorphe [Friedrich00]. La mesure de la température de cristallisation (par changement de résistivité ou de réflectivité optique) se fait pour des rampes de températures très faibles (de l'ordre de la dizaine de °C/min) par rapport à l'échauffement obtenu dans des dispositifs intégrés (de l'ordre de la centaine de °C/ns). La température de cristallisation réelle en fonctionnement dynamique des dispositifs sera donc plus élevée. Ceci va induire une fenêtre d'énergie à fournir par 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 nécessité de parfaitement dimensionner le dispositif et les tensions de programmation.



**Fig. 1.18 :** Etape d'écriture (cristallisation) d'une cellule PCRAM. Le volume programmable initialement en état amorphe est chauffé via le heater au-delà de sa température de cristallisation.

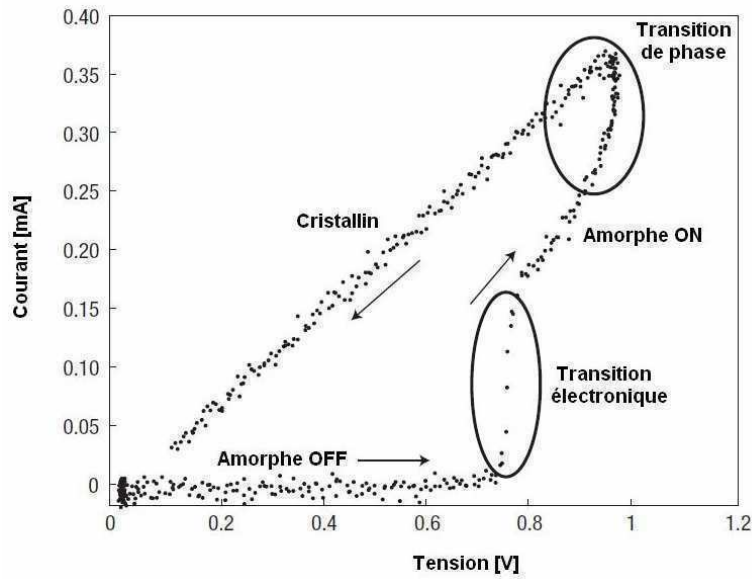
Bien que la phase cristalline soit thermodynamiquement plus stable que la phase amorphe, le processus de cristallisation est environ dix fois plus lent que celui de formation de la phase amorphe. C'est donc cette étape qui définira la vitesse de programmation du dispositif (et même la vitesse de fonctionnement puisque, comme nous le verrons dans la section suivante, l'étape de lecture peut se réaliser en un temps très court).

A ce stade, il est important de bien comprendre les mécanismes de transition électronique intervenant avant la cristallisation. En effet, au-delà du simple effet de transition de phase amorphe  $\rightarrow$  cristalline, l'étape d'écriture fait intervenir un deuxième mécanisme de transition induit par effet électronique. On retrouve cette transition électronique parmi certains semi-conducteurs amorphes qui, pour une valeur critique  $E_{th}$  importante du champ électrique auquel ils sont soumis, de l'ordre de  $10^5$  V/cm, basculeront d'un état faiblement conducteur OFF vers un état conducteur ON. Les principaux matériaux présentant cette caractéristique sont :

- Certains oxydes amorphes [Ovshinsky68] ou métaux de transition [Argall68], comme le nickel [Gibbons64], le tantale [Ovshinsky70], et le niobium [Pinto71].
- Les verres à base de bore [Ovshinsky68].
- Les tellurures et arséniures contenant d'autres éléments des groupes III, IV, et VI [Ovshinsky68], [Owen73].

Pour les matériaux à changement de phase, cette transition électronique est clairement visible sur la caractéristique courant-tension du matériau intégré (**Fig. 1.19**). Pour un état initial amorphe résistif, ou amorphe OFF, ce qui conduit à une très faible augmentation du courant lorsque l'on augmente la tension. Pour une certaine valeur critique de la tension notée  $V_{th}$  (pour *threshold voltage*, ou tension seuil en français) dépendant du matériau considéré, le matériau bascule en un état amorphe conducteur, ou amorphe ON ; le courant augmente de façon très brusque. Selon le dispositif électrique de mesure employé, il est même possible d'observer un phénomène de résistance effective négative (légère chute de tension lors du pic de courant) en fonction de la résistance de charge extérieure [Ielmini05]. Pour des tensions supérieures, l'échauffement au sein du matériau actif dû à l'effet Joule est suffisant pour induire le processus de cristallisation et donc le passage à l'état SET. Il est important

de souligner l'aspect volatil de la transition électronique : si la tension revient à des valeurs inférieures à  $V_{th}$ , le matériau retourne de l'état amorphe ON à l'état amorphe OFF.



**Fig. 1.19 :** Courbe courant-tension typique d'un matériau à changement de phase initialement en état amorphe hautement résistif. A partir d'une tension seuil, la transition électronique a lieu : la résistance chute brutalement d'où une forte augmentation du courant. La chaleur due à l'effet Joule est alors dissipée dans le matériau amorphe entraînant sa cristallisation.

La nature de cette transition électronique est généralement expliquée par la formation de filaments conducteurs au sein de la matrice amorphe [Giraud05]. On entend par filament une distribution radiale non uniforme du courant dans un matériau uniforme sous l'effet d'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 [Barnett69]. Au niveau cristallographique, le système  $Ge_{15}Te_{81}X_4$  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 inter-dendritiques riches en Ge, correspondant aux régions plus froides [Sie72]. Ce sont donc les atomes de chalcogènes (Te) qui jouent un rôle prédominant dans cette transition amorphe résistif  $\rightarrow$  amorphe conducteur, de par leurs singularités structurales et électroniques. L'origine thermique ou électronique de la formation de ces filaments est encore largement débattue [Warren73] [Adler80] [Emin06] [Ielmini08].

### 1.3.2.3- Etape de lecture

Le procédé de lecture consiste à utiliser une impulsion de faible tension qui doit être très inférieure à la tension seuil de basculement électronique pendant un temps quelconque, simplement pour lire la résistance du point mémoire. Si cette résistance est forte, le point est amorphe et l'information encodée est un 1 logique, si la résistance est faible, le point est cristallisé et l'information encodée est un 0 logique. Cette lecture est d'autant plus facile que le contraste de résistivité électrique entre la phase amorphe et la phase cristalline est très grand (supérieur d'un facteur  $10^2$ ). La facilité de lecture des mémoires PCRAM est tout à fait intéressante, surtout si on la compare au contraste de 40% obtenu au mieux sur les mémoires magnétiques MRAM et permet d'envisager du codage multi-bits pour un seul point mémoire.

### 1.3.3- Domaines d'applications et limites de la technologie

#### 1.3.3.1- Positionnement des PCRAM sur le marché des mémoires non-volatiles

Comme évoqué précédemment, par rapport aux technologies mémoires émergentes, les PCRAM possèdent de nombreux atouts. En termes de performances, les cellules mémoires à changement de phase présentent des vitesses de fonctionnement rapides de l'ordre de la centaine de nanosecondes, un excellent contraste électrique entre les deux états, une endurance très importante ( $> 10^8$  cycles), un temps d'archivage de l'information de dix ans à des températures relativement élevées ( $85^\circ\text{C}$ ) et la possibilité de coder l'information en multi-bits par point mémoire. En outre, la fabrication présente des avantages notables : (i) il a été montré que la miniaturisation de cette technologie était possible jusqu'au nœud 22 nm sans en altérer les capacités mémoires. (ii) Seuls deux ou trois masques de lithographie supplémentaires sont nécessaires pour une intégration BEOL<sup>3</sup> (pour *Back End Of Line*) à partir d'un procédé classique CMOS. Il en résulte un coût de fabrication nettement plus faible en comparaison de la technologie Flash utilisant une intégration FEOL<sup>3</sup> (pour *Front End Of Line*) spécifique.

Cependant, pour que cette technologie atteigne réellement sa maturité, il faut que ses performances puissent être équivalentes, voire supérieures à celles des technologies actuelles tout en présentant un coût de fabrication raisonnable.

- Comparaison avec les SRAM : outre le fait qu'une cellule PCRAM soit nettement plus petite (4 à 25 F<sup>2</sup>) qu'une cellule SRAM (120 F<sup>2</sup>), la technologie SRAM fonctionne à des temps inférieurs à la dizaine de nanosecondes, ce qui est actuellement hors de portée d'un dispositif PCRAM, bien que certaines études aient montré des temps d'écriture de une nanoseconde pour le matériau GeTe intégré [Bruns09]. De plus, la contrainte la plus forte pour des candidats au remplacement de la technologie SRAM est l'endurance qui doit être de l'ordre de  $10^{18}$  cycles ce qui est largement supérieur à tout ce qui a pu être montré, toutes technologies émergentes confondues, même pour les PCRAM fonctionnant pendant  $10^{12}$  cycles dans le meilleur des cas [Lai03].
- Comparaison avec les DRAM : malgré de forts courants nécessaires aux opérations d'effacement, les PCRAM offrent une alternative intéressante à la technologie DRAM dont le principal inconvénient est son aspect volatil, nécessitant un rafraichissement périodique de l'information, et donc, au final, une consommation électrique plus importante. Le secteur d'applications des DRAM concerne majoritairement les mémoires type « *stand-alone* », puces comprenant de larges matrices de points mémoires, indépendantes du micro-processeur dans un ordinateur. Pour ces applications, le coût est directement proportionnel à la taille d'une cellule mémoire, or, actuellement, la plupart des cellules DRAM occupent 6 F<sup>2</sup> pour une technologie éprouvée en 45 nm. Le fonctionnement d'une cellule PCRAM d'une taille de 4 F<sup>2</sup> avec sélecteur diode a quant à lui été démontré en technologie 90 nm.
- Comparaison avec les Flash : une cellule mémoire Flash NOR occupant 10 F<sup>2</sup>, présente un temps de fonctionnement d'une dizaine de microsecondes et une endurance d'à peine  $10^5$  cycles pour une technologie difficilement miniaturisable au-delà du nœud 45 nm. Cette technologie est donc la plus facilement remplaçable par les PCRAM qui présentent des performances supérieures en tout point de vue. Concernant la technologie Flash NAND, les

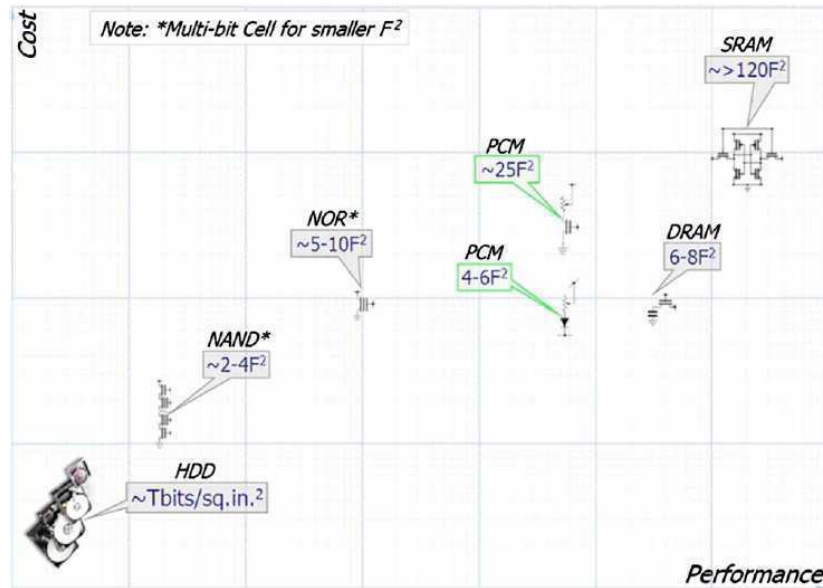
---

<sup>3</sup> Les termes FEOL et BEOL font références respectivement à la fabrication de la partie active (les composants actifs comme les transistors) et de la partie passive (les interconnexions ou certains composants passifs) des circuits intégrés. Le FEOL se situe donc au niveau du substrat et requière des contraintes fortes en termes de contaminants susceptibles de diffuser à travers le substrat. Le BEOL se situe au dessus du FEOL et requiert quant à lui des exigences en termes de budget thermique ( $< 400^\circ\text{C}$  pendant une heure) pour ne pas dégrader les composants actifs.



performances requises sont plus élevées puisqu'il faut, pour une cellule PCRAM, atteindre  $4 F^2$  en technologie 22 nm, présenter la possibilité d'une intégration 3D et avoir la capacité d'être codée en multi-bits. Ces différents critères ont été démontrés pour les PCRAM par différents groupes de recherche, mais un développement technologique est encore nécessaire pour pouvoir réellement concurrencer la technologie NAND.

Ces différents arguments ont été développés par G. W. Burr *et al* [Burr10] qui ont comparé graphiquement les différentes technologies actuelles avec les PCRAM en fonction du coût et des performances (Fig. 1.20). On y voit que la technologie PCRAM présente des performances et un coût du même ordre de grandeurs que les mémoires Flash et DRAM.



**Fig. 1.20 :** Représentation qualitative du coût et des performances en termes de vitesse de fonctionnement et de fiabilité des technologies mémoires actuelles. Les PCRAM (PCM dans le tableau) à sélecteur diode et MOSFET se situent entre les Flash et les DRAM [Burr10].

Sans parler d'un remplacement complet d'une technologie donnée, les PCRAM sont envisagées par certains industriels comme complément aux technologies actuelles pour des secteurs d'applications donnés. Ainsi, R. Bez [Bez09] de la firme Numonyx (*Joint Venture* entre Intel et STMicroelectronics) dresse une liste non exhaustive des applications potentielles des PCRAM :

- Les applications de communications sans fils où la non volatilité des PCRAM permettrait de stocker des fichiers et les codes d'exécution, d'où une réduction des contraintes imposées aux DRAM (composants mémoires majoritaires pour ces applications).
- Les applications embarquées où les PCRAM pourraient en partie remplacer les Flash, mais surtout être utilisées à la place des DRAM comme mémoire cache du microcontrôleur.
- Les applications de stockage de masse où les PCRAM seraient utilisées en complément des Flash NAND. En particulier, la nature non-volatile des PCRAM permettrait de diminuer la consommation électrique lorsque le système est plein.
- Les applications ordinateurs de type « *stand-alone* » où la non-volatilité et la bonne endurance des PCRAM permettraient une réduction notable de la consommation électrique à la place des banques DRAM nécessitant un rafraîchissement périodique des données.

### 1.3.3.2- Facteurs limitant

Bien que la technologie PCRAM ait montré une capacité de miniaturisation au-delà de la technologie 22 nm, un dispositif PCRAM doit nécessairement être accompagné d'un sélecteur, actuellement soit un MOSFET [Lai03], soit un transistor à jonction bipolaire [Pellizzer06], soit une diode [Oh06], dont la taille est au minimum de  $5,5 F^2$ . La miniaturisation réelle de la technologie PCRAM dépend donc directement de la faculté à miniaturiser les sélecteurs fournissant les courants nécessaires au fonctionnement de la cellule. L'étape d'effacement nécessite des courants encore trop importants, de l'ordre de plusieurs centaines de microampères alors que les mémoires Flash ne nécessitent pas plus de 1 nA. Il en résulte l'utilisation de sélecteurs hautes performances délivrant des courants importants, d'où un coût global plus élevé.

Il existe en outre plusieurs problèmes inhérents à la technologie PCRAM. Les matériaux actifs les plus couramment étudiés sont des alliages de deux, trois, voire quatre éléments. Ces matériaux sont soumis à des millions de cycles à des températures élevées (jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  -  $700^\circ\text{C}$ ). La stabilité chimique de ces matériaux est donc essentielle afin d'éviter toute interaction avec les autres matériaux constitutifs du dispositif PCRAM, comme les électrodes. Ce point est d'autant plus crucial qu'il a été montré qu'à peine 1000 cycles suffisent à la ségrégation des éléments Ge et Sb vers l'électrode inférieure dans  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [Lai03]. Or la composition a une très forte influence notamment sur la température de cristallisation [Kalb07]. Il en résulte potentiellement une dérive des performances après un certain nombre de cycles. Enfin, bien que cette technologie présente un temps de rétention de l'information correct de dix ans à  $85^\circ\text{C}$ , ce qui est suffisant pour la plupart des applications directes aux consommateurs (applications dites « *consumers* »), certains secteurs plus spécifiques comme les applications automobiles nécessitent des temps d'archivage de dix ans à hautes températures (typiquement  $150^\circ\text{C}$ ). Cette contrainte est notamment due à des environnements de travail présentant des températures élevées. Si l'on considère le matériau de référence  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , on comprend aisément qu'il ne peut en aucun cas remplir cette spécification puisque sa température de cristallisation est justement autour de  $150^\circ\text{C}$  [Fantini09].

Le développement de la technologie PCRAM, passe donc nécessairement par la résolution de ces différents problèmes, à savoir :

- une faible stabilité chimique surtout après les cycles d'amorphisation
- des courants nécessaires au processus d'amorphisation trop élevés
- des temps d'archivage à hautes températures trop courts, l'objectif est de pouvoir conserver la phase amorphe pendant dix ans à hautes températures

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont pour vocation de répondre à ces problèmes.

## 1.4- Solutions aux problématiques de la technologie PCRAM

Les limites majeures au développement de la technologie PCRAM sont un temps d'archivage faible lorsque la température de fonctionnement est élevée et une consommation électrique trop importante lors de l'étape d'effacement. Nous allons voir dans quelles mesures il est possible de répondre à ces problématiques.

### 1.4.1- Problème de la rétention d'état à haute température : un choix matériau

Comme il l'a été mentionné précédemment, le matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  est le matériau à changement de phase le plus étudié en vue du développement technologique des PCRAM. Or il apparaît que ce matériau, issu du développement des disques optiques n'est pas forcément le matériau idéal pour les applications électroniques. Pour exemple, le contraste optique est directement corrélé avec la grande différence de densité massique entre la phase amorphe et la phase cristalline [Detemple03] qui peut aller jusqu'à 8% pour  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [Detemple01]. Une telle modification pendant la transition peut être dramatique dans des dispositifs nanométriques en termes de contraintes mécaniques. Sa faible température de cristallisation ne permet pas d'envisager des applications hautes températures. Enfin, des études théoriques ont montrées que parmi les matériaux à changement de phase potentiel,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  n'est pas celui qui présente les meilleures propriétés en termes de contraste ou de cinétique de cristallisation. Dans cette étude, toutefois, nous nous focalisons sur la nécessité de trouver de nouveaux matériaux actifs présentant une plus grande stabilité thermique de la phase amorphe, c'est-à-dire une température de cristallisation ainsi qu'une énergie d'activation de cristallisation plus importantes.

Le **Tab. 1.2** résume les paramètres les plus importants des matériaux à changement de phase ainsi que leur influence sur les performances des dispositifs PCRAM.

Paramètres matériau à changement de phase	Performances du dispositif PCRAM
Stabilité thermique de la phase amorphe	Temps d'archivage de l'information
Température de cristallisation	Temps d'archivage de l'information Puissance requise pour l'opération d'écriture
Vitesse de cristallisation	Vitesse d'écriture (vitesse de fonctionnement) Puissance requise pour l'opération d'écriture
Température de fusion	Puissance requise pour l'opération d'effacement
Vitesse de trempe thermique	Puissance requise pour l'opération d'effacement Vitesse d'effacement
Résistivité des phases amorphe et cristalline	Contraste électrique entre les deux états Capacité à coder en multi-bits
Tension de seuil	Tension requise pour l'étape d'écriture Tension limite pour la lecture

**Tab. 1.2 :** Récapitulatif des paramètres principaux des matériaux à changement de phase et de leur influence sur les performances des dispositifs mémoires PCRAM.

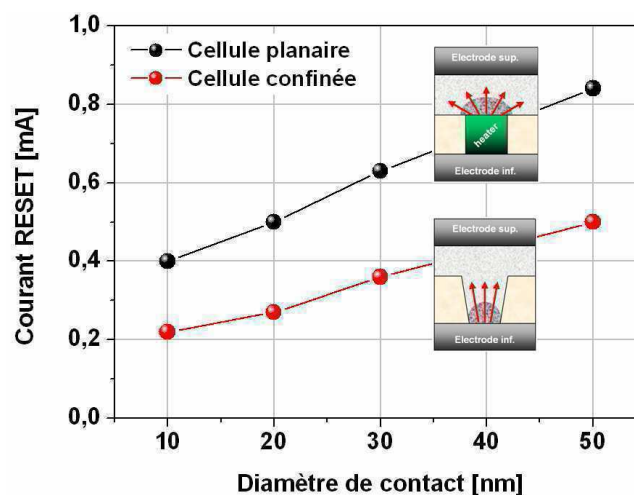
Dans cette optique, outre les études des différents matériaux du diagramme ternaire Ge-Sb-Te (**Fig. 1.11**), il a été montré que l'incorporation d'éléments dopants pouvaient fortement améliorer la stabilité thermique du matériau. On peut ainsi trouver dans la littérature l'utilisation de N, O [Privitera04] et  $\text{SiO}_x$  [Lee06] dans  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , ou Cu, In et Al dans GeSb et  $\text{Sb}_2\text{Te}$  [Pierson05] [Raoux07].

## 1.4.2- Diminution de la consommation électrique : un défi technologique

### 1.4.2.1- Nécessité de réduire les dimensions des dispositifs PCRAM

Le deuxième inconvénient majeur de la technologie PCRAM est la nécessité d'utiliser des courants électriques importants pour l'opération d'effacement, c'est-à-dire pour amorphiser le volume programmable. Actuellement, les dispositifs les plus performants nécessitent des courants d'amorphisation  $I_{\text{RESET}}$  d'environ 200  $\mu\text{A}$  [Im08] [Servalli09]. Une solution serait d'utiliser un matériau présentant une température de fusion plus faible. Cependant, ce matériau doit aussi présenter une phase thermiquement stable, autrement dit une température de cristallisation importante, afin d'obtenir un temps de rétention d'état le plus long possible. Il en résulterait un écart de température entre la température de cristallisation et la température de fusion très faible, d'où une plus grande difficulté à dimensionner correctement les impulsions électriques de programmation.

Une autre solution est de diminuer le volume à amorphiser et d'améliorer le chauffage par effet Joule. Il a en effet été clairement établi la forte dépendance de  $I_{\text{RESET}}$  avec la surface de contact entre l'électrode et le matériau à changement de phase. Cet effet est d'autant plus fort que la cellule se présente sous une structure confinée [Cho05]. Sur la **Fig. 1.21**, on peut voir que dans le cas d'une structure planaire de type « champignon », la diminution de la surface de contact entre l'électrode et le matériau à changement de phase d'un facteur 25 ( $\sim 7900 \text{ nm}^2$  à  $300 \text{ nm}^2$ ) permet une réduction de  $I_{\text{RESET}}$  de 0,8 mA à 0,4 mA. Dans le cas d'une structure confinée, c'est-à-dire une cellule où l'élément *heater* a été remplacé par du matériau à changement de phase, l'utilisation de caisson isolant électriquement permet de confiner les lignes de champ électrique et ainsi d'augmenter l'efficacité du chauffage par effet Joule. On constate que  $I_{\text{RESET}}$  est nettement plus faible que dans le cas de la structure précédente : pour une surface de contact équivalente de  $7900 \text{ nm}^2$ , on passe de 0,8 mA à 0,5 mA.



**Fig. 1.21 :** Evolution du courant d'amorphisation ( $I_{\text{RESET}}$ ) en fonction de la surface de contact entre le heater et le matériau à changement de phase pour une structure planaire et pour une structure confinée [Cho05].

Il apparaît que la diminution du courant d'amorphisation relève plus d'un problème technologique que de la recherche d'un nouveau matériau. Différents groupes de recherche ont avancé de nouvelles

architectures de cellules. Ces solutions technologiques sont résumées dans le **Tab. 1.3**, on y trouve le type de structure utilisée avec la surface de contact entre l'électrode et le matériau à changement de phase, la technologie de lithographie, ainsi que le courant d'amorphisation associé.

Référence	Structure	Aire de contact (nm <sup>2</sup> )	Nœud techno. (nm)	I <sub>RESET</sub> (μA)	Schéma de la structure
[Pirovano03]	champignon	3000	ND	1000	
[Ha03]	bord	4000	240	200	
[Ahn05]	anneau	1300	90		
[Pellizzer06]	μ-trench	400	90	400	
[Lee07]	confinée	2000	45	260	

Référence	Structure	Aire de contact (nm <sup>2</sup> )	Nœud techno. (nm)	I <sub>RESET</sub> (μA)	Schéma de la structure
[Breitwish07]	trou « de serrure »	1300	180	250	
[Im08] [Kim10]	Confinée type trait	490	< 20	160 80	
[Servalli09]	μ-trench « mur »	ND	45	200	

**Tab. 1.3 :** Représentation des principales architectures de cellules PCRAM présentes dans la littérature avec la surface de contact entre le heater et le matériau actif et le courant d'amorphisation correspondant.

Globalement, on constate que les courants d'amorphisation les plus faibles sont obtenus à partir de structures confinées [Breitwish07] [Lee07] [Im08] [Kim10], ce qui nécessite soit de pouvoir lithographier puis graver de petits objets de matériau à changement de phase (structures de type MESA), soit de déposer le matériau à changement de phase dans de petites cavités (méthode dite Damascène).

Dans le premier cas de figure, l'élaboration de structures MESA<sup>4</sup> nécessite entre autre une étape de gravure du matériau actif à de très petites dimensions faisant intervenir des gaz ou des liquides chimiquement très réactifs. Il est alors très facile d'imaginer une modification chimique du matériau actif entraînant une dérive des propriétés de changement de phase.

L'autre solution est donc d'utiliser la méthode Damascène qui consiste à remplir des petites cavités de matériau actif, puis à polir le dépôt par CMP (pour *Chemical Mechanical Polishing*). Cependant,

<sup>4</sup> Les structures MESA font références aux formations géologiques bien connues que l'on peut rencontrer dans le désert d'Arizona aux Etats-Unis par exemple.

pouvoir déposer un matériau de façon conforme (dépôt continu aussi bien au fond des cavités que sur les flans, pas d'espace vide à l'intérieur des cavités une fois remplies) reste un défi technologique.

#### 1.4.2.2- Fabrication de cellules confinées en utilisant le dépôt de matériau à changement de phase par pulvérisation cathodique

Une très large majorité des matériaux à changement de phase étudiés dans la littérature sont déposés amorphes par PVD. D'une part, la pulvérisation cathodique à partir de plusieurs cibles est un moyen très simple de tester différentes compositions. D'autre part le développement des disques optiques dans les années 90 a permis aux fabricants de cibles d'optimiser les matériaux. En outre différentes études ont montrées l'influence des paramètres de dépôt sur la qualité des matériaux à changement de phase. Ainsi, H. Diecker et M. Wuttig [Diecker05] ont mis en évidence que le paramètre le plus critique est la pression dans la chambre de dépôt : au-delà de 1 bar, la densité du film chute exponentiellement alors que la rugosité augmente exponentiellement, le matériau testé étant du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Il en résulte une nette diminution de la température de cristallisation, passant de  $157^\circ\text{C}$  pour une pression de 0,27 bar à  $135^\circ\text{C}$  pour une pression de 5 bars.

Cependant, les films déposés par PVD ne présentent pas un très bon recouvrement dès lors que le substrat n'est pas plan. Cette méthode d'élaboration ne permet donc pas de remplir complètement des trous avec des facteurs de forme<sup>5</sup> importants [Powell99]. A noter toutefois que S. L. Cho *et al* [Cho05] ont développé une méthode de dépôt par PVD de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  alternant des phases de dépôt et de gravure de façon *in situ* et permettant ainsi de remplir des trous d'environ 50 nm de diamètre avec un facteur de forme supérieur à 2:1. Or, comme il a été mentionné précédemment, la diminution du courant d'amorphisation nécessite l'utilisation de structures confinées. Il est donc indispensable de développer de nouvelles techniques d'élaboration des matériaux à changement de phase capables de déposer des films de façon conforme morphologiquement. Pour cela, les méthodes les plus connues dans l'industrie de la microélectronique sont le dépôt chimique en phase vapeur CVD (pour *Chemical Vapor Deposition*) et le dépôt par couche atomique ALD (pour *Atomic Layer Deposition*).

#### 1.4.2.3- Fabrication de cellules confinées en utilisant le dépôt de matériau à changement de phase par voie chimique

Le développement des méthodes de dépôt des matériaux à changement de phase par voie chimique a débuté vers le milieu des années 2000. En 2007, B. J. Choi *et al* [Choi07], ont montré qu'il était possible de déposer un alliage ternaire  $\text{GeSbTe}$  à l'état amorphe, d'une composition proche de 2:2:5 de façon uniforme sur le substrat en utilisant une assistance plasma lors du dépôt, permettant ainsi de fortement diminuer la température du substrat jusqu'à  $180^\circ\text{C}$ . Cependant, la méthode d'élaboration s'apparente plus à l'ALD puisque le dépôt a été réalisé selon la séquence :

Sb - plasma Ar /  $\text{H}_2$  - Te - plasma Ar /  $\text{H}_2$  - Ge - plasma Ar /  $\text{H}_2$  - Te - plasma Ar /  $\text{H}_2$

Cette méthode d'élaboration a été brevetée en 2008 [Ovshinsky08]. J. Lee *et al* [Jlee07] ont développés un procédé ALD pour le matériau ternaire  $\text{GeSbTe}$  avec assistance plasma  $\text{H}_2$  et ont obtenu un recouvrement sur 90% de trous présentant des facteurs de forme 7:1. Plus récemment, M. Ritala *et al* [Ritala09] ont élaborés du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  également par ALD à très basse température ( $90^\circ\text{C}$ ). Le matériau présente des caractéristiques de transitions de phase tout à fait similaires à celles obtenues à partir du même matériau déposé par PVD. Cependant, bien que l'ALD soit connue pour être une technique d'élaboration de films très conforme, les vitesses de croissance extrêmement faibles en font un outil mal adapté pour ce type d'applications où des épaisseurs de plusieurs dizaines de nanomètres sont visées. A titre de comparaison, les vitesses de croissance de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  sont de moins de 0,5 Å/cycle [Ritala09], il faut donc environ 600 cycles pour obtenir un film de 30 nm d'épaisseur. C'est pourquoi, d'un point de vue industriel, il est plus judicieux de s'orienter vers le dépôt en phase vapeur CVD présentant des vitesses de croissance du même ordre de grandeur que celles obtenues par PVD.

---

<sup>5</sup> Le facteur de forme est déterminé par le rapport entre la profondeur d'un trou ou d'une ligne avec son diamètre ou sa largeur.

En 2006, R.-Y. Kim *et al* [RKim06] ont pour la première fois élaboré un alliage ternaire GeSbTe avec une composition proche de 2:2:6 puis un alliage binaire  $Ge_{1-x}Te_x$  [RKim08] par CVD à partir de précurseurs métallo-organiques. Ils ont ainsi démontré le remplissage complet de trous de diamètre 120 nm avec un facteur de forme d'environ 5:3. Toutefois, le dépôt ne peut se faire qu'à des températures de substrat élevées, entre 330°C et 370°C, largement supérieures à la température de cristallisation de  $Ge_2Sb_2Te_5$  (environ 150°C) ce qui entraîne un matériau complètement cristallin présentant une très forte rugosité. Cette rugosité a été fortement diminuée par l'utilisation d'un procédé MOCVD à filament chaud, en passant d'une dizaine de nanomètres avec un système MOCVD classique à moins de deux nanomètres [Abrutis09]. L'inconvénient d'une telle technique est justement l'utilisation d'un réacteur comportant un filament chauffé à 550°C, qui n'est pas un pas un équipement standard des filières de fabrication.

Le développement CVD souffre toutefois d'un nombre de précurseurs disponibles sur le marché limité alors que le choix des précurseurs métallo-organiques est justement un point clé de l'élaboration d'un matériau présentant toutes les qualités souhaitées (composition, pureté, morphologie, ...). Le **Tab. 1.4** passe en revue les différents précurseurs employés dans la littérature pour le dépôt de matériau à changement de phase en phase gazeuse. Dans notre étude, nous utilisons les précurseurs  $Ge[N(CH_3)_2]_4$  et  $Te(C_3H_7)_2$ .

Référence	Précurseurs	Matériau déposé	Température de dépôt	Pression	Qualité du film déposé
[Shin07]	$Ge(CH_2CH=CH_2)_4$ $Sb(i-C_3H_7)_3$ $Te(i-C_3H_7)_2$	GeTe	400°C	2 Torr	ND
		$Sb_2Te_3$	400°C	2 Torr	ND
		$Ge_1Sb_2Te_4$	400°C	2 Torr	injection alternée GeTe / SbTe + purge Ar/H <sub>2</sub> , film cristallin
[Dons07]	$GeH_4$ $Sb(CH_3)_3$ $Te(C_3H_7)_2$	GeTe	450°C	10 Torr	GeTe cristallin + excédent Ge
		GeSb	450°C	12 Torr	ND
		$Sb_2Te_3$	480°C	9 Torr	Contamination O et C
		$Ge_1Sb_3Te_6$	450°C	13 Torr	injection alternée Ge / SbTe, film cristallin (grains ~ μm)
[RKim06]	$Ge(C_3H_5)_4$ $Sb(C_3H_7)_3$ $Te(C_4H_9)_2$	$Ge_2Sb_2Te_5$	350°C	40 Torr	film cristallin (grains ~ μm)
[Abrutis08]	$Ge[N(CH_3)_2]_4$ $Sb[N(CH_3)_2]_3$ $Te(C_3H_7)_2$	$Ge_2Sb_2Te_5$	300°C	1 Torr	injection alternée de chacun des précurseurs, utilisation d'un filament à 575°C, film cristallin (grains ~ 4 nm)
[Abrutis09]	$Ge[N(CH_3)_2]_4$ $Te(C_3H_7)_2$	GeTe	300°C	15 Torr	injection alternée des précurseurs, utilisation d'un filament à 550°C, film cristallin (grains ~ 4 nm), capacité d'amorphisation et de recristallisation
[RKim08]	$Ge(C_3H_5)_4$ $Sb(C_3H_7)_3$ $Te(C_4H_9)_2$	$Ge_{1-x}Te_x$	370°C (Ge) / 250°C (Te)	10 Torr (Ge) / 5 Torr (Te)	formation de GeTe par diffusion de Te déposé sur une couche de Ge (elle-même déposée en présence de vapeur de Sb), film cristallin (grains ~ 350 nm)



Référence	Précurseurs	Matériau déposé	Température de dépôt	Pression	Qualité du film déposé
[Ahn09]	Ge(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Sb(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Te(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	Ge <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	410°C (Ge) / 290°C (Te) / 310°C (Sb)	5 Torr (Ge) / 3 Torr (Te) / 5 Torr (Sb)	formation de GeSbTe par diffusion de Sb déposé sur une couche de GeTe [RKim08], film cristallin (grain ~ 300 nm)
[Longo08]	Ge[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> Sb[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> Te(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	350°C	190-300 Torr	utilisation d'une pré-couche de germanium, film cristallin (grains ~ μm)
[Salicio09]	Ge[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> Te(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Ge <sub>0,79</sub> Te <sub>1</sub>	ND	ND	pas d'indication sur la qualité du film. Capacité du matériau à cycliser entre les deux états cristallin et amorphe.

**Tab. 1.4 :** Résumé des précurseurs et des principaux paramètres utilisés dans la littérature pour l'élaboration de matériau à changement de phase par MOCVD

Dans tous les cas, on remarque que les matériaux élaborés présentent des rugosités très importantes et sont toujours cristallins puisque les températures de dépôt sont trop élevées pour permettre de déposer en état amorphe. Les films paraissent ainsi difficilement intégrables dans la fabrication de cellules PCRAM confinée et très peu d'auteurs [Abrutis08] [Abrutis09] [Ahn09] [Salicio09] ont montré les propriétés de changement de phase.

Le procédé d'élaboration de matériaux à changement de phase par MOCVD a été breveté en 2007 [Shin07] [Dons07]. Malgré cela plusieurs études récentes soulignent toujours la difficulté d'élaborer ce type de matériaux par MOCVD en particulier à cause d'une très forte influence de la nature du substrat [Longo08]. Il en ressort que la nucléation du film est sérieusement retardée sur des substrats SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou ZrO<sub>2</sub> comparés à des substrats TiN ou TiO<sub>2</sub> [Choi09]. Ce sujet de recherche reste donc encore aujourd'hui particulièrement d'actualité.

Les principales difficultés rencontrées dans le développement de procédés d'élaboration par voie chimique sont :

- réalisation de film à très faible rugosité
- influence de la nature du substrat sur la croissance du matériau
- contrôle difficile de la stœchiométrie
- réalisation de dépôt conforme
- contrôle de l'état cristallin du matériau déposé
- temps de dépôt raisonnable

## 1.5- Conclusion

Afin de remplacer la technologie Flash qui atteindra prochainement ses limites physiques, deux orientations principales sont proposées : la première vise à développer de nouveaux concepts de mémoires non-volatiles en se basant sur la technologie silicium standard (mémoires à nanocristaux...). La seconde approche, radicalement opposée, vise à intégrer dans des composants microélectroniques des nouveaux matériaux fonctionnels. Ces mémoires émergentes, bien qu'engendrant des complications dans l'utilisation des lignes de production (contamination par des matériaux « exotiques » de types chalcogénures, étapes de gravure, températures de recuit élevées...), constituent une alternative très prometteuse à la technologie Flash puisque globalement plus performantes. Nous avons vu que dans cette course à la mémoire alternative, voire à la mémoire universelle, les mémoires à changement de phase ou PCRAM sont l'une des technologies les plus performantes et les plus matures industriellement.

Cette technologie souffre cependant de deux inconvénients majeurs :

- Le premier, inhérent à une telle technologie basée sur l'utilisation de phases métastables, est un temps de rétention de l'information faible pour des environnements de fonctionnement à températures élevées. En effet, on constate aisément que le matériau à changement de phase le plus utilisé,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , ne peut en aucun cas satisfaire à des spécifications hautes températures (dix ans de temps d'archivage à  $150^\circ\text{C}$  demandés pour des applications automobiles) puisque la température à laquelle ce matériau cristallise spontanément est justement de l'ordre de  $150^\circ\text{C}$ . Cette problématique implique donc le développement de nouveaux matériaux à changement de phase présentant une phase amorphe thermiquement plus stable.
- Le deuxième inconvénient réside en un courant nécessaire à l'étape d'amorphisation trop élevé. Actuellement, dans le meilleur des cas, ce courant est de l'ordre de plusieurs centaines de micro-ampères. Cette problématique relève cette fois d'un aspect technologique puisqu'il a clairement été démontré que l'utilisation de structures confinées permettait de diviser ce courant par quatre. Pour cela, la méthode la moins contraignante est de déposer le matériau actif dans des cavités, ce qui implique nécessairement l'utilisation de techniques de dépôt par voie chimique comme l'ALD ou la CVD. Contrairement à la méthode de dépôt classique par PVD, ces deux dernières techniques engendrent de plus grandes difficultés à mettre au point les procédés de dépôt et à ce jour, il n'existe, dans la littérature, que très peu de démonstrations de dépôts de matériaux à changement de phase homogènes et conformes applicables aux lignes de production de la microélectronique.

- [Abrutis08] A. Abrutis *et al*, *Chem. Mater.* **20** (2008), pp. 3557-3559.
- [Abrutis09] A. Abrutis *et al*, *J. Cryst. Growth*, **311** (2009), pp. 362-367.
- [Adler80] D. Adler *et al*, *J. Appl. Phys.* **51**, 3289 (1970)
- [Ahn05] S. J. Ahn *et al*, *Tech. Dig. VLSI Technology* (2005), pp. 98-99.
- [Ahn09] J.-K. Ahn *et al*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **27**, 6 (2009)
- [Argall68] F. Argall, *Solid-State Electronics*, **11**, 5 (1968)
- [Avrami39] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939)
- [Avrami40] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940)
- [Avrami41] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9**, 177 (1941)
- [Baek04] I. G. Baek *et al*, *Tech. Dig. IEDM (2004)*, pp. 587-590.
- [Bahl69] S. K. Bahl & K. L. Chopra, *J. Appl. Phys.* **40**, 12 (1969)
- [Baikalov03] A. Baikalov *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 957 (2003)
- [Barnett69] A. M. Barnett, *IBM J. Res. Dev.* **13**, 5 (1969)
- [Bedeshi05] F. Bedeshi *et al*, *IEEE J. Solid-State Circuits*, **40**, 7 (2005), pp. 1557-1565.
- [Bedeshi08] F. Bedeshi *et al*, *Tech. Dig. ISSCC* (2008), 23.5
- [Bernard10] Y. Bernard *et al*, *Microelectron. Eng.* (2010) *on publishing*
- [Breitwish07] M. Breitwish *et al*, *Tech. Dig. VLSI* (2007), pp. 100-101.
- [Bez03] R. Bez *et al*, *Proc. IEEE*, **91**, 4 (2003)
- [Bez09] R. Bez, *Tech Dig. IEDM* (2009) 5.1.1
- [Bruns09] G. Bruns *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 043108 (2009)
- [Burr08] G. W. Burr *et al*, *IBM J. Res. Dev.* **52**, 449 (2008)
- [Burr10] G. W. Burr *et al*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **28**(2) (2010)
- [Chappert07] C. Chappert *et al*, *Nature Materials*, **6**, 11 (2007), pp.813-823.
- [Chen86] M. Chen *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986), pp. 502-504.
- [Cho05] S. L. Cho *et al*, *Tech. Dig VLSI* (2005), p. 96
- [Choi07] B. J. Choi *et al*, *J. Electrochem. Soc.* **154**, 4 (2007)
- [Choi09] B. J. Choi *et al*, *Chem. Mater.* **21** (2009), pp. 2386-2396.
- [Chen06] Y. C. Chen *et al*, *Tech. Dig. IEDM* (2006), S30P3.
- [Coombs95] J. H. Coombs *et al*, *J. Appl. Phys.* **78**, 8 (1995)
- [Daughton97] J. M. Daughton, *J. Appl. Phys.* **81** (1997), pp. 3758-3763.
- [Detemple01] R. Detemple *et al*, *Proc. MRS*, **674** (2001)
- [Detemple03] R. Detemple *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 13 (2003)
- [Diecker05] H. Diecker & M. Wuttig, *Thin Solid Films*, **478** (2005), pp. 248-251.
- [Dons07] E. Dons *et al*, *Method of Making Undoped, Alloyed and Doped Chalcogenide Films by MOCVD Processes*, Internat. Patent 067604 A2 (2007)
- [Dove70] D. B. Dove *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **16**, 138 (1970)
- [Emin06] D. Emin, *Phys. Rev. B*, **74**, 035206 (2006)
- [Everspin09] *Spin Torque MRAM*. Everspin Technologies.  
<http://www.everspin.com>
- [Everspin10] *Everspin Technologies takes MRAM to higher densities with 16 megabit product introduction*. Everspin Technologies.  
<http://www.everspin.com>

- [Fantini09] A. Fantini *et al*, *Proc. IMW* (2009), pp. 66-67.
- [Fors05] R. Fors *et al*, *Phys. Rev. B*, **71**, 045305 (2005)
- [Frederikse64] H. P. R. Frederikse *et al*, *Physical Review*, **134**, 2A (1964)
- [Friedrich00] I. Friedrich *et al*, *J. Appl. Phys.* **87**, 9 (2000)
- [Fujii05] T. Fujii *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012107 (2005)
- [Gibbons64] J. F. Gibbons & W. E. Beadle, *Solide-State Electronics*, **7**, 11 (1964)
- [Gill02] M. Gill *et al*, *Tech. Dig. ISSCC* (2002), pp. 202-204.
- [Giraud05] V. Giraud, *Etude des phénomènes électrothermiques liés à l'amorphisation et à la cristallisation d'un matériau à changement de phase pour applications aux mémoires non-volatiles*, thèse 2005, Université Joseph Fourier.
- [Ha03] Y. H. Ha *et al*, *Tech. Dig. VLSI* (2003), pp. 175-176.
- [Hirose76] Y. Hirose & H. Hirose, *J. Appl. Phys.* **47**, 6 (1976)
- [Honigschimmd06] H. Honigschimmd *et al*, *Tech. Dig. VLSI* (2006), pp. 110-111.
- [Hsu08] T.-H. Hsu *et al*, *Tech. Dig. IEDM* (2008), 35.1
- [Huai08] Y. Huai, *AAPPS Bulletin*, **18**, 6 (2008), pp. 33-40.
- [Huang10] B. Huang & J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **81**, 081204 (2010)
- [Hudgens08] S. J. Hudgens, *J. Non-Cryst. Solids*, **354** (2008), pp.2748-2752.
- [Ielmini05] D. Ielmini *et al*, *Solid-State Electronics*, **49** (2005), pp. 1826-1832.
- [Ielmini08] D. Ielmini, *Phys. Rev B*, **78**, 035308 (2008)
- [Im08] D. H. Im *et al*, *Tech. Dig. IEDM* (2008), pp. 1-4.
- [ITRS09] *International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS): Emerging Research Devices* – Ed. 2009. <http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/Home2009.htm>
- [Iwasaki93] H. Iwasaki *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **32**, (1993), pp. 5241-5247.
- [Jaffe71] B. Jaffe *et al*, *Piezoelectric Ceramics*. Academic, New York (1971).
- [Johnson39] W. A. Johnson & R. Mehl, *Trans. AIME*, **135**, 416 (1939)
- [Jullière75] M. Jullière, *Phys. Lett. A*, **54**, 3 (1975), pp.225-226.
- [Jung06] S.-M. Jung *et al*, *Tech. Dig. IEDM* (2006), 2.3
- [Junquera03] J. Junquera & P. Ghosez, *Nature*, **422**, 6931 (2003), pp. 506-509.
- [Kalb07] J. Kalb *et al*, *J. Mater. Res.* **22**, 3 (2007)
- [Kato02] T. Kato *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **41** (2002), pp. 1664-1667.
- [Kim06] D. C. Kim *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 23 (2006)
- [RKim06] R.-Y. Kim *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 102107 (2006)
- [Kim07] K. Kim & S. Y. Lee, *Microelectron. Eng.* **84** (2007), pp. 1976-1981.
- [KKim07] K. M. Kim *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 242906 (2007)
- [RKim08] R.-Y. Kim *et al*, *J. Electrochem. Soc.* **155**, 2 (2008)
- [Kim10] I.-S. Kim *et al*, *Tech. Dig. VLSI Technol.* (2010), pp.203-204.
- [Kinoshita06] K. Kinoshita *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 103509 (2006)
- [Kojima98] R. Kojima *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **37** (1998), pp. 2098-2103.
- [Kojima01] R. Kojima & N. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **40** (2001), pp. 5930-5937.
- [Kolobov04] A. V. Kolobov *et al*, *Nat. Mat.* **3** (2004), pp. 703-708.
- [Kozicki96] M. N. Kozicki & W. C. West, US Patent 5-761-115 (1998).
- [Kozicki03] M. N. Kozicki *et al*, *Superlatt. Microstruct.* **34** (2003), pp. 459-465.

- [Kozicki05] M. N. Kozicki *et al*, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **4**, 3 (2005), pp.331-338.
- [Kund05] M. Kund *et al*, *Tech. Dig. IEDM* (2005), pp. 754-757.
- [Lai98] S. Lai, *IEEE Nonvol. Mem. Technol. Conf.* (1998), pp.6-7.
- [Lai01] S. Lai & T. Lowrey, *Tech. Dig. IEDM* (2001), 36.5.1
- [Lai03] S. Lai, *Tech. Dig. IEDM* (2003), 10.1.1
- [Lai06] E.-K. Lai *et al*, *Tech. Dig. IEDM* (2006), 2.4
- [Lee03] C. H. Lee *et al*, *Tech. Dig. IEDM* (2003), 26.5.1
- [Lee06] T.-Y. Lee *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163503 (2006)
- [Lee07] J. I. Lee *et al*, *Tech. Dig. VLSI* (2007), pp. 102-103.
- [Jlee07] J. Lee *et al*, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007), pp. 3969-3976.
- [Lee08] K.-J. Lee *et al*, *IEEE J. Solide-State Circuits*, **43**, 1 (2008), pp. 150-162.
- [Lencer08] D. Lencer *et al*, *Nat. Mat.* **7** (2008), pp. 972-977.
- [Lombardo07] S. Lombardo *et al*, *Tech. Dig. IEDM* (2005), 35.3
- [Longo08] M. Longo *et al*, *J. Cryst. Growth*, **310** (2008), pp. 5053-5057.
- [Lucovsky73] G. Lucovsky *et al*, *Phys. Rev. B*, **7**, 8 (1973)
- [Molas06] G. Molas *et al*, *IEEE Trans. Electron Dev.* **53**, 10 (2006)
- [Mitkova99] M. N. Mitkova *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 19 (1999)
- [Oh06] J. H. Oh *et al*, *Tech. Dig. IEDM* (2006), pp.1-4.
- [Ohno86] E. Ohno *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **28** (1989), pp. 1235-1240.
- [Ovshinsky68] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968), pp. 1450-1453.
- [Ovshinsky70] S. R. Ovshinsky, *Mat. Res. Bulletin*, **5** (1970), pp. 681-690.
- [Ovshinsky08] S. R. Ovshinsky & S. Kamepalli, *Chemical Vapor Deposition of Chalcogenide Materials via Alternating Layers*, US Patent 0022883 A1 (2009).
- [Owen73] A. E. Owen & J. M. Robertson, *IEEE Trans. Electron.Dev.* **ED20**, 2 (1973)
- [Park07] G.-S. Park *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 222103 (2007)
- [Pellizzer06] F. Pellizzer *et al*, *Tech. Dig. VLSI* (2006), pp. 122-123.
- [Pieteron05] L. van Pieteron *et al*, *J. Appl. Phys.* **97**, 083520 (2005)
- [Pinto71] R. Pinto, *Phys. Lett.* **35(A)**, 3 (1971)
- [Pirovano03] A. Pirovano *et al*, *Tech. Dig. IEDM* (2003), 29.6.1
- [Powell99] R. A Powell & S. Rossnagel, *PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing*, Academic Press (1999). ISBN 0-12-533026-X.
- [Privitera04] S. Privitera *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 15 (2004)
- [Prejbeanu07] I. L. Prejbeanu *et al*, *J. Phys : Cond. Matt.* **19**, 16 (2007)
- [Rajendran10] B. Rajendran, *Phase Change Memory, ERD/ERM Memory Assessment Workshop*, white paper.
- [Ramtron07] *Nonvolatile F-RAM Memory*. Ramtron. <http://www.ramtron.com/products/nonvolatile-memory/>.
- [Raoux07] S. Raoux *et al*, *J. Appl. Phys.* **101**, 044909 (2007)
- [Raoux08] S. Raoux *et al*, *IBM J. Res. & Dev.* **52**, 4/5 (2008)
- [Ritala09] M. Ritala *et al*, *Microelectron. Eng.* **86**, 7-9 (2009)
- [Rosenberg04] M. J. Rosenberg *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 178302 (2004)
- [Salicio09] O. Salicio *et al*, *J. Appl. Phys.* **105**, 033520 (2009)

- [Sawa08] A. Sawa, *Materials Today*, **11**, 6 (2008).
- [Servalli09] G. Servalli, *Tech. Dig IEDM* (2009), 5.7.1
- [Shimojo09] Y. Shimojo *et al*, *Proc. ISSCC – SRAM and Emerging Memory*, **27** (2009), pp. 464-465.
- [Shportko08] K. Shportko *et al*, *Nat. Mat.* **7** (2008), pp. 653-658.
- [Sie72] C. H. Sie *et al*, *J. Non-Crystal. Solids*, **8-10** (1972), pp. 877-884.
- [Sim05] H. Sim *et al*, *Tech. Dig. IEDM* (2005), pp. 758-761.
- [Simmons67] J. G. Simmons & R. R. Verderber, *Proc. Royal Soc. London A*, **301** (1967), pp.77-102.
- [Shin07] W.-C. Shin & Y.-H. Khang, *Method of Forming Phase Change Material Thin Film, and Method of Manufacturing Phase Change Memory Device using the Same*, European Patent 1-806-427-A2 (2007).
- [Symanczyk09] R. Symanczyk *et al*, *Proc. IEEE*, **30**, 8 (2009), pp. 876-878.
- [Szot06] Z. Szot *et al*, *Nat. Mater.* **5**, 312 (2006)
- [Tehrani06] S. Tehrani, *Tech. Dig. IEDM* (2006)
- [Tsai01] W. J. Tsai *et al*, *Tech. Dig. IEDM* (2001), 32.6.1
- [Warren73] A. C. Warren, *IEEE Trans. Electron. Dev.* **20**, 123 (1973)
- [Waser07] R. Waser & M. Aono, *Nat. Mater.* **6**, 11 (2007)
- [Waser09] R. Waser *et al*, *Adv. Mater.* **21** (2009), pp. 2632-2663.
- [Wang08] X. B. Wang *et al*, *IEEE Trans. Magnetism*, **44**, 11 (2008), pp. 2479-2482.
- [Wuttig07] M. Wuttig & N. Yamada, *Nat. Mat.* **6** (2007), pp. 824-832.
- [Wuttig10] M. Wuttig, *Symp. Tutorial MRS* (2010)
- [Yamada86] N. Yamada *et al*, *Proc SPIE* **695** (1986), pp. 79-85.
- [Yamada91] N. Yamada *et al*, *J. Appl. Phys.* **69** (1991), pp.2849-2856
- [Yamada09] N. Yamada *et al*, *Proc. E/PCOS* (2009), pp. 23-28.
- [Yusu05] N. Yusu *et al*, *Proc E/PCOS* (2005)
- [Zhu08] J. G. Zhu, *Proc. IEEE*, **96**, 11 (2008), pp. 1786-1798.



# Chapitre 2

## Les méthodes d'élaboration et de caractérisation de films minces de matériaux à changement de phase

---

<b>2.1- Le dépôt par voie physique .....</b>	<b>59</b>
2.1.1- Introduction.....	59
2.1.2- Principe de la pulvérisation cathodique .....	59
2.1.3- L'effet magnétron .....	60
2.1.4- La pulvérisation réactive.....	61
2.1.5- Le réacteur de dépôt Alliance Concept CT200.....	61
2.1.6- Conditions de dépôt sur le réacteur CT200.....	63
<b>2.2- Le dépôt par voie chimique .....</b>	<b>64</b>
2.2.1- Définition du dépôt chimique en phase vapeur.....	64
2.2.2- Les mécanismes mis en jeu.....	64
2.2.3- Limites de la CVD classique.....	65
2.2.4- La MOCVD à injection pulsée.....	66
2.2.5- Principe du dépôt CVD assisté par plasma .....	67
2.2.6- La chambre de dépôt PE-MOCVD AltaCVD.....	69
<b>2.3- Les outils de caractérisation.....</b>	<b>74</b>
2.3.1- La spectroscopie d'émission optique .....	74
2.3.2- Caractérisations par faisceau d'ions et d'électrons .....	74
2.3.3- La spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	75
2.3.4- La diffraction par rayons X (XRD).....	76
2.3.5- La réflexion par rayons X (XRR) .....	76
2.3.6- La spectroscopie Raman .....	77
2.3.7- La réflexion optique et la résistivité électrique en température .....	77
2.3.8- Les tests électriques sur dispositifs intégrés .....	80
<b>2.4- Conclusion .....</b>	<b>85</b>





Dans ce chapitre, nous détaillons les deux méthodes d'élaboration mises en œuvre : la pulvérisation cathode magnétron et la PE-MOCVD à injection. Nous présentons les principes relatifs à ces deux techniques de dépôt ainsi que les principales caractéristiques des deux bâtis utilisés. Nous nous concentrons plus en détail sur l'équipement de PE-MOCVD qui est un prototype qualifié au cours de cette thèse. Nous présentons ensuite la méthode de traitement thermique appliquée sur certains dépôts ainsi que le procédé de fabrication des dispositifs électriques intégrant les matériaux élaborés. Nous décrivons finalement les principales techniques de caractérisation employées pour l'analyse physico-chimique, l'évaluation des propriétés de changement de phase et la caractérisation électrique des dispositifs tests.

## 2.1- Le dépôt par voie physique

### 2.1.1- Introduction

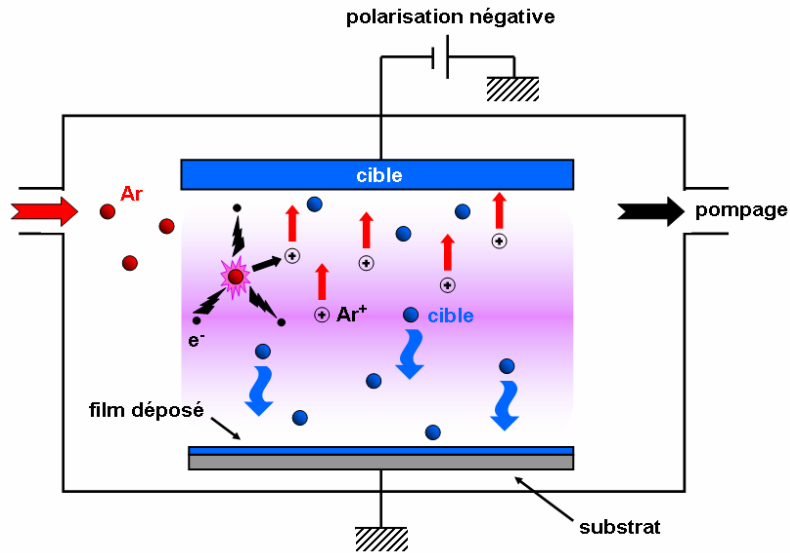
Les procédés de dépôt physique en phase vapeur appelés PVD (pour *Physical Vapour Deposition*) constituent un ensemble de techniques de synthèse de revêtements métallurgiques ou de films céramiques trouvant leurs applications dans des domaines aussi divers que la mécanique, l'optique, l'électronique, les industries chimique ou aéronautique, [Manasterski05]. D'un point de vue général, les revêtements sont réalisés à basse pression ( $< 0,1$  mbar) suivant trois étapes : la création d'une vapeur métallique à partir d'une source (ou cible), son transport au sein d'un réacteur et sa condensation à la surface d'un substrat à revêtir. On parle de pulvérisation cathodique lorsque le mode d'obtention de la vapeur métallique se fait par effet mécanique avec assistance plasma.

### 2.1.2- Principe de la pulvérisation cathodique

La polarisation négative de l'ordre de 1 à 3 kV d'une électrode (cible) en présence d'une atmosphère raréfiée d'argon, à une pression d'environ  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  mbar, conduit à l'établissement d'une décharge luminescente entre la cible et les parois du réacteur [Jiang92]. Ces dernières, reliées à la masse, jouent le rôle d'anode. Les ions  $Ar^+$  créés dans la décharge sont accélérés dans la gaine cathodique et acquièrent ainsi de l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner (i) l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, (ii) l'implantation de l'ion incident, (iii) la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge ou (iv) l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge. L'importance relative de ces différents phénomènes dépend des caractéristiques de la décharge et des propriétés chimiques et physiques de la cible. Le principe de la décharge DC est décrit en **Fig. 2.1**.

Lors de leur trajet entre la cible et le substrat, les atomes de métal pulvérisés subissent des collisions avec les atomes d'argon, au cours desquelles ils sont susceptibles de transférer une partie de leur énergie cinétique. Le nombre de collisions est proportionnel à la distance parcourue par l'atome pulvérisé et à la pression de travail. Pour une décharge d'argon à  $10^{-2}$  mbar, le libre parcours moyen (lpm) des atomes pulvérisés, c'est-à-dire la distance moyenne entre deux collisions successives avec des atomes d'argon, est d'environ 1 cm.

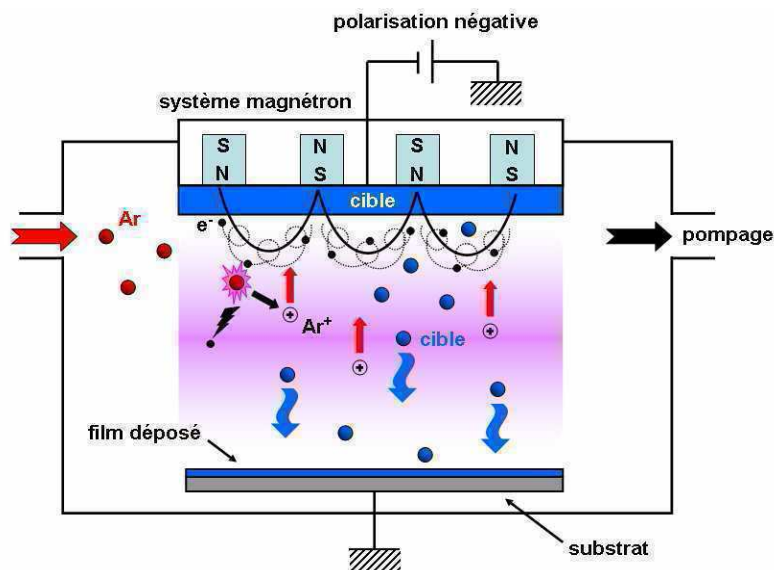
La distance séparant la cible du substrat à revêtir étant usuellement de l'ordre d'une dizaine de centimètres, la majeure partie des atomes pulvérisés perdent l'essentiel de leur énergie cinétique au cours des différentes collisions et atteignent le substrat à l'état thermalisé, c'est-à-dire avec une énergie cinétique de l'ordre de 0,1 eV, ce qui nuit à l'intégrité physique des dépôts. C'est l'un des principaux inconvénients de la décharge DC. Le second problème inhérent à ce type de méthode est le faible taux d'ionisation de la décharge qui conduit à de faibles vitesses de dépôt.



**Fig. 2.1** : Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique utilisant l'argon comme gaz de pulvérisation.

### 2.1.3- L'effet magnétron

Pour remédier aux inconvénients de la décharge DC évoqués précédemment, la cible peut être équipée d'un dispositif magnétron [Penning36] [Penning39], constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses. Une pièce polaire ferme le circuit magnétique d'un côté, tandis que la cible, amagnétique pour autoriser l'effet magnétron, laisse les lignes de champ se refermer au sein de la phase gazeuse, ce qui a pour effet de piéger les électrons secondaires et ainsi d'accroître leur possibilité de rencontrer un atome d'argon dans le cadre d'une interaction ionisante. Un plasma dense est alors généré au niveau de l'entrefer des aimants, ce qui conduit, malgré une érosion hétérogène de la cible, à augmenter considérablement le courant de décharge et, par la suite, la vitesse de dépôt. L'utilisation d'un magnétron conduit également à une diminution sensible de la pression d'amorçage de la décharge aux alentours de  $10^{-3}$  mbar, il est ainsi possible de travailler à plus basse pression, ce qui favorise la synthèse de films denses. Un tel dispositif est décrit en **Fig. 2.2**.



**Fig. 2.2** : Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron.

### 2.1.4- La pulvérisation réactive

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

### 2.1.5- Le réacteur de dépôt Alliance Concept CT200

L'équipement Alliance Concept Cluster Tool 200mm (AC CT 200) utilisé au cours de cette étude se compose de plusieurs modules représentés sur la Fig. 2.3. Un robot situé dans la chambre de transfert permet la distribution de plaquette 200 mm dans les différents modules. Dans les sous-parties suivantes, nous passons en revue les fonctions de ces différents modules.

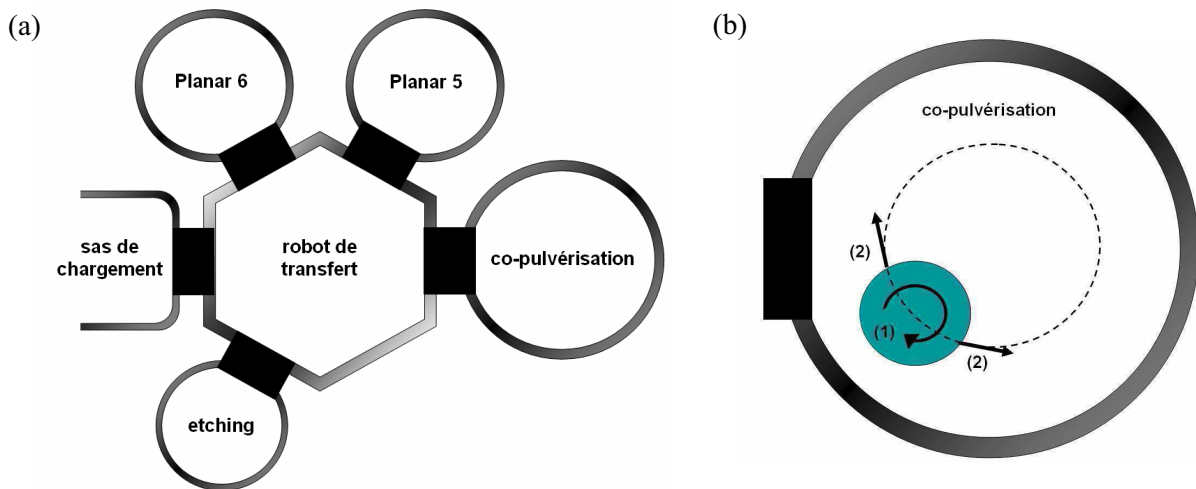


Fig. 2.3 : Représentation schématique (a) de l'équipement AC CT200 et (b) du mouvement du porte substrat dans la chambre de co-pulvérisation.

#### 2.1.5.1- La préparation de surface (chambre « etching »)

Cette chambre permet de préparer les surfaces des wafers avant dépôt. Une légère gravure de surface (de 1 à 5 nm) que l'on appelle « pré-clean » est effectuée à l'aide d'un plasma d'argon. Les couches résiduelles d'oxyde et de contamination (hydrocarbures, vapeurs d'eau) nuisant à l'adhérence sont éliminées. Cette étape est réalisée systématiquement sur les plaques électriques avant dépôt du matériau à changement de phase. Le porte-substrat de cette chambre peut être animé d'un mouvement de satellisation (la plaque tourne sur elle-même) afin d'homogénéiser le pré-clean.

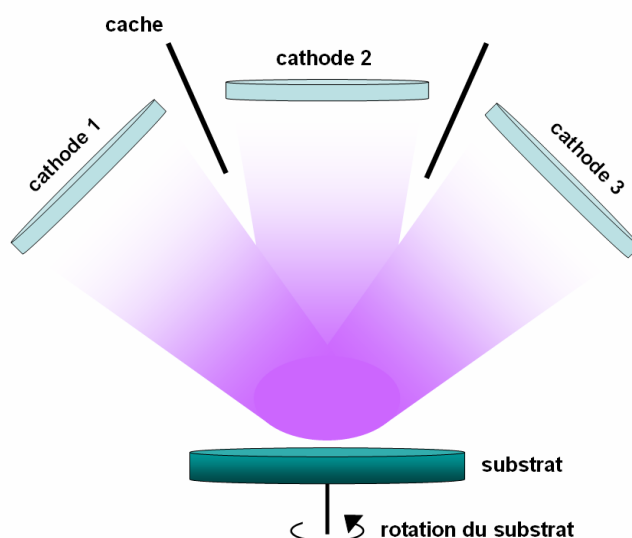
### 2.1.5.2- La pulvérisation DC ou RF (chambres « Planar » 5 et 6)

Ces chambres permettent une pulvérisation « simple » avec une cible 200 mm. L'une des chambres comporte une cible uniquement alimentée par un générateur DC tandis que l'autre est équipée d'une cible alimentée à la fois par un générateur DC et un générateur RF, permettant de déposer des métaux mais également des isolants ou céramiques. Les puissances maximales appliquées aux générateurs DC et RF sont respectivement 3 kW et 5 kW. Les cathodes sont équipées de magnétons fixes, le porte-substrat peut être animé d'un mouvement de satellisation.

### 2.1.5.3- La co-pulvérisation (chambre « co-pulvérisation »)

Cette chambre est équipée de trois cibles dont deux peuvent être alimentées en DC et RF alors que la dernière est alimentée uniquement en DC. Les puissances maximales appliquées par les générateurs RF sont de 1 kW contre 2 kW pour les générateurs DC. Les trois cibles sont équipées de magnétons fixes. Le porte-substrat peut être animé à la fois d'un mouvement de satellisation et d'un mouvement de rotation (respectivement les mouvements 1 et 2 de la **Fig. 2.3**) afin d'améliorer l'uniformité des couches.

Cette méthode consiste à pulvériser plusieurs cibles différentes (deux ou trois dans notre cas) en les orientant de manière à ce que les plasmas créés se superposent au niveau du substrat (**Fig. 2.4**). Les cibles sont séparées les unes des autres par des caches. De plus, la chambre de co-pulvérisation est équipée d'un porte-substrat animé d'une rotation lui permettant de se positionner verticalement sous le centre de chacune des cibles. Ce procédé a donc permis d'étudier plusieurs stœchiométries de différents alliages en jouant sur les puissances appliquées à chaque cathode. Des couches de GeTe à différentes stœchiométries ont ainsi pu être élaborées à partir de la pulvérisation de deux monocibles de même qu'un alliage innovant de GeTeC fabriqué à partir d'une monocible de GeTe stœchiométrique et d'une cible de graphite.



**Fig. 2.4 :** Chambre de co-pulvérisation du réacteur CT200.

### 2.1.6- Conditions de dépôt sur le réacteur CT200

Les conditions standard des dépôts de fines couches de matériaux à changement de phase sont les suivantes :

- atmosphère d'argon avec un débit de 50 sccm
- pression de  $5.10^{-3}$  mbar
- porte-substrat non régulé en température

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

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

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

matériau déposé	type de pulvérisation	débit de gaz [sccm]	puissance appliquée sur cible [W]	vitesse de dépôt [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]	uniformité [%]
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	simple	Ar : 50	100	6,6	3,1
GeTe	simple	Ar : 50	100	6,1	4,3
$\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$	co-pulvérisation	Ar : 50	Ge : 200 Te : 20 à 60	7,2 - 12,2	4,6 - 5,6
GeTe-N(2-10%)	réactive	Ar : 49 à 45 N : 1 à 5	100	5,8 - 6,2	9 - 12,9
GeTe-C(2-10%)	co-pulvérisation	Ar : 50	GeTe : 90 à 35 C : 75 à 150	3,2 - 5,6	10,8 - 18,2-

**Tab. 2.1** : Paramètres d'élaboration principaux pour le dépôt de différents matériaux à changement de phase par pulvérisation cathodique magnétron (équipement AC CT 200).

La méthode d'élaboration par pulvérisation cathodique est une technique relativement simple à mettre en œuvre et qui permet d'étudier de nombreux matériaux grâce au principe de co-pulvérisation. Cependant, d'un point de vue industriel, cette méthode de dépôt montre certains inconvénients, en particulier une trop grande inhomogénéité en épaisseur et généralement un mauvais recouvrement sur des structures en trois dimensions.

## 2.2- Le dépôt par voie chimique

Le dépôt par voie chimique diffère du dépôt par pulvérisation dans le sens où ce sont des réactions chimiques qui vont gouverner les mécanismes de croissance des films. Cette méthode d'élaboration, bien que plus difficile à mettre en œuvre en terme de pureté du matériau déposé, est particulièrement indiquée pour remplir de petites structures et ainsi augmenter la densité d'intégration des dispositifs électroniques. Au cours de cette thèse, nous ne nous intéressons qu'au dépôt chimique en phase vapeur.

### 2.2.1- Définition du dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur, couramment appelé CVD (pour *Chemical Vapor Deposition*), est un procédé au cours duquel le film solide est formé sur un substrat via une ou plusieurs réactions chimiques à partir d'une phase gazeuse [Lami88]. Les réactions chimiques mises en jeu sont généralement initiées et entretenues par apport d'énergie thermique. On parle alors de CVD thermique. Néanmoins, les réactions peuvent être activées par d'autres moyens. En particulier, nous verrons plus loin que l'utilisation d'un plasma permet d'activer les réactions sans forcément chauffer le substrat. On parle alors de PECVD (pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*).

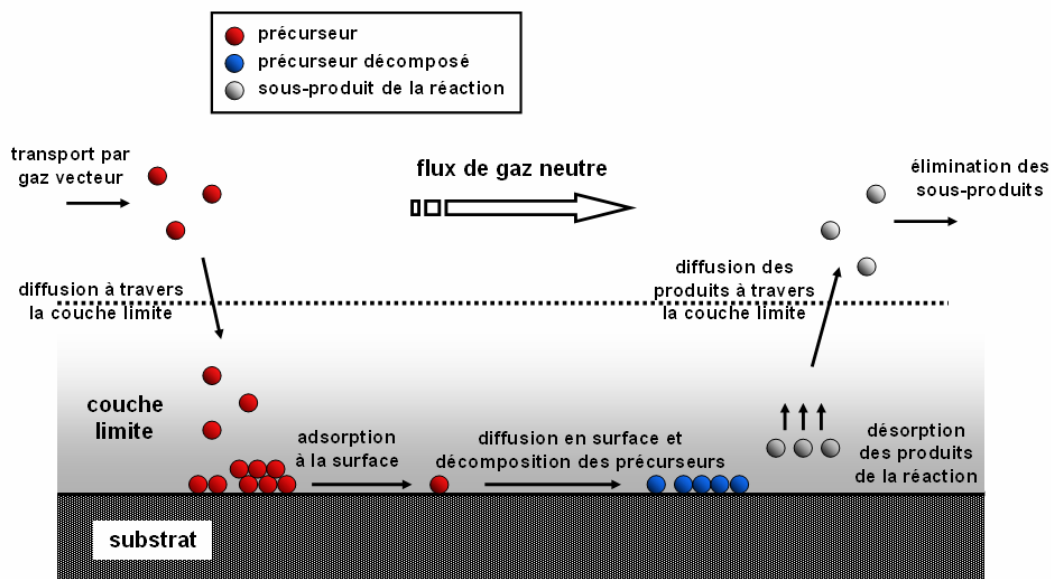
### 2.2.2- Les mécanismes mis en jeu

Les phénomènes mis en jeu dans le procédé CVD relèvent de trois domaines : l'hydrodynamique des fluides, la thermodynamique chimique et la cinétique chimique. La compréhension du comportement dynamique des fluides est nécessaire pour décrire le transport des espèces chimiques et des espèces réactives gazeuses vers la surface à recouvrir ainsi que l'évacuation des produits de la réaction.

Le substrat est immergé dans un flux de gaz. La modélisation de l'écoulement des gaz au voisinage de la surface du substrat conduit à l'introduction du concept de « couche limite ». Il s'agit de la zone de transition dans laquelle la vitesse du gaz passe de sa valeur moyenne à la valeur nécessairement nulle sur la surface. Dans cette couche limite, il existe également un gradient de température et de concentration des espèces réactives. Au cours du dépôt, les gaz réactifs et les gaz produits diffusent en sens inverse à travers la couche limite. L'apport de matière à la surface dépend donc des coefficients de diffusion des espèces et des caractéristiques de la couche limite telle que son épaisseur. Lorsque les espèces réactives sont parvenues jusqu'à la surface, ce sont les lois de la thermodynamique chimique qui renseignent sur les réactions chimiques possibles, mais c'est ensuite la cinétique des réactions qui détermine leur déroulement.

La séquence des différentes étapes du dépôt est la suivante comme montrée sur la **Fig. 2.5** :

1. transport des différentes espèces gazeuses vers la surface
2. diffusion des différentes espèces gazeuses à travers la couche limite
3. adsorption de ces espèces sur la surface
4. décomposition des précurseurs gazeux sur le substrat, déplacement des espèces en surface, incorporation dans le réseau
5. désorption des sous-produits gazeux de la réaction
6. diffusion des produits de la réaction à travers la couche limite
7. élimination des sous-produits de la réaction loin du substrat



**Fig. 2.5 :** Les différentes étapes du dépôt chimique en phase vapeur (dépôt CVD).

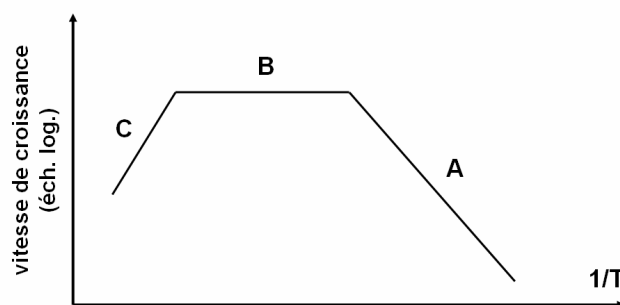
C'est l'étape la plus lente de la séquence décrite ci-dessus qui va déterminer la vitesse de croissance du film. Nous distinguons trois régimes différents de dépôt selon la température de la surface du substrat. Ces trois régimes sont représentés sur la **Fig. 2.6**.

- Dépôt contrôlé par la surface (régime cinétique, noté A sur la **Fig. 2.6**) : nous considérons ici un flux important d'espèces réactives sur la surface, mais des réactions chimiques lentes. Le taux de dépôt, qui est limité par la cinétique des réactions, dépend fortement de la température de surface.
- Dépôt contrôlé par la diffusion (noté B sur la **Fig. 2.6**) : le dépôt est limité par l'apport de matière à la surface et non plus par la vitesse des réactions chimiques. Comme la diffusion dépend peu de la température, ce type de régime contrôlé par la diffusion à travers la couche limite est peu sensible à la température du substrat.
- Dépôt en phase gazeuse (noté C sur la **Fig. 2.6**) : lorsque la température au voisinage du substrat est trop élevée, des réactions en phase gazeuse se produisent avant même que le gaz n'atteigne le substrat. Le taux de croissance du film diminue donc.

### 2.2.3- Limites de la CVD classique

En CVD classique, les précurseurs utilisés se présentent le plus souvent sous forme solide à température ambiante et à pression atmosphérique. Il est donc nécessaire de les évaporer pour générer la phase gazeuse. Cette évaporation est réalisée par chauffage de la poudre déposée dans un creuset réfractaire. Un flux de gaz neutre est soufflé au dessus du creuset pour emporter les vapeurs. Dans tous ce cas, le flux de vapeurs générées dépend de la température d'évaporation et du flux de gaz porteur ainsi que de la surface libre d'échange de la poudre dans le cas d'une source solide. Une autre possibilité est de dissoudre les précurseurs solides dans un solvant et d'évaporer la solution dans un bulleur dans lequel passe le gaz vecteur, on parlera alors de MOCVD (pour *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*). Pour le dépôt de composés complexes, il est nécessaire d'avoir un évaporateur par précurseur utilisé puisque ceux-ci présentent des températures d'évaporation généralement différentes.





**Fig. 2.6 :** Représentation des différents régimes de croissance d'un film déposé par CVD en diagramme d'Arrhenius.

Une caractéristique commune à ces sources classiques d'évaporation est le chauffage prolongé des précurseurs pendant toute la durée de dépôt. Or les précurseurs utilisés sont thermiquement instables, notamment ceux des éléments de terre rares, et leur tension de vapeur évolue au cours du temps lorsqu'ils sont chauffés. Cette évolution des caractéristiques physico-chimiques des précurseurs est un obstacle majeur à la reproductibilité des dépôts.

Face à ce problème, de nombreux groupes ont cherché à modifier le principe d'évaporation des précurseurs en créant de nouveaux types de sources CVD.

## 2.2.4- La MOCVD à injection pulsée

La technique d'élaboration par MOCVD à injection pulsée permet de préparer des composés complexes de stœchiométrie variable de façon relativement souple à partir de précurseurs instables thermiquement. L'idée est de garder le précurseur à la température ambiante et sous gaz neutre pendant la durée du dépôt et de n'introduire que des microquantités de précurseurs dans l'évaporateur, afin d'avoir une évaporation « *flash* ». Ainsi, le précurseur qui est conservé à la température ambiante n'évolue pas au cours du dépôt et son évaporation instantanée par microquantité permet d'éviter toute décomposition avant sa vaporisation.

### 2.2.4.1- Principe

Les précurseurs se présentent sous forme liquide à la température ambiante. Pour cela on peut dissoudre le précurseur solide dans un solvant approprié ou travailler directement avec un précurseur à l'état liquide selon les propriétés du précurseur. Cette solution est placée dans un réservoir maintenu à température ambiante et dans une ambiance de gaz neutres, à une pression supérieure à celle de l'évaporateur. Ce réservoir est connecté à une micro-vanne électromagnétique très rapide de type injecteur d'essence qui permet l'introduction de microquantités de liquide dans un évaporateur, où se produit une volatilisation *flash* du précurseur [Séateur93] [Felten96]. Cette méthode permet notamment le dépôt à partir de précurseur très faiblement volatils et dont l'utilisation est impossible en CVD classique.

L'injection précise de la quantité de liquide est contrôlée par le temps d'ouverture de l'injecteur (typiquement quelques millisecondes) et par la fréquence d'injection (de l'ordre du Hertz).

### 2.2.4.2- Paramètres du dépôt en CVD à injection

Dans les procédés CVD classiques, les quantités de précurseurs introduites sont contrôlées par la température des sources et le débit de gaz vecteur. Dans le cas de la CVD à injection, le débit d'espèces réactives dans le réacteur est uniquement contrôlé par le débit d'injection de ces espèces, qui dépend des paramètres suivants:

- la concentration des précurseurs dans la solution
- la viscosité de la solution
- le temps d'ouverture de l'injecteur
- la fréquence d'injection
- le différentiel de pression entre le réservoir et l'évaporateur

Ainsi, le choix et le contrôle de l'ensemble de ces paramètres sont essentiels pour avoir une bonne reproductibilité de la quantité de liquide injectée. La croissance du film est contrôlée par :

- le débit d'injection (défini par les paramètres ci-dessus)
- la température du substrat
- la nature et le débit des gaz vecteurs et actifs
- la pression totale et les pressions partielles des gaz vecteur et actifs
- la configuration expérimentale du procédé (géométrie de la chambre, distance évaporateur / substrat, ...)

Comme dans tout procédé CVD, une étape importante est de déterminer les conditions permettant d'obtenir le matériau à la composition désirée. Dans le cas de la source à injection, la composition du matériau va dépendre de la proportion des précurseurs injectée (pour des conditions de dépôt données). Or les différents précurseurs n'ont pas les mêmes rendements de décomposition et de dépôt. Aussi la composition du film est-elle différente de la composition de la solution.

#### 2.2.4.3- Avantages du procédé d'injection

Les avantages du procédé MOCVD à injection par rapport à la technique CVD classique sont les suivants :

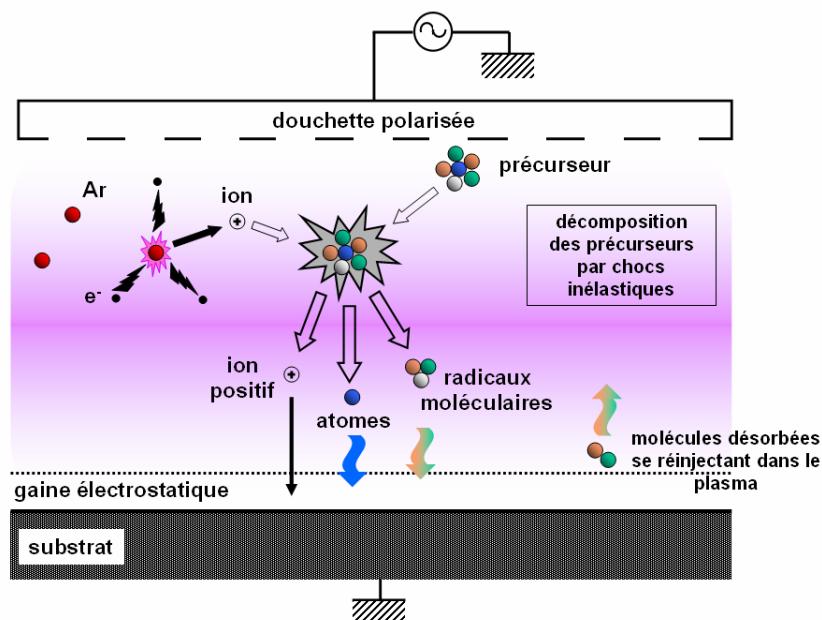
- Le maintien des précurseurs à température ambiante et sous atmosphère inerte permet l'utilisation de précurseurs thermiquement instables.
- Pour une pression donnée, le débit des espèces réactives provenant de l'évaporation des précurseurs dans la phase gazeuse est uniquement dépendant du débit d'injection. Une grande gamme de taux de croissance peut donc être obtenue en jouant sur la fréquence et le temps d'ouverture de l'injection.
- L'échelle de temps très courte de l'évaporation permet :
  - l'utilisation de fortes tensions de vapeur pouvant être générées même à partir de précurseurs peu volatils
  - de mélanger des précurseurs ayant des températures d'évaporation différentes dans une même solution et d'évaporer cette solution en se plaçant à une température supérieure (ou égale) à la température d'évaporation la plus élevée.

### 2.2.5- Principe du dépôt CVD assisté par plasma

Cette technique de dépôt utilise un plasma de type « froid » hors équilibre thermodynamique local afin d'activer les réactions de dépôt CVD. Le dépôt a lieu généralement à basse température (< 300°C) et à basse pression (quelques millibar au maximum).

Un plasma est formé entre le substrat et une douchette polarisée par application d'un champ électrique alternatif ou continu. Une partie des électrons (les plus énergétiques) du plasma favorise, par chocs inélastiques, les processus de dissociation et d'ionisation des molécules de précurseur qui vont générer les espèces réactives du plasma (radicaux moléculaires, atomes et ions). Les espèces neutres (radicaux

et atomes) vont diffuser jusqu'à la surface pour participer à la croissance du film. De plus, les espèces chargées positivement vont être fortement accélérées au niveau de la gaine électrostatique et vont interagir avec la surface. Les molécules désorbées par les réactions de surface et par le bombardement ionique, se réinjectent dans le plasma. Un équilibre s'établit entre les réactions qui ont lieu dans le plasma et à la surface. Le principe de la PECVD est présenté en **Fig. 2.7**.



*Fig. 2.7 : Schéma de principe du dépôt PECVD.*

Les paramètres importants du dépôt PECVD sont listés ci-dessous. L'ajustement de l'ensemble de ces paramètres conduit à modifier les réactions se produisant en phase gazeuse ou à la surface du substrat. La composition, la structure et, par conséquent, les propriétés du film élaboré, dépendent directement des conditions dans lesquelles le plasma est généré.

#### La pression

La pression de travail influe fortement sur les réactions en phase gazeuse. En effet ce paramètre influe sur le libre parcours moyen des espèces constituant le plasma et donc agit directement sur la température des électrons et le caractère collisionnel ou non des gaines. Cette propriété de gaine modifiera l'énergie des ions arrivant sur la surface du substrat pouvant ainsi changer les réactions de croissance.

#### La puissance

Augmenter la puissance revient principalement à augmenter la densité électronique du plasma et donc à accentuer les phénomènes de dissociation et d'ionisation. Par conséquent, l'augmentation de la puissance peut générer une plus grande quantité d'espèces réactives dans le plasma.

#### La température du substrat

Les réactions à la surface du substrat sont particulièrement sensibles à la température. Une augmentation de celle-ci favorise la diffusion et la désorption des espèces adsorbées. De plus, une hausse de température conduit à une densification du matériau et à une réduction des ligands incorporés dans les couches déposées. Contrairement à la CVD classique, la vitesse de dépôt peut diminuer avec l'accroissement de la température du substrat [Andosca92] [Deshmukh96].

### La fréquence générant le plasma

La fréquence d'excitation du plasma modifie la nature, la quantité des espèces réactives et le bombardement ionique (fonction de distribution en énergie des ions). La fréquence la plus utilisée est 13,56 MHz.

### La géométrie de la chambre

Le volume et la forme du réacteur, la position du substrat par rapport au plasma et la zone d'introduction du précurseur jouent un rôle important dans le transport et la formation des espèces réactives participant au processus de dépôt.

## 2.2.6- La chambre de dépôt PE-MOCVD AltaCVD

L'équipement AltaCVD est un réacteur de dépôt PE-MOCVD développé par la société Altatech dans le cadre d'un projet *Minalogic* intitulé AltaCVD300. Cette chambre CVD à injection liquide a été initialement prévu pour la réalisation de couche d'oxydes métalliques et de métaux sur plaquettes 200 mm pour des applications de type CMOS (pour *Complementary Metal Oxide Semiconductor*). A ce titre, l'équipement a démontré de très bonnes potentialités avec notamment le dépôt de films minces  $\text{HfO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  présentant de bonnes propriétés physiques et une divergence d'épaisseur de moins de 2% sur une plaquette 200 mm pour une épaisseur moyenne de 10 nm. Le réacteur a ensuite été modifié pour le dépôt de films minces de chalcogénures à base de précurseurs toxiques, très sensibles à l'environnement et difficiles à manipuler du fait de leurs propriétés physiques. Ces modifications ont consisté en la mise en sécurité de l'équipement avec l'automatisation de toutes les vannes de distribution des gaz et des liquides, l'installation de lignes à double parois et la mise en place d'un extracteur de vapeurs et de détecteurs de fuite.

Les attraits principaux de cet équipement sont, d'une part, l'architecture de la douche et des flux de pompage. En effet, la conception des événements de pompage et de la douche offrent l'avantage de mélanger les gaz réactifs et les vapeurs de précurseurs en sortie de douche, au plus près du substrat. Ceci améliore considérablement la qualité et l'uniformité des couches obtenues en évitant les réactions chimiques parasites entre les précurseurs et les gaz réactifs préalablement au dépôt. D'autre part, un système de vaporisation innovant permet d'étendre la capacité de vaporisation de précurseurs.

Ce réacteur est installé dans la salle blanche du LETI et raccordé à une plate-forme Brooks de distribution de plaquettes 200 / 300 mm. Cette plate-forme développée par la société UNAXIS est initialement équipée de cinq emplacements de raccords dont deux sont occupés par la chambre de dépôt et par un module de transfert sous vide des plaquettes vers un XPS pour des mesures quasi-*in situ* (Fig. 2.8).

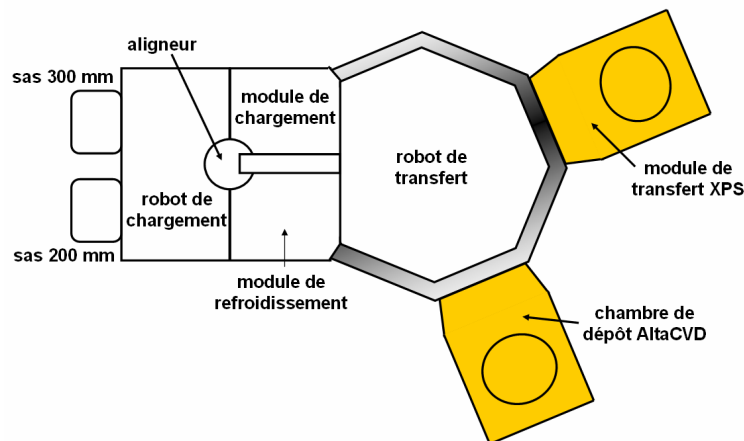


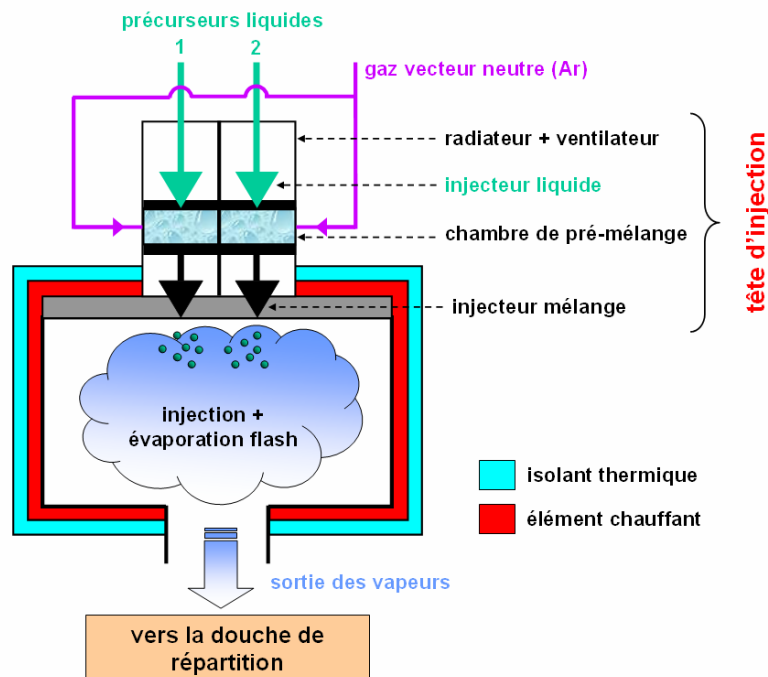
Fig. 2.8 : Disposition de la plate-forme de distribution 200 / 300 mm Brooks.

### 2.2.6.1- L'évaporateur « double injecteur »

Ce système, développé par la société Kemstream, présente l'intérêt de vaporiser les précurseurs avec des tailles de gouttes très inférieures à celles obtenues dans les vaporisateurs pulsés concurrents. Il est possible d'atteindre des tailles de gouttes d'environ 20  $\mu\text{m}$  comparativement à 300  $\mu\text{m}$  obtenues sur d'autres vaporisateurs.

L'évaporateur, schématisé en **Fig. 2.9**, comporte un injecteur de liquide, une chambre de pré-mélange et un injecteur de mélange puis de la chambre d'évaporation à proprement dit. L'injecteur de liquide introduit de façon pulsée le précurseur CVD liquide dans la chambre de pré-mélange alimentée en gaz vecteur neutre sous pression. Le liquide à évaporer est ainsi mélangé avec le gaz vecteur avant son injection dans l'évaporateur. L'injecteur de mélange introduit de façon pulsée le mélange précurseur liquide + gaz vecteur sous forme d'un aérosol de fines gouttelettes dans l'enceinte d'évaporation chauffée. Ceci permet l'évaporation instantanée des précurseurs CVD. Les temps d'ouverture des injecteurs en fonctionnement normal peuvent être réduits jusqu'à 2 ms avec une fréquence variable de 0,1 Hz à 10 Hz. Ceci permet un contrôle très précis des quantités injectées.

Le four d'évaporation placé entre le système d'injection et la douche de répartition dans l'enceinte, au delà de sa fonction initiale de passage en phase gazeuse des précurseurs vaporisés, joue également le rôle de régulateur et d'homogénéisateur de précurseurs. Ce système permet donc de garantir une bonne homogénéité du mélange des précurseurs et de contrôler très finement les quantités respectives de chaque précurseur dans la vapeur à l'entrée de la douche de répartition.



**Fig. 2.9** : Schéma de principe de l'évaporateur 2 têtes d'injection du réacteur AltaCVD.

### 2.2.6.2- La chambre de dépôt «AltaCVD »

Les précurseurs sont conservés sous forme liquide dans des conteneurs. Lors du dépôt, ces conteneurs sont pressurisés à 4 bars à l'aide d'argon ; le liquide est alors poussé vers l'évaporateur via les lignes d'injection. Après avoir été évaporées, les vapeurs de précurseurs sont réparties uniformément dans la chambre de dépôt à travers une douchette de répartition chauffée et électriquement polarisable. Les

réactions de décomposition et de croissance sont thermiquement activées à la surface du substrat par chauffage à travers un porte-substrat chauffant dont la distance avec la douchette de répartition est ajustable. Le système de dépôt complet est présenté en **Fig. 2.10**.

L'équipement offre aussi la possibilité d'assister le dépôt à l'aide d'un plasma. Cette assistance plasma permet, entre autre, d'élaborer des films à plus basse température par rapport à un procédé en MOCVD classique comme expliqué dans le paragraphe 2.2.5. Deux générateurs peuvent être utilisés : un générateur BF (400 kHz) et un générateur RF (13,56 MHz). L'intérêt est de pouvoir comparer les fréquences d'excitation du plasma sur la fragmentation des précurseurs. La fréquence d'excitation va modifier la densité des électrons, l'énergie des ions, mais aussi la fonction de distribution des électrons. Il est donc, en théorie, possible d'augmenter la dissociation du précurseur tout en conservant un plasma peu dense limitant la dissociation des sous-produits organiques de réaction. Un petit hublot intégré au bâti de dépôt permet d'analyser la lumière émise par le plasma grâce à un spectromètre d'émission optique (OES pour *Optical Emission Spectrometer*).

Différents gaz peuvent être injectés dans le milieu réactif, aussi bien pour assurer le transport des vapeurs de précurseurs jusqu'à la surface que pour participer aux réactions de croissance ou de dissociation en assistance plasma. Dans ce dernier cas, le gaz est dit réactif et peut servir au dopage des matériaux élaborés. Les gaz disponibles sont : Ar (gaz neutre utilisé comme vecteur en CVD et comme dissociateur en PECVD), H<sub>2</sub> (gaz réducteur utilisé comme dissociateur et comme réactif en PECVD), N<sub>2</sub> (utilisé comme réactif dopant en PECVD), NH<sub>3</sub> (utilisé comme dopant en CVD et en PECVD), CH<sub>4</sub> (utilisé comme dopant en CVD et en PECVD). Une ligne supplémentaire d'argon existe au niveau du porte-substrat pour éviter un dépôt sous le porte-substrat. En outre, pour assurer une bonne reproductibilité des dépôts, il a été prévu une procédure de nettoyage par plasma de la chambre. Le gaz utilisé est alors du NF<sub>3</sub> éventuellement dilué dans de l'argon. Le fluor, dissocié par plasma étant un élément très électronégatif, il se lie ainsi très facilement aux espèces déposées sur les parois du réacteur pour former de nouvelles espèces fluorées beaucoup plus volatiles et donc facilement éliminables à travers le pompage. L'AltaCVD est en outre raccordé à un *scrubber* (laveur et décontamineur des effluents gazeux). Ceci est obligatoire compte tenu des précurseurs utilisés.

Les différents paramètres qu'il est possible de modifier sont les suivants :

- paramètres d'injection :
  - fréquence d'injection
  - temps d'ouverture des injecteurs liquides
  - temps d'ouverture des injecteurs de mélange
  - pression des chambres de pré-mélange
- paramètre de dépôt :
  - température de la douche de répartition
  - température du porte-substrat
  - hauteur du porte-substrat
  - pression totale
  - nature et débit des gaz « procédé »
- paramètres du plasma :
  - fréquence d'excitation RF (13.56 MHz) ou BF (400 kHz)
  - puissance

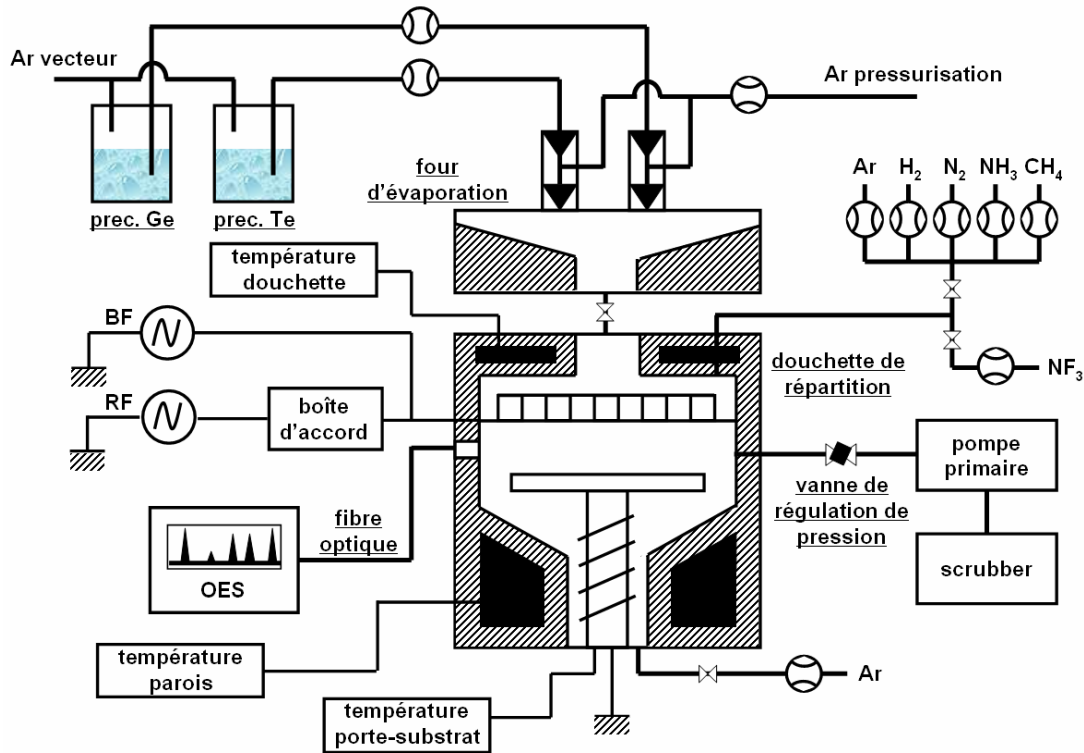


Fig. 2.10 : Réacteur de dépôt PE-MOCVD AltaCVD.

#### 2.2.6.3- Le spectromètre d'émission optique

Le dispositif est principalement composé d'une fibre optique raccordée à un hublot placé entre la douchette et le porte-substrat permettant une mesure entre 200 nm et 800 nm ainsi que d'un spectromètre à capteur CCD faisant office de monochromateur et de détecteur. Le signal converti est ensuite transmis vers un ordinateur où les spectres sont traités soit en statique par une reconnaissance des pics, soit en dynamique par suivi de l'évolution de chaque longueur d'onde au cours du temps (méthode dite du *endpoint*). Il est ainsi possible d'identifier un changement de concentration d'une espèce donnée au cours du procédé. Cet outil a principalement été utilisé pour suivre le nettoyage de la chambre de dépôt par plasma

#### 2.2.6.4- Le module de transfert XPS quasi *in situ*

Ce module de transfert XPS développé par la société ADIXEN permet via une valise de transfert d'analyser les films déposés dans la chambre AltaCVD par XPS sans remise à l'air. Le niveau de vide permis à l'intérieur de cette valise, de l'ordre de  $10^{-3}$  mbar permet de stocker plusieurs jours une plaquette sans modifications de l'environnement chimique à la surface. Les avantages de cette caractérisation XPS quasi *in situ* s'articulent autour de deux axes principaux :

- Pas d'oxydation parasite des couches déposées. Ce point est particulièrement important pour la compréhension des mécanismes intervenant lors des tout premiers instants de la croissance de couches ultra fines, en particulier quand celles-ci comportent des matériaux extrêmement sensibles à l'air comme le germanium [Pelissier08]. L'absence d'interaction avec l'air permet alors d'accéder de manière fiable et directe à la structure et à l'environnement de liaison des différents composants chimiques de la couche, ainsi qu'à leurs interactions relatives. Ce type d'analyse quasi *in situ* est le seul moyen de caractériser directement la formation de l'interface entre le substrat et la couche, ainsi que son évolution lors de la croissance de la couche.

- Peu de contamination carbonée venant de l'atmosphère. Le transfert sous vide permet de limiter la très fine couche de carbone (liaisons C-C provenant de la contamination atmosphérique) qui se dépose inévitablement sur l'extrême surface de la couche dès qu'elle est exposée à l'air.

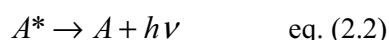
En absence de cette contamination carbonée venant de l'atmosphère il est alors possible de quantifier réellement le taux de carbone effectivement incorporé dans les couches déposées. Ce taux de carbone est un des points clés inhérent à la technique de MOCVD puisque les précurseurs utilisés contiennent des molécules riches en carbone. La décomposition de ces précurseurs entraîne la formation de composés carbonés volatils dans la phase gazeuse et la limitation du taux de carbone incorporé dans les couches déposées est un des enjeux de l'optimisation de la technique de dépôt MOCVD.



## 2.3- Les outils de caractérisation

### 2.3.1- La spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique est le diagnostic plasma le plus couramment utilisé car il est non perturbateur et relativement facile à mettre en œuvre. Il permet d'identifier les espèces (neutres ou ioniques) excitées radiatives, présentes dans le plasma. En effet, la désexcitation d'une espèce excitée  $A^*$  dans un plasma produit l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu$ , soit à la longueur d'onde  $\lambda = c/\nu$  avec  $h$  la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière et  $\nu$  la fréquence, selon le processus :



L'ensemble des photons émis par toutes les espèces radiatives présentes constitue alors le spectre d'émission optique. Les longueurs d'onde de désexcitation étant connues pour une espèce  $A$  donnée, les spectres recueillis permettent d'identifier les espèces radiatives présentes ainsi que de suivre leur évolution [Vallée99].

### 2.3.2- Caractérisations par faisceau d'ions et d'électrons

Ces méthodes de caractérisation ont été utilisées pour la mesure précise des compositions des différents matériaux élaborés par pulvérisation cathodique, ainsi que des quantités d'éléments dopants azote ou carbone introduits dans les matériaux à changement de phase.

#### 2.3.2.1- Rétrodiffusion de Rutherford

Le principe de la technique de rétrodiffusion de Rutherford (RBS pour *Rutherford BackScattering*) repose sur la mesure de la perte d'énergie subie par la faisceau primaire (généralement He) après rétrodiffusion par les atomes de la cible. La perte d'énergie lors de la collision est caractéristique de la masse du noyau cible. Pour un échantillon mince, le spectre obtenu par cette méthode est constitué d'une succession de pics étroits. L'intensité du pic est fonction de la concentration de l'élément percuté par le faisceau. Cette méthode s'applique particulièrement bien à l'analyse des éléments lourds comme le germanium et le tellure déposés sur un substrat plus léger (silicium).

#### 2.3.2.2- Analyse de l'émission de rayon X par interaction avec une particule

Cette méthode d'analyse par faisceau d'ions repose sur l'interaction de nature atomique ou nucléaire entre des ions légers d'énergie de quelques MeV avec les atomes constitutifs des matériaux. Les produits secondaires, qui sont des photons X, ont une énergie caractéristique de l'atome-cible. La méthode PIXE (pour *Particle Induced X-ray Emission*) est d'une très grande sensibilité (limite de détection pouvant atteindre la partie par million ou ppm), et est par conséquent bien adaptée au dosage des éléments présents à l'état de traces. Elle permet de déterminer la composition d'une cible inconnue avec une précision de l'ordre de 5% et a été utilisée pour mesurer la composition de GeSbTe (la méthode RBS n'étant pas applicable dans ce cas car elle ne permet pas de discriminer l'élément Sb de l'élément Te).

#### 2.3.2.3- Analyse par réaction nucléaire

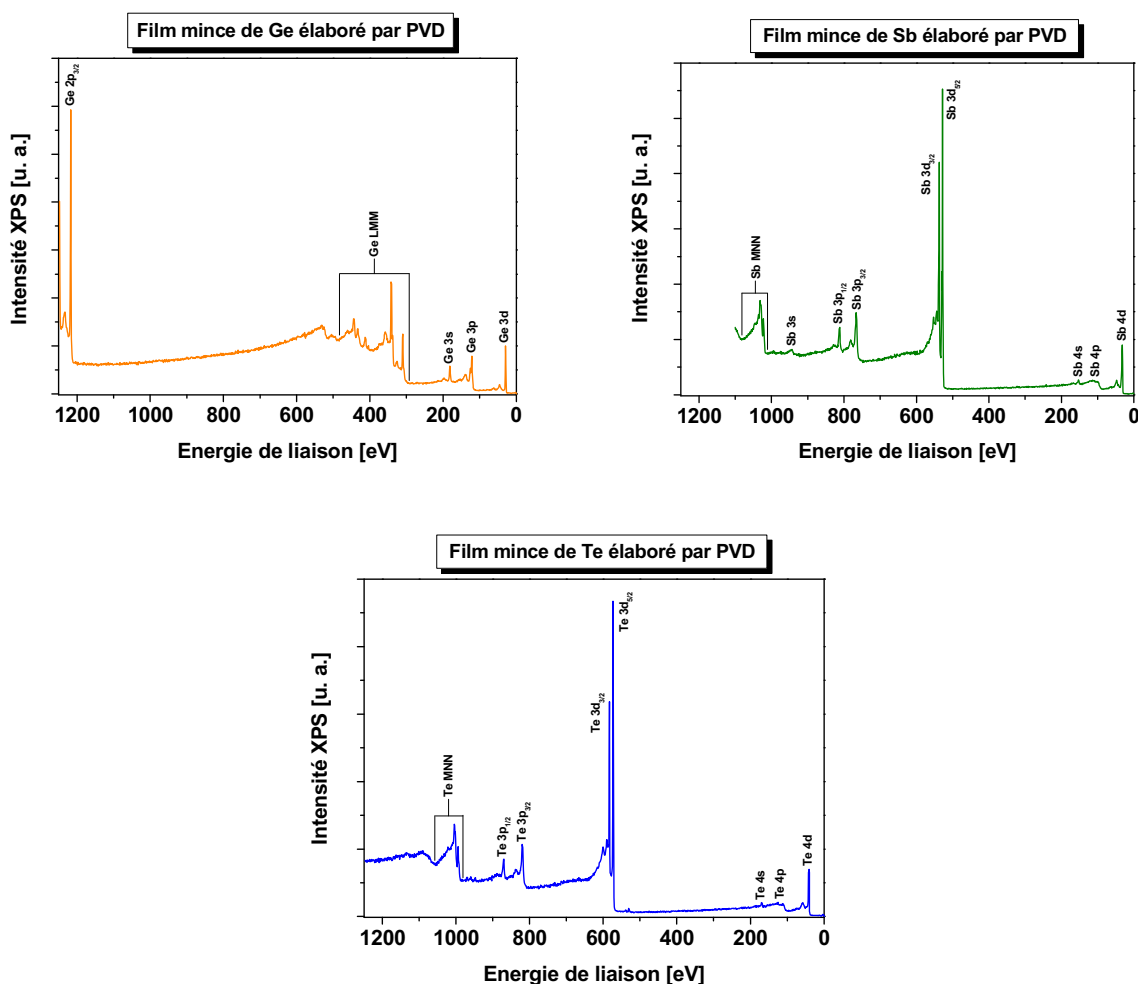
Le principe de l'analyse par réaction nucléaire (NRA pour *Nuclear Reaction Analysis*) repose sur l'étude des produits de l'interaction entre le faisceau d'ions primaires (protons, deutons) et les noyaux de la cible. Le caractère nucléaire de ces interactions permet de différencier les isotopes d'un même élément puisque ceux-ci ne diffèrent que par leur nombre de nucléons. Les réactions nucléaires sont

particulièrement utiles pour doser les éléments légers compris entre le lithium et le soufre, comme l'azote et le carbone avec une sensibilité de quelques dizaines de ppm.

### 2.3.3- La spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Le principe de l'analyse XPS (pour *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) repose sur l'interaction d'un rayonnement X avec la matière qui entraîne l'émission d'électrons issus des niveaux atomiques excités [Eberhart97]. Le spectre d'énergie de ces photoélectrons est obtenu ; à chaque pic correspond un élément dans un état d'excitation donné. L'analyse détaillée de l'énergie de liaison des pics donne accès à une information qualitative sur la nature des liaisons chimiques présentes dans les échantillons. De plus, les intensités des pics des éléments en présence dans l'échantillon, corrigées par la section efficace de photoémission de ces éléments permet de faire une quantification relative des éléments. Une description plus détaillée de cette méthode est donnée en **Annexe B**.

La **Fig. 2.11** présente les spectres XPS de films minces de germanium, d'antimoine et de tellure élaborés par PVD et débarrassés de toute oxydation native. Ces trois éléments sont les constituants principaux de la majorité des matériaux à changement de phase ( $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeTe}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,...).



**Fig. 2.11 :** Spectres XPS des éléments simples Ge, Sb et Te élaborés en films minces par PVD.

Les spectres de chacun de ces trois éléments présentent un pic majoritaire (Ge 2p vers 1220 eV, Sb 3d vers 530 eV et Te 3d vers 570 eV) pouvant être utilisé pour l'analyse de l'environnement chimique et pour la quantification relative. Le spectre de l'élément Ge est nettement différent de ceux de Sb et de Te avec notamment son pic le plus intense à plus haute énergie que les deux autres éléments, ce qui rend la comparaison entre les éléments difficile. C'est pourquoi, il est préférable de se focaliser sur les spectres de niveau de cœur Ge 3d, Sb 4d et Te 4d qui apparaissent sur des domaines d'énergie équivalents.

L'utilisation d'une lentille de collection multicanaux a permis la réalisation de mesures à différents angles de collection en mode PARXPS (*Parallel Angle Resolved XPS*). Ces données angulaires sont utilisées dans le calcul d'épaisseur de très faible valeur (typiquement quelques nanomètres).

### 2.3.4- La diffraction par rayons X (XRD)

La technique de diffraction des rayons X (XRD pour *X-Ray Diffraction*) consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  et d'incidence  $\theta$  sur un échantillon et à observer sa diffraction sur les plans cristallographiques. Une description détaillée de la méthode est donnée en **Annexe C**.

L'analyse des pics de diffraction indexés  $hkl$  selon les indices de Miller permet d'évaluer la taille des cristallites  $D_{hkl}$  orientés selon  $hkl$  d'après la formulation de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{2 \cdot \beta_{1/2} \cdot \cos \theta_0} \quad \text{eq. (2.3)}$$

avec  $\beta_{1/2}$  la largeur à mi-hauteur exprimée en radians,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau source (1,5406 Å) et  $\theta_0$  l'angle auquel le pic de diffraction considéré apparaît.

D'autre part, la mesure de l'état de contrainte du matériau par la méthode des  $\sin^2 \Psi$  permet de remonter à une distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  libre de contraintes connaissant certaines propriétés du matériau non contraint comme le coefficient de Poisson. Cette méthode permet de s'affranchir des contraintes mécaniques dues aux traitements thermiques par exemple et donne ainsi accès à des informations de la structure cristalline à l'ordre local. Cette technique a largement été utilisée pour analyser l'influence de l'incorporation d'éléments dopants comme l'azote et le carbone sur la structure cristalline du composé binaire GeTe.

### 2.3.5- La réflexion par rayons X (XRR)

La technique de réflectométrie des rayons X (XRR pour *X-Ray Reflectometry*) utilise la réflexion spéculaire d'un faisceau de rayons X mesuré à incidence rasante (dans la gamme de 0° à 5°) sur un échantillon plan [Vanderlee00]. Elle donne accès principalement à trois paramètres : la densité du matériau, l'épaisseur de la couche considérée et sa rugosité. A noter que la valeur de la rugosité doit être corrigée d'un coefficient constant pour être égale à la valeur absolue donnée par microscopie à force atomique par exemple. Les mesures d'épaisseurs ne sont possibles que si elles sont supérieures à la rugosité. Typiquement le domaine utile se situe entre 10 nm et 300 nm (au-delà, les franges d'interférences ne sont plus discriminables). Cette technique permet en outre de mesurer les propriétés physiques d'un empilement de plusieurs matériaux différents. Une description détaillée de la méthode est donnée en **Annexe D**.

Cette technique a été utilisée pour déterminer l'épaisseur des films  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et GeTe élaborés par PVD et a permis de déterminer les variations de densités entre les matériaux à changement de phase en état amorphe et en état cristallin.

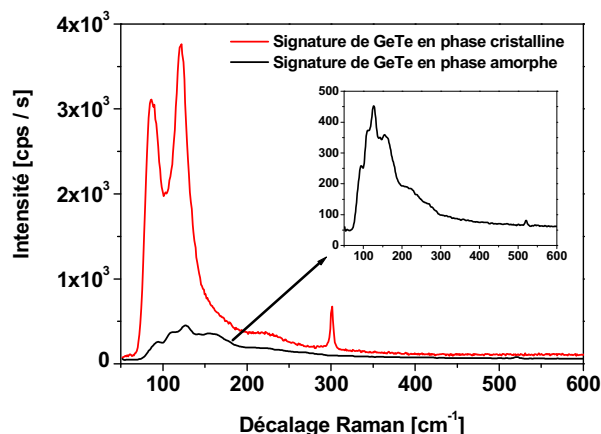
### 2.3.6- La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est fondée sur l'interaction élastique entre les constituants d'un matériau et les photons d'une radiation lumineuse incidente de fréquence définie. De par son excellente résolution spatiale définie par la taille d'un spot laser focalisé, cette technique est un outil très puissant de contrôle des matériaux semi-conducteurs et métalliques. En effet, les informations obtenues concernent la position et le profil des bandes caractéristiques des semi-conducteurs. Elles permettent ainsi de déduire la distribution spatiale de nombreuses grandeurs physiques telles que les contraintes et les orientations cristallographiques dans des volumes d'échantillons comparables aux dimensions des grains, ce que ne permet pas la diffraction X. Cette technique a donc été utilisée en complément de la diffraction X pour sonder la phase cristalline des matériaux à changement de phase à un ordre local. De plus, la spectroscopie Raman étant sensible aux modes vibrationnels du matériau analysé, elle nous permet aussi d'accéder à des informations sur la structure de l'état amorphe des matériaux à changement de phase. Une description détaillée est donnée en **Annexe E**.

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- identification de phases ou de composés chimiques
- caractérisation des matériaux
- détermination de la structure moléculaire
- étude des systèmes amorphes et cristallins

La **Fig. 2.12** donne la signature Raman d'un échantillon de GeTe en phase amorphe et en phase cristalline. Les différences importantes entre les deux spectres permettent, grâce à une analyse détaillée, d'interpréter les modifications des modes vibrationnels aussi bien en état amorphe qu'en état cristallin. L'utilisation d'un four de recuit *in situ* a permis de suivre ces modifications lors de la transition cristalline des matériaux à changement de phase.

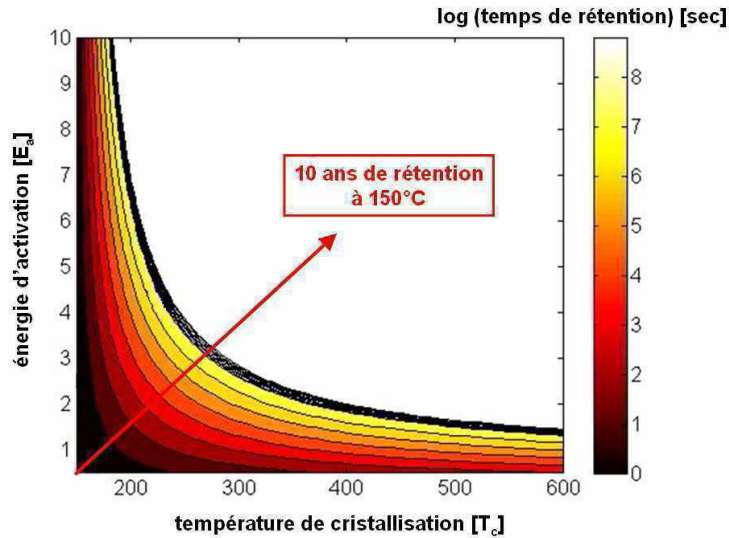


**Fig. 2.12 :** Spectres Raman obtenus à partir d'un échantillon GeTe en état amorphe et en état polycristallin.

### 2.3.7- La réflexion optique et la résistivité électrique en température

L'énergie d'activation de cristallisation et la température de cristallisation sont des données essentielles pour l'évaluation d'un matériau à changement de phase. En effet, ces deux paramètres donnent une indication sur la cinétique de cristallisation qui influe sur la vitesse d'écriture d'un dispositif intégré et sur la stabilité de la phase amorphe face à une cristallisation spontanée. En

général, l'énergie d'activation et la température de cristallisation sont utilisées comme une première indication sur le temps d'archivage de l'information du matériau avant son intégration. La **Fig. 2.13** montre l'influence de ces deux valeurs sur le temps de rétention de l'information. Cette représentation est construite à partir d'une loi d'Arrhenius de type  $t = A.exp(-E_a/k_B T)$ . Elle donne une extrapolation du temps de stabilité de la phase amorphe (et donc du temps de rétention de l'information) à 150°C connaissant l'énergie d'activation de cristallisation et la température à laquelle le matériau cristallise en une seconde.



**Fig. 2.13 :** Influence de la température de cristallisation et de l'énergie d'activation sur la stabilité de la phase amorphe et donc du temps d'archivage d'un matériau à changement de phase non intégré.

Pour accéder à ces deux paramètres, deux types de mesures ont été utilisés au cours de cette thèse : le suivi de la réflectivité optique à l'aide d'un laser sonde et le suivi de la résistivité électrique par mesure quatre pointes en fonction de la température de l'échantillon. La température de cristallisation correspond à la brusque transition entre les deux états amorphe (peu réfléchissant et très résistif) et cristallin (très réfléchissant et peu résistif). L'énergie d'activation, quant à elle, est déduite de la variation de la température de cristallisation avec la rampe de chauffage appliquée. Cette analyse découle directement de la méthode de Kissinger [Kissinger57] [Starink96]. La vitesse de transformation d'un système ( $dx/dt$ ) est égal au produit de deux fonctions, l'une dépendant de la température  $T$ , et l'autre de la fraction de transformation  $x$  :

$$\frac{dx}{dt} = k(T).f(x) \quad \text{eq. (2.5)}$$

Pour un processus activé thermiquement, on a :

$$k(T) = k_0.e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad \text{eq. (2.6)}$$

avec  $k_0$  un coefficient sans dimension,  $E_a$  l'énergie d'activation du système et  $k_B$  la constante de Boltzmann. En intégrant l'équation x par séparation de variables, on obtient :

$$\int_0^{x_c} \frac{dx}{f(x)} = \frac{k_0}{\beta} \int_0^{T_c} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right).dT = \frac{k_0.E_a}{\beta.k_B} \int_{y_c}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2}.dy \quad \text{eq. (2.7)}$$

avec  $y = E_a / k_B T$  et  $y_c = E_a / k_B T_c$ .  $T_c$  est la température à laquelle une fraction donnée  $x_c$  a été transformée et  $\beta = dT / dt$  est la vitesse de chauffage. Pour  $y_c \gg 1$  (pour la majorité des réactions en état solide,  $15 \leq y_c \leq 60$ ), le terme  $\int_{y_c}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y^2} dy$  est approximé par  $\frac{e^{-y_c}}{y_c^2}$ . Le logarithme de l'équation 2.7 nous donne alors :

$$\ln \int_0^{x_c} \frac{dx}{f(x)} = \ln \frac{k_0 \cdot E_a}{k_B} + \ln \frac{1}{\beta \cdot y_c^2} - y_c \quad \text{eq. (2.8)}$$

Pour une fraction transformée  $x$  constante, ceci conduit à :

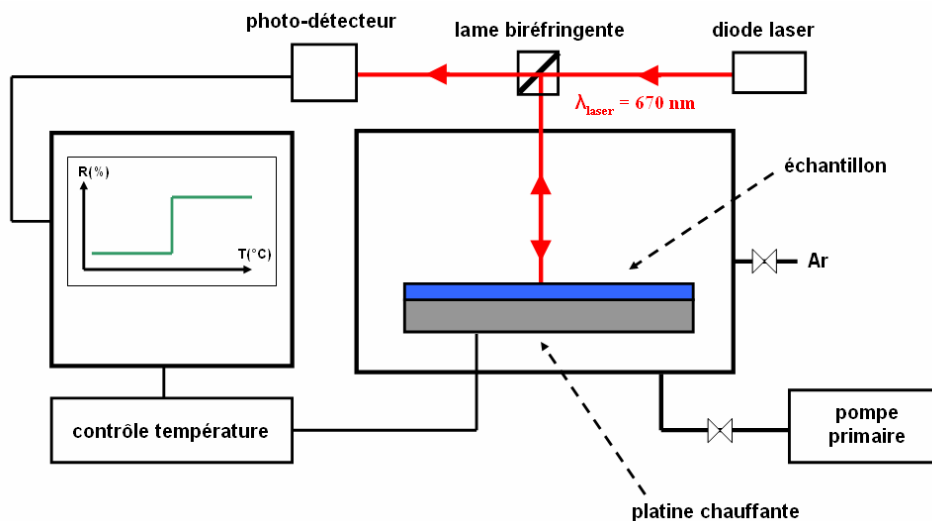
$$\ln \left( \frac{1}{T_c^2} \cdot \frac{dT}{dt} \right) = -\frac{E_a}{k_B T_c} + C \quad \text{eq. (2.9)}$$

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

Les méthodes expérimentales donnant accès à ces paramètres sont les suivantes.

### 2.3.7.1- Réflectivité optique

La réflectivité d'un échantillon placé sur une platine chauffante est suivi en temps réel à l'aide d'un laser sonde. Différentes vitesses de chauffage peuvent être appliquées de même que la température maximale peut être ajustable. Toute l'expérience s'effectue sous atmosphère d'argon, ceci permet une augmentation de la température jusqu'à 400°C en limitant les effets de l'oxydation thermique de l'échantillon. Une mesure absolue de la réflectivité optique est rendue possible par un étalonnage préalable. L'avantage de ce dispositif (par rapport à la mesure électrique 4 points utilisée dans cette étude) est d'accéder à des températures jusqu'à 400°C sous atmosphère contrôlée et de disposer d'un plus grand domaine de choix pour la vitesse de chauffage. Le dispositif expérimental est décrit en **Fig. 2.14**.



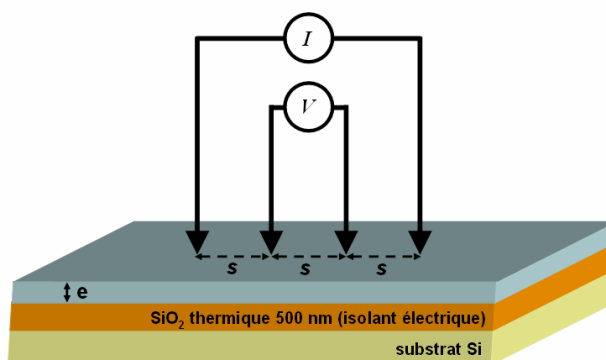
**Fig. 2.14 :** Dispositif expérimental du réflectomètre optique. La température maximale de la platine chauffante est de 400°C. La rampe de température peut être ajustée de 2°C/min à 20°C/min.

### 2.3.7.2- Mesure quatre pointes

La résistivité électrique d'un matériau déposé pleine tranche peut être déterminée par la mesure de sa résistance carré, connaissant l'épaisseur du film. Quatre pointes équidistantes, espacées de  $s$ , numérotées de 1 à 4, sont appliquées à la surface de l'échantillon. Les deux pointes extérieures imposent le courant alors que les deux pointes intérieures mesurent la tension correspondante. Le schéma de principe est donné en **Fig. 2.15**.

Pour que la méthode soit valable, il faut que :

- $s \gg$  épaisseur du film
- $s \ll$  diamètre des pointes
- $s \ll$  dimension de l'échantillon



**Fig. 2.15 :** Principe de la mesure de réflectivité par méthode quatre pointes.

La résistance carrée est alors donnée par  $R_{carré} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} \approx 4,53 \cdot \frac{V}{I}$  eq. (2.10)

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

Dans cette étude, l'échantillon est placé sur une platine chauffante. Différentes vitesses de chauffage (0,3 à 30°C/min) peuvent être appliquées de même que la température maximale peut être ajustée. Toute l'expérience s'effectue à l'air ambiant, la température maximale a donc été fixée à 300°C afin d'éviter une remontée de la résistivité due à la formation d'un oxyde thermique.

## 2.3.8- Les tests électriques sur dispositifs intégrés

Les tests électriques ont été réalisés sur les dispositifs dénommés PME1 en référence au masque de lithographie développé au LETI. Ces cellules intègrent les différents matériaux à changement de phase étudiés. Dans le cadre de cette thèse, les cellules PCRAM ont été testées par analyses dynamiques  $R(V)$  et  $I(V)$ , l'objectif étant de caractériser l'effet mémoire dans des conditions représentatives du fonctionnement réel. Le point mémoire est soumis à des impulsions électriques de tension et de durée variables afin de forcer le matériau à basculer de sa phase amorphe à sa phase cristalline et inversement.

### 2.3.8.1- Fabrication des cellules tests PCRAM type PME1

Afin de valider les propriétés de commutation électrique et d'endurance, les différents matériaux étudiés au cours de cette thèse ont été intégrés dans des dispositifs simples en utilisant un masque de lithographie développé au LETI intitulé PME1 et inspiré des structures « champignons » que l'on trouve dans la littérature (cf **Tab. 1.3** présenté au chapitre 1). Cette structure présente l'avantage d'être

compatible aussi bien avec des dépôts PVD qu'avec des dépôts CVD. C'est une cellule test au sens où elle n'est pas raccordée à un élément programmeur (classiquement un transistor CMOS). L'impulsion électrique est fournie par un dispositif extérieur détaillé par la suite. Le masque PME1 a été conçu pour le test de dispositif de diamètre 300 nm (diamètre du heater). La dimension de telles cellules est très loin de l'état de l'art actuel mais permet une intégration assez souple pour l'évaluation de nouveaux matériaux.

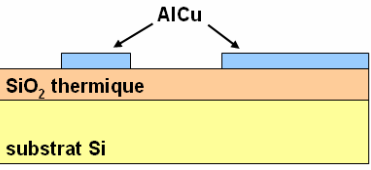
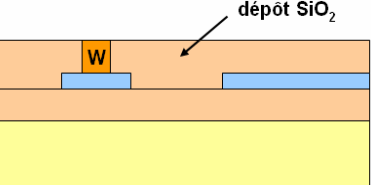
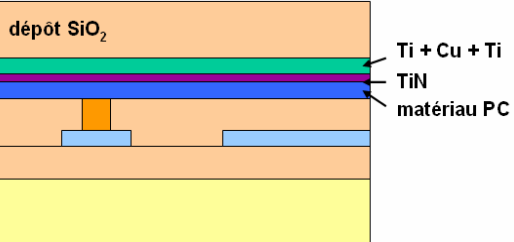
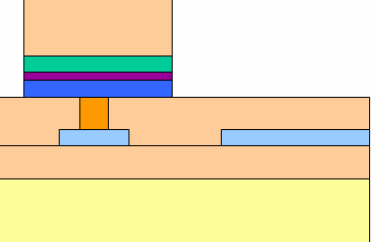
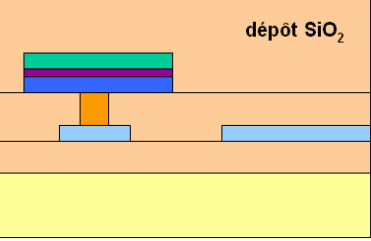
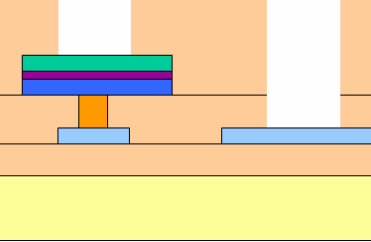
Les différents lots ont été réalisés sur substrats Si + SiO<sub>2</sub> thermique (épaisseur 500 nm) de diamètre 200 mm. Le **Tab. 2.2** reprend les différentes étapes de fabrication (« *process flow* ») d'un lot électrique PME1.

Après le dépôt du matériau à changement de phase sur le *heater* (troisième étape), une couche barrière de nitrure de titane est déposée sur le matériau actif dans le même réacteur de dépôt (CT200). Cette couche est utilisée d'une part pour encapsuler le matériau actif et lui éviter toute modification au contact de l'air ambiant et d'autre part pour empêcher la diffusion du titane de l'électrode supérieure dans le matériau à changement de phase lors du fonctionnement du point mémoire. Ce phénomène, principalement dû à la forte affinité chimique entre le tellure et le titane, a été étudié lors du travail de DRT de S. Loubriat [loubriat10].

L'étape de gravure des points mémoire laisse apparaître une très large surface de matériau à changement de phase par rapport à la dimension du *heater*. La raison est double : d'une part les matériaux étudiés à base d'alliage de germanium, de tellure et d'antimoine sont connus comme étant d'excellents isolants thermiques. Le fait de laisser un volume important de matériau à changement de phase autour du volume programmable (zone au dessus du *heater*) améliore donc le confinement de la chaleur produite par effet Joule lors de l'excitation électrique. D'autre part, ces types de matériaux sont également connus pour réagir très facilement avec les espèces environnantes. Ainsi, afin d'avoir une réponse caractéristique du matériau, il est important que le volume programmable soit loin des interfaces latérales dont les propriétés ont pu être modifiées soit lors de l'étape d'ouverture du plot, soit par interaction avec l'air ambiant entre l'étape de gravure et l'étape d'enrobage.

Une dernière étape non décrite sur le **Tab. 2.2** concerne un recuit à 250°C sous atmosphère d'argon pendant 20 minutes afin de cristalliser le matériau à changement de phase pulvérisé initialement amorphe. Cette étape est indispensable avant toute étape de programmation puisque sans elle il serait impossible de lire une quelconque différence de résistance.

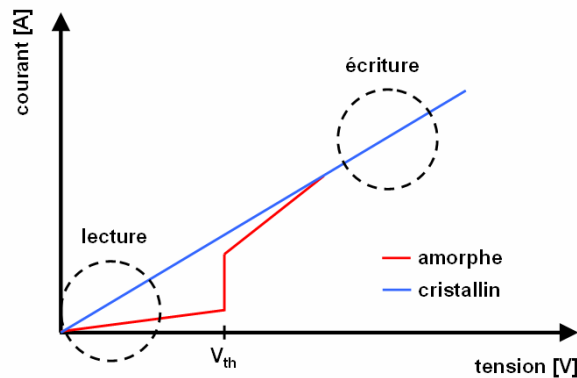


	<p><b>Fabrication des électrodes inférieures :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- oxydation thermique <math>\text{SiO}_2</math> + planarisation</li> <li>- dépôt AlCu par PVD</li> <li>- lithographie AlCu</li> <li>- gravure AlCu</li> <li>- <i>stripping</i> AlCu</li> </ul>
	<p><b>Fabrication des « heaters » :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- dépôt <math>\text{SiO}_2</math> + planarisation</li> <li>- lithographie submicronique <math>\text{SiO}_2</math> (via 300 nm)</li> <li>- gravure <math>\text{SiO}_2</math> avec arrêt sur électrode inférieure</li> <li>- <i>stripping</i> <math>\text{SiO}_2</math></li> <li>- dépôt W par CVD + planarisation avec arrêt sur <math>\text{SiO}_2</math></li> </ul>
	<p><b>Dépôt du matériau actif et de l'électrode supérieure :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- dépôt matériau à changement de phase (PC) (100 nm)</li> <li>- dépôt barrière de diffusion TiN (5 nm) par PVD</li> <li>- dépôt électrode sup Ti-Cu-Ti par PVD</li> <li>- encapsulation <math>\text{SiO}_2</math></li> </ul>
	<p><b>Gravure des plots mémoire :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- lithographie électrode supérieure</li> <li>- gravure partielle <math>\text{SiO}_2</math> (RIE)</li> <li>- <i>stripping</i> <math>\text{SiO}_2</math></li> <li>- gravure des points mémoire (IBE)</li> </ul>
	<p><b>Enrobage :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- encapsulation <math>\text{SiO}_2</math></li> </ul>
	<p><b>Ouverture des contacts électriques :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- lithographie contacts électriques</li> <li>- gravure <math>\text{SiO}_2</math> avec arrêt sur métal</li> <li>- <i>stripping</i> <math>\text{SiO}_2</math></li> </ul>

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

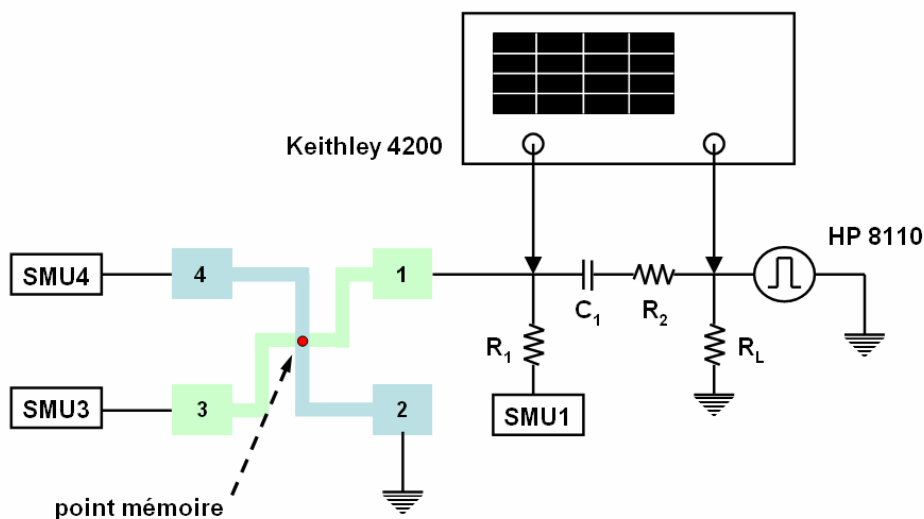
### 2.3.8.2- Dispositif de test électrique des cellules mémoire

La caractéristique courant-tension d'un matériau à changement de phase est rappelée La **Fig. 2.16**. Il apparaît que la lecture doit s'effectuer pour de faibles tensions, largement inférieures à la tension seuil  $V_{th}$  afin de ne pas perturber la mesure. On parlera de mesure à champ faible ; la tension est fixée à 0,1V. L'écriture nécessite des tensions d'impulsion supérieures à la tension seuil afin de passer en état conducteur et des durées d'impulsions suffisantes pour induire le processus de cristallisation. L'effacement (non représenté sur la **Fig. 2.16**), quant à lui, a lieu pour des tensions encore plus importantes pour que l'échauffement par effet Joule soit suffisant pour dépasser la température de fusion du matériau.



**Fig. 2.16 :** Représentation des domaines de lecture et d'écriture à considérer pour les tests électriques.

Le dispositif électrique utilisé (**Fig. 2.17**) permet à la fois de programmer la cellule PC-RAM et de lire la valeur de la résistance. La partie programmation est constituée d'un générateur d'impulsion HP 8110 connecté à la ligne inférieure et à la ligne supérieure de la cellule. Une résistance de charge  $R_L$  de 50  $\Omega$  est utilisée pour l'adaptation d'impédance des lignes électriques. Les impulsions générées sont de tensions (0-10 V) et de durées (25 ns - 1  $\mu$ s) variables. Un oscilloscope Keithley 4200 connecté aux bornes de la résistance  $R_2$  (100  $\Omega$ ) permet de déduire le courant fourni à chaque impulsion et ainsi d'effectuer les mesures  $R(I)$  ou  $I(V)$ . La résistance  $R_2$  a été choisie pour être dans le même ordre de grandeur que la résistance de la cellule dans son état cristallin (30 à 50  $\Omega$ ) afin d'avoir une dynamique de mesure la plus grande possible.



**Fig. 2.17 :** Dispositif de test électrique dynamique des cellules PC-RAM type PME1.

La partie lecture, quant à elle, se présente sous la forme d'un dispositif 4 pointes. Pour cela, lors de la fabrication des dispositifs PC-RAM, deux plots de connexion ont été prévus pour chaque ligne inférieure et supérieure. La mesure s'effectue à champ faible en continu pour ne pas perturber l'état de la cellule ; la tension appliquée est de 0,1 V, ce qui est très inférieure à la tension seuil  $V_{th}$  de la plupart des matériaux à changement de phase autour de 1,5 V. Enfin, pour que ce banc de mesure puisse fonctionner correctement, il est impératif de séparer la partie mesure en continu de la partie programmation en fréquence. Un filtre passe-haut constitué d'une capacité  $C_1 = 47$  nF et d'une résistance  $R_1 = 100$  k $\Omega$  a ainsi été inséré au niveau du plot de connexion 1.

## 2.4- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu les différentes techniques d'élaboration de matériaux à changement de phase abordées au cours de cette thèse. Le **Tab. 2.3** résume les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles.

méthode	avantages	inconvénients	matériaux réalisés
PVD	vitesse de dépôt élevées, chambre de co-pulvérisation, réalisation d'un vaste choix de matériaux et de composition	film très peu conforme, impossibilité de remplir des cavités à forts facteurs de forme	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ , $\text{GeTe-(N)}$ , $\text{GeTe-(C)}$
MOCVD	vitesse de dépôt élevée, film conforme, composition du matériau facilement ajustable	température de dépôt élevée, coût des précurseurs.	GeTe
PE-MOCVD	mêmes avantages qu'en MOCVD, température de dépôt faible, possibilité d'évaluer la qualité du matériau en temps réel par analyse du plasma	contrôle difficile de l'incorporation d'éléments organiques (carbone) due à la décomposition des molécules de précurseurs.	GeTe

**Tab. 2.3 :** Résumé des méthodes d'élaboration abordées au cours de cette thèse avec leurs principaux avantages et inconvénients.

Les matériaux ainsi élaborés ont pu être analysés à l'aide d'un grand nombre d'outils de caractérisation. Les compositions ont été mesurées par analyse de faisceau d'ions et d'électrons, les propriétés physico-chimiques ont été étudiées par analyse des rayons X (XPS, XRR, XRD), les propriétés à l'ordre local des matériaux en état amorphe et en état cristallin ont été sondées par spectroscopie Raman et les propriétés de changement de phase ont été évaluées par méthodes optique et électrique. Les matériaux ont finalement été intégrés dans des cellules tests PCRAM. Les dispositifs ont ensuite été testés sur banc électrique.

- [Andosca92] R.G. Andosca *et al*, *J. Appl. Phys.* **72**, 1126 (1992).
- [Azzam77] R. M. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized light*, North-Holland Publ., Amsterdam (1977).
- [Deshmukh96] S. C. Deshmukh and E. S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 738 (1996).
- [Eberhart97] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Ed. Dunod, Paris (1997).
- [Felten96] F. Felten, *Synthèse et caractérisation de couches minces d'oxydes déposées par CVD à injection*, thèse 1996, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- [Jiang92] Yan-mei Jiang, *La pulvérisation cathodique assistée par ordinateur*, thèse 1992, Orsay.
- [Kissinger57] H. E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Anal. Chem. **29**, 1702 (1957).
- [Lami88] Ph. Lami et Y. Pauleau, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology* **135**, 980 (1988).
- [Leskelä90] M. Leskalä & M. Niinistö, *In Atomic Layer Epitaxy*, T. Suntola & M. Simpson, Eds., Blackie & Sons, **1** (1990)
- [Leskelä02] M. Leskalä & M. Ritala, *Thin Solid Films*, **409**, 138 (2002)
- [Loubriat10] S. Loubriat, *Etude des interface des matériaux à changement de phase intégrés dans les cellules mémoires non-volatiles PC-RAM*, Diplôme de Recherche Technologique (2010), Université Joseph Fourier.
- [Manasterski05] Christian Manasterski, *La pulvérisation cathodique industrielle*, Presses polytechniques et universitaires romandes (2005). ISBN 2-88074-624-8.
- [Pelissier08] B. Pelissier *et al*, *Micro. Engineering*, **85**, 9 (2008)
- [Penning36] F. M. Penning, *Physica* **3** (1936), p.873.
- [Penning39] F.M. Penning, US Patent 2-146-025 (1939).
- [Ritala99] M. Ritala & M. Leskalä, *Nanotechnology*, **10**, 19 (1999)
- [Sénateur93] J.P. Sénateur, R. Madar, F. Weiss, O. Thomas, A. Abrutis, Brevet français FR 2-707-671 (1993), European Patent EP 73-06-71 (1994), US Patent 94-51-62 (1999).
- [Starink96] M. J. Starink, *A new method for the derivation of the activation energies from experiments performed at constant heating rate*, *Thermoch. Acta*, **288**, 97 (1996).
- [Tompkins93] H. G. Tompkins, *A user's guide to ellipsometry*, Academic Press, Boston (1993).
- [Vallée99] C. Vallée, *Dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène/organosilicié dans un réacteur hélicon*, thèse 1999, Université de Nantes.
- [Vanderlee00] A. Van der Lee, *Solid State Sciences*, **2**, 257 (2000)

# Chapitre 3

## Etude des matériaux GeSbTe et GeTe et de leurs potentialités pour les applications PCRAM embarquées

<b>3.1- La famille ternaire Ge-Sb-Te : les matériaux de référence.....</b>	<b>89</b>
3.1.1- Choix de la composition .....	89
3.1.2- Stabilité chimique en phase amorphe .....	91
3.1.3- Etude structurale de la phase cristalline.....	95
3.1.4- Analyse dynamique de la cristallisation .....	98
3.1.5- Bilan sur le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	101
<b>3.2- Les composés binaires <math>\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x</math> .....</b>	<b>102</b>
3.2.1- Influence de la composition .....	102
3.2.2- Evolution des propriétés de changement de phase .....	103
3.2.3- Mise en évidence d'une séparation de phase durant la cristallisation.....	104
3.2.4- Bilan .....	109
<b>3.3- Etude du composé défini GeTe .....</b>	<b>110</b>
3.3.1- Stabilité chimique du matériau .....	110
3.3.2- Etude structurale de la phase cristalline.....	115
3.3.3- Analyse dynamique de la cristallisation .....	117
3.3.4- Bilan sur le matériau GeTe .....	119
<b>3.4- Caractérisations électriques des matériaux intégrés .....</b>	<b>120</b>
3.4.1- Caractéristiques I-V en états <i>SET</i> et <i>RESET</i> .....	120
3.4.2- Fonctionnement dynamique de la cellule PCRAM .....	121
3.4.3- Endurance .....	122
<b>3.5- Conclusion .....</b>	<b>124</b>



Le matériau à changement de phase le plus couramment rencontré dans la littérature est sans aucun doute le composé ternaire  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Afin d'établir une référence, nous commençons par l'étude de ce matériau déposé par PVD avec l'analyse de ses propriétés physico-chimiques et de ses performances à changement de phase. Nous nous concentrons ensuite sur les composés binaires Ge:Te. Nous effectuons plus particulièrement une analyse détaillée des propriétés physico-chimiques et des performances à changement de phase du composé stœchiométrique GeTe en insistant sur la stabilité thermique. Enfin, nous établissons les caractéristiques électriques des matériaux  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et GeTe intégrés dans des dispositifs tests type PME1.

## 3.1- La famille ternaire Ge-Sb-Te : les matériaux de référence

### 3.1.1- Choix de la composition

Historiquement, les matériaux issus du système Ge:Sb:Te ont été développés dans les années 90 par l'industrie du disque optique pour les applications CD-RW et DVD-RW. Ces matériaux présentent en effet les différentes propriétés requises pour les mémoires à changement de phase, à savoir :

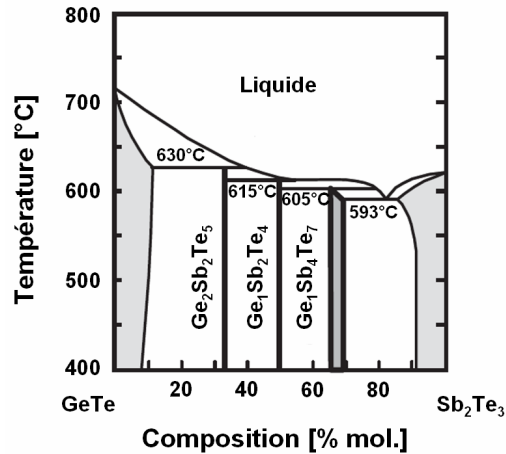
- métastabilité de la phase amorphe à la température ambiante
- cristallisation rapide
- énergie d'activation importante pour assurer la stabilité de la phase amorphe à des températures supérieures à la température ambiante
- grandes différences de propriétés optiques entre l'état cristallin et amorphe après plusieurs cycles écriture / effacement

Les matériaux dont la composition correspond à la ligne pseudo-binaire GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> du diagramme de phase ternaire Ge:Sb:Te ont plus particulièrement été étudiés [Yamada91] [Morales05]. D'un point de vue thermodynamique, le système Ge:Te présente un unique point de fusion congruente pour la composition Ge<sub>1</sub>Te<sub>1</sub> alors que le système Sb:Te en présente deux pour les compositions Sb<sub>2</sub>Te et Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> mais avec une température de cristallisation plus importante pour cette dernière. C'est-à-dire qu'à la température de fusion, le composé défini AB<sub>(solide)</sub> se transforme en AB<sub>(liquide)</sub> sans modification de la stœchiométrie. Ce dernier point est particulièrement important puisqu'il a été montré que les vitesses de cristallisation les plus importantes sont obtenues avec des composés stables ne présentant pas de séparation de phase, ce qui assure de plus une bonne cyclabilité. Ainsi, les compositions Ge:Sb:Te présentant une transition de phase la plus rapide se situent entre les deux points de fusion congruente invariants GeTe et Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [Friedrich00].

Ce diagramme de phase pseudo-binaire (**Fig. 3.1**) comporte lui-même trois composés définis intermédiaires :  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  et  $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ , chacun cristallisant selon la même structure de type cubique face centrée. La déviation d'une de ces trois stœchiométries résulte en la formation d'un film polycristallin présentant un mélange de ces compositions et, éventuellement des éléments simples [Shelimova01]. L'intérêt pour ce type de matériau se solidifiant en un composé défini est évident puisque la séparation de phase due à des cycles répétés de chauffage et de trempage thermique est alors minimisée.

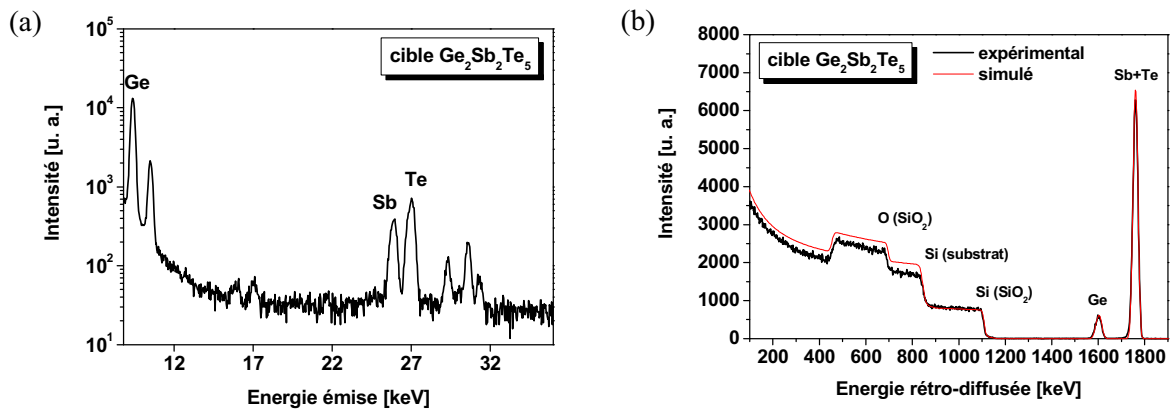
Parmi ces trois derniers composés, celui qui a particulièrement retenu l'attention est  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Ce matériau présente la température de cristallisation la plus élevée [Abrikosov65] et est donc susceptible de conserver son état amorphe plus longtemps, d'où un temps d'archivage plus important. Comme présenté dans le chapitre 1, ce matériau a depuis été repris par l'industrie de la microélectronique pour être utilisé en tant que matériau actif dans des démonstrateurs PCRAM et a montré d'excellents résultats autant en terme de vitesse de fonctionnement (120 ns) qu'en terme d'endurance ( $10^8$  cycles) [Maurelli05].





**Fig. 3.1** : Diagramme de phase du système pseudo-binaire GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [Friedrich00].

Au cours de cette étude, le matériau a été déposé par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de stœchiométrie Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> sur substrat silicium (ou SiO<sub>2</sub> thermique). Les deux objectifs principaux étaient de calibrer les outils de caractérisation pour ce type de matériau et d'avoir une référence aussi bien d'un point de vue matériau que d'un point de vue électrique pour le développement de matériaux plus innovants. La stœchiométrie du film déposé a été mesurée par PIXE (pour *Particule Induced X-ray Emission*). Les mesures de composition chimique (**Fig. 3.2(a)**) révèlent une stœchiométrie Ge<sub>22</sub>Sb<sub>23</sub>Te<sub>55</sub> très proche de celle de la cible utilisée.



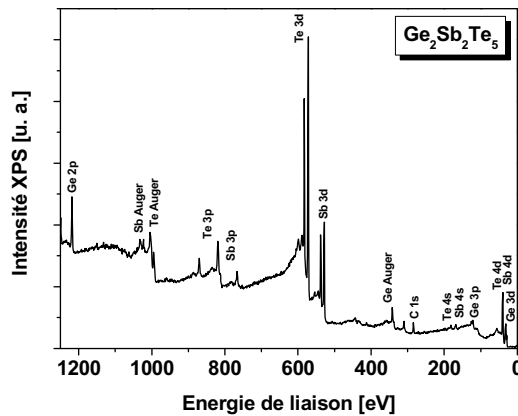
**Fig. 3.2** : (a) Spectre PIXE ( $H^+$  : 3,2 MeV ;  $\theta = 135^\circ$  ;  $\alpha = 0^\circ$ ) et (b) RBS ( $He^+$  : 2,0 MeV ;  $\theta = 160^\circ$  ;  $\alpha = 0^\circ$ ) d'un empilement GST 30 nm / SiO<sub>2</sub> 500 nm / Si 750  $\mu$ m. Le spectre RBS ne permet pas de différencier Sb de Te.

La technique RBS (pour *Rutherford BackScattering*), qui est la méthode d'analyse par faisceau d'ions la plus utilisée en science des matériaux, n'est pas applicable pour ce matériau particulier car elle ne permet pas de discriminer correctement les éléments Sb et Te du fait de leur masse atomique trop proche (**Fig. 3.2(b)**).

### 3.1.2- Stabilité chimique en phase amorphe

#### 3.1.2.1- Environnement de liaison de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ après dépôt

La **Fig. 3.3** présente le spectre XPS d'un film  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  d'épaisseur 100 nm déposé sur silicium sur le domaine énergétique entre 0 et 1250 eV (au-delà, les phénomènes d'émissions secondaires deviennent trop importants). L'échantillon a été analysé juste après son dépôt (environ 10 min de passage à l'air entre la chambre de dépôt et l'XPS, tous deux sous vide). A l'exception d'une contamination surfacique par le carbone (C 1s vers 285 eV), tous les pics ont été identifiés comme les différents états énergétiques de Ge, Sb et Te. A noter que le pic d'oxygène O 1s, apparaissant classiquement vers 530 eV, n'apparaît pas car noyé dans le signal du doublet Sb 3d. Une quantification précise de l'oxygène est donc assez délicate car elle nécessite une déconvolution très précise de la région Sb 3d. Par la suite, nous nous intéressons plus particulièrement à la région à basse énergie entre 25 et 50 eV. L'intérêt de cette région est l'existence de pics caractéristiques de chacun des éléments constitutifs du matériau, à savoir Ge 3d, Sb 4d et Te 4d sur un domaine d'énergie relativement étroit. Les longueurs d'échappement des photoélectrons X correspondants sont donc à peu près équivalentes, ce qui permet de faire une quantification précise des trois éléments.

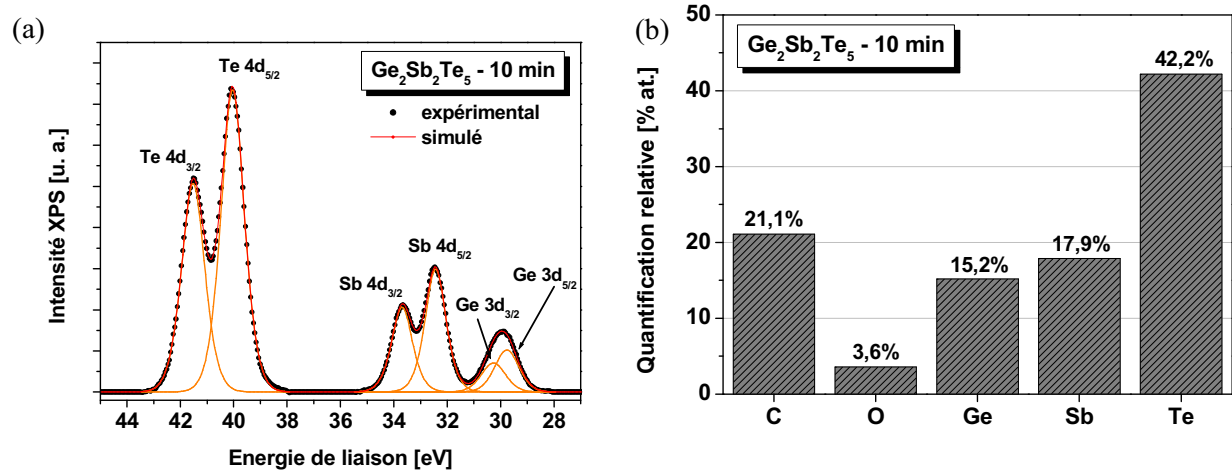


**Fig. 3.3 :** Spectre XPS d'un échantillon de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  venant d'être déposé par PVD (10 min. de passage à l'air entre la chambre de dépôt et l'XPS).

Une étude précise de la région à faible énergie entre 27 et 45 eV met en valeur la présence de trois doublets correspondant à  $\text{Te } 4d_{5/2}\text{-Te } 4d_{3/2}$ ;  $\text{Sb } 4d_{5/2}\text{-Sb } 4d_{3/2}$  et  $\text{Ge } 3d_{5/2}\text{-Ge } 3d_{3/2}$  (**Fig. 3.4(a)**). La simulation des spectres a été faite en contraignant l'ajustement : (i) par rapport aux aires des doublets. (pour un moment cinétique J égal à 3/2 ou 5/2, le rapport d'aire entre les deux pics du doublet est égal à 2/3). (ii) Par rapport à l'écart d'énergie théorique [Moulder92] entre les deux pics d'un même doublet. Ces écarts ont été fixés à  $1,5 \pm 0,05$  eV ;  $1,3 \pm 0,05$  eV et  $0,6 \pm 0,05$  eV respectivement pour Te 4d, Sb 4d et Ge 3d. On constate que la simulation concorde parfaitement avec les données expérimentales. On peut en déduire que l'environnement de liaisons de chaque élément est très restreint. L'analyse de l'énergie de liaison des différents doublets nous renseigne sur la nature des différentes liaisons chimiques entre éléments. On constate que les valeurs d'énergies mesurées, à savoir 29,8 eV pour Ge  $3d_{5/2}$ , 32,2 eV pour Sb  $4d_{5/2}$  et 39,9 eV pour Te  $4d_{5/2}$ , présentent un léger écart par rapport à l'énergie typique des éléments simples (29,4 ; 32 et 41 eV respectivement). Ces décalages en énergie sont généralement expliqués par les différences d'électronégativités entre deux éléments formant une liaison covalente. On constate ainsi que les éléments Ge et Sb (électronégativité de 2,01 et 2,05 respectivement sur l'échelle de Pauling) dont les pics sont décalés vers les hautes énergies ont tendances à se lier avec l'élément Te plus électronégatif (2,1 sur l'échelle de Pauling). A contrario, le décalage du pic de Te vers les basses énergies est donc dû aux liaisons avec des éléments moins électronégatifs. Différents travaux confirment cette observation. Ainsi, M.-C. Jung *et al*

[Jung06] ont mesuré des énergies de liaison de 29,8 eV, 32,3 eV et 40,4 eV respectivement pour Ge 3d<sub>5/2</sub>, Sb 4d<sub>5/2</sub> et Te 4d<sub>5/2</sub> pour un échantillon semblable de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> déposé amorphe par PVD. En comparant ces résultats à ceux obtenus avec des échantillons de GeTe, les auteurs suggèrent que la structure amorphe de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> est principalement basée sur les liaisons Ge-Te et que l'élément Sb est localisé au niveau des sites de Ge pour former une structure de type Te-Ge-Te-Sb-Te.

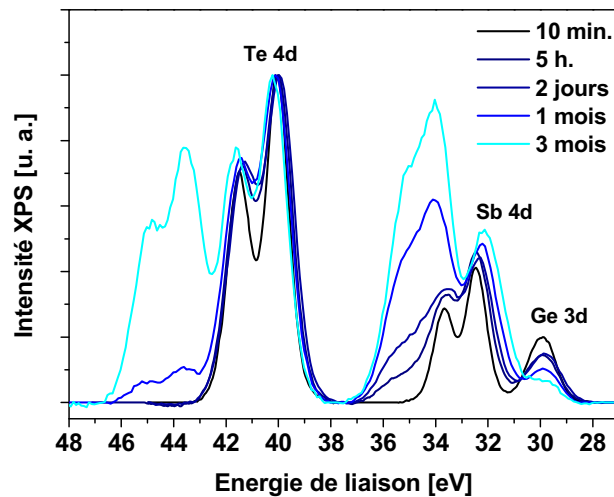
Les résultats de simulation nous permettent de faire une quantification relative des espèces en présence en divisant l'intensité du pic par la section efficace de photoémission de l'élément correspondant, donnée par le coefficient de Scofield. Les résultats sont donnés dans l'histogramme en **Fig. 3.4(b)**. Notons que même pour des facteurs de Scofield (SF<sup>x</sup>) faibles, des quantités importantes donneront malgré tout des pics d'intensité modérée. C'est le cas du carbone (SF<sup>C1s</sup> = 1) dont l'intensité paraît relativement faible sur le **Fig. 3.3** mais dont la quantité relative est d'une vingtaine de pourcents. Cette valeur assez élevée est cependant dans l'ordre de grandeur d'une couche de pollution organique de surface. La quantification de l'oxygène (SF<sup>O1s</sup> = 2,930) donne environ 3%, cet oxygène provient en majorité de liaisons type C-O présentes dans la couche de pollution surfacique. Enfin la quantification des trois éléments principaux Ge (SF<sup>Ge3d</sup> = 0,842), Sb (SF<sup>Sb4d</sup> = 1,850) et Te (SF<sup>Te4d</sup> = 2,140) donne respectivement 15%, 18% et 42%, ce qui, ramené à un total de 100% donne une stœchiométrie Ge<sub>0,22</sub>Sb<sub>0,23</sub>Te<sub>0,55</sub>. On constate que la stœchiométrie obtenue par quantification XPS est la même que celle obtenue par PIXE, malgré une précision nettement plus faible. Ceci n'est possible que parce que l'échantillon a été analysé tout de suite après dépôt et que le matériau présente peu d'impuretés.



**Fig. 3.4 :** (a) Spectre XPS et résultat de simulation d'un échantillon Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> venant d'être déposé. (b) Quantification relative issue de la simulation XPS des éléments en présence.

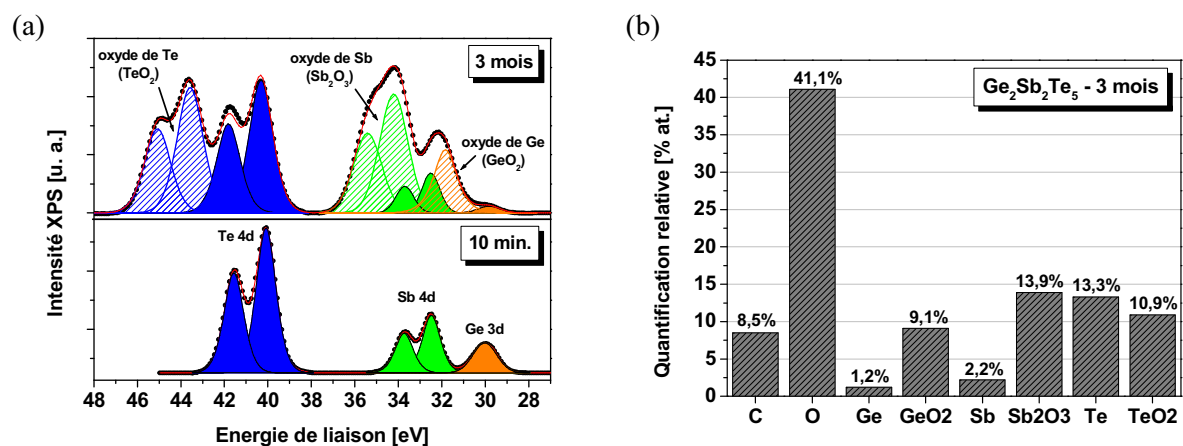
### 3.1.2.2- Mise en évidence de l'oxydation native

Le spectre XPS d'un même échantillon laissé à l'atmosphère salle blanche (atmosphère ambiante avec température et taux d'humidité contrôlés), mesurés à différents intervalles de temps, montre des différences importantes (**Fig. 3.5**). Plus en détails, on note que pendant les premières heures c'est surtout le domaine entre 28 et 38 eV, donc les pics Ge 3d et Sb 4d, qui présente le plus d'évolutions : on voit une nette diminution d'intensité du pic vers 30 eV, un décalage vers les basses énergies du pic vers 32,5 eV et l'apparition d'un nouveau doublet entre 34 et 35 eV. Après plusieurs semaines, outre l'évolution décrite précédemment qui s'amplifie, on remarque l'apparition d'un nouveau doublet entre 44 et 45 eV ainsi qu'un élargissement du doublet attribué à Te 4d. De façon générale, on constate que le matériau subit d'importantes modifications sur sa couche superficielle (dix premiers nanomètres) qui apparaissent au moins en deux temps avec des ordres de grandeur de quelques heures puis de quelques semaines.



**Fig. 3.5 :** Evolution du spectre XPS à basse énergie d'un échantillon  $Ge_2Sb_2Te_5$  au cours du temps.

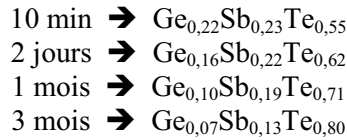
La simulation du spectre XPS de l'échantillon après trois mois (**Fig. 3.6(a)**) fait apparaître trois nouveaux doublets décalés chacun vers les hautes énergies par rapport aux pics des éléments Ge 3d, Sb 4d et Te 4d. Pour plus de clarté, le pic de Ge 3d n'a été représenté qu'avec une seule composante. Ces nouveaux doublets, décrivant parfaitement l'évolution observée en **Fig. 3.5** sont attribués aux oxydes des éléments en présence. Le décalage vers les hautes énergies est ainsi expliqué par la différence d'électronégativité entre l'oxygène (3,44 sur l'échelle de Pauling) et les différents éléments Ge, Sb et Te (autour de 2 sur l'échelle de Pauling). L'ajustement de l'aire des pics a été fait en respectant le rapport d'aire entre les pics d'un même doublet, aussi bien pour l'élément métallique que pour l'oxyde. L'analyse du résultat de simulation montre d'une part que les énergies de liaison des différents oxydes sont bien en accord avec la littérature et correspondent aux oxydes thermodynamiquement les plus stables, à savoir  $TeO_2$ ,  $Sb_2O_3$  et  $GeO_2$  [Moulder92]. D'autre part on note un élargissement de la largeur à mi-hauteur des pics correspondant aux éléments métalliques, ce qui se traduit par un environnement de liaison plus varié.



**Fig. 3.6 :** (a) Simulation du spectre XPS d'un échantillon  $Ge_2Sb_2Te_5$  après 3 mois de vieillissement (pour comparaison, la Fig. 3.4(a) a été rajoutée en bas). (b) Quantification relative issue de la simulation XPS des éléments en présence. Les quantités d'oxydes ont été évaluées à partir des liaisons des éléments Ge, Sb et Te avec l'oxygène.

La quantification relative présentée en **Fig. 3.6(b)** met en évidence une forte concentration d'oxygène à la surface du dépôt, ce qui est en accord avec la formation d'une couche d'oxyde natif. En outre, on

voit que la quantité relative d'oxyde est nettement supérieure à celle de l'élément métallique associé, sauf pour Te. On caractérise ainsi une oxydation en plusieurs étapes où, dans un premier temps, seule l'oxydation des éléments Ge et Sb intervient. Il faut attendre plus longtemps (plusieurs semaines) pour voir apparaître l'oxyde de Te. Enfin, si l'on évalue les quantités des seuls éléments Ge, Sb et Te non oxydé, on obtient les stœchiométries suivantes en fonction du temps passé en présence d'oxygène (à noter que ces compositions ne sont valables que sur la profondeur d'analyse de l'XPS, à savoir une quinzaine de nanomètres tout au plus) :



Il apparaît donc que l'oxydation native se fait préférentiellement sur Ge, puis sur Sb et sur Te, la composition 225 n'est alors plus respectée. Ceci peut avoir un impact important sur les propriétés de changement de phase du matériau comme expliqué précédemment dans le paragraphe 3.1.1.

### 3.1.2.3- Evolution du matériau au cours du temps

Afin d'estimer l'épaisseur de la couche d'oxyde native, des mesures de spectroscopie d'ellipsométrie ont été réalisées à différents temps de vieillissement. La réponse optique de l'échantillon a été modélisée en supposant un empilement bicouche sur le substrat, correspondant au matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dans le volume et à la couche d'oxyde natif en surface. Chacune de ces couches a été simulée à l'aide d'une loi de dispersion type Tauc-Lorentz [Jellison96]. La partie imaginaire de la fonction diélectrique s'écrit alors :

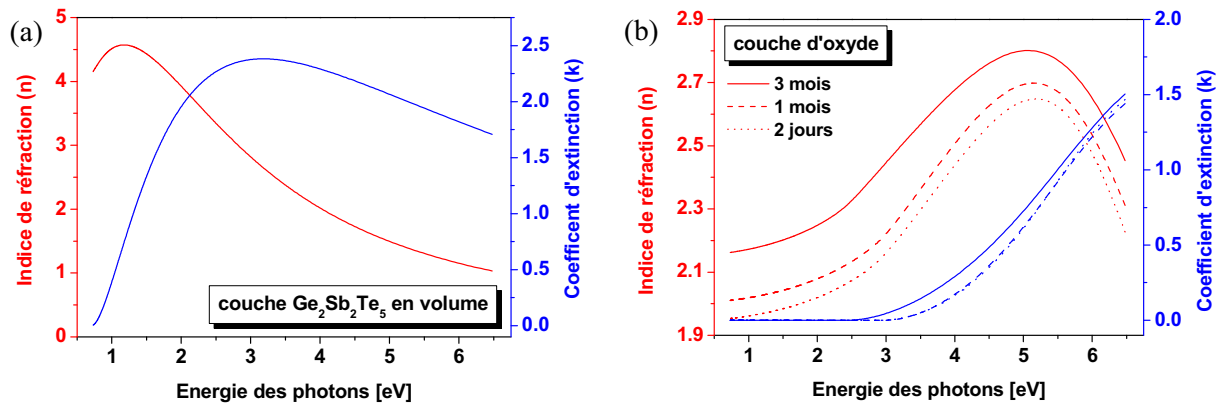
$$\varepsilon_{2TL} = \begin{cases} 0 & (E \leq E_g^{opt}) \\ 2nk = \frac{(E - E_g^{opt})^2}{E^2} \times \frac{ACE_0E}{(E^2 - E_0^2) + C^2E^2} & (E > E_g^{opt}) \end{cases} \quad (3.1)$$

avec A l'amplitude de l'oscillateur, C l'élargissement,  $E_0$  l'énergie de transition,  $E_g^{opt}$  l'énergie de gap optique et n et k les indices de réfraction et d'extinction. La partie réelle de la fonction diélectrique est ensuite déduite en utilisant la relation de dispersion de Kramers-Kronig :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (3.2)$$

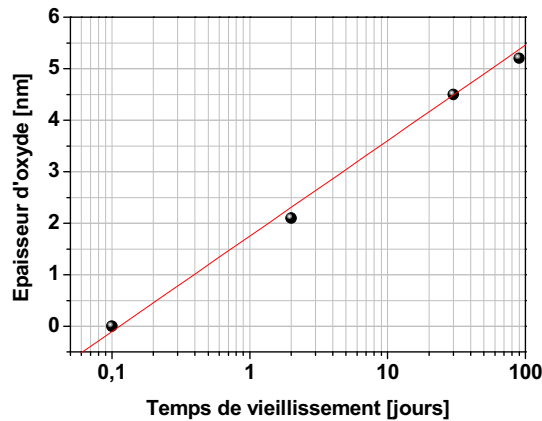
avec  $\varepsilon_\infty$  la contribution constante de  $\varepsilon_1$  à haute énergie et P la partie principale de Cauchy de l'intégrale.

En pratique, les indices optiques du matériau en volume ont d'abord été simulés sur l'échantillon venant d'être déposé en supposant qu'il n'y avait pas d'oxyde natif (**Fig. 3.7(a)**) et en fixant l'épaisseur selon la mesure XRR (103 nm). Les caractéristiques de la réponse optique ainsi obtenue sont très semblables à ce que l'on peut trouver dans la littérature [Frant08] avec un gap optique simulé autour de 0,7 eV et un maximum de réfraction vers 1 eV. La réponse optique de la couche d'oxyde après différents temps a ensuite été simulée (**Fig. 3.7(b)**). On note que, outre la légère augmentation d'intensité de l'indice de réfraction, la réponse optique de la couche d'oxyde reste semblable au cours du temps avec un gap optique autour de 2,5 eV et un maximum de réfraction vers 5 eV.



**Fig. 3.7 :** Indice de réfraction et coefficient d'extinction simulés pour (a) le matériau Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> en volume et (b) la couche d'oxyde après différents temps de vieillissement.

Les valeurs des épaisseurs de la couche d'oxyde résultant de la simulation ont été tracées en fonction du temps de vieillissement sur la **Fig. 3.8**. On constate une évolution de l'épaisseur de type logarithmique en fonction du temps classiquement rencontrée lors de l'oxydation de Ge [Pelissier08]. L'épaisseur de la couche d'oxyde suit une loi logarithmique avec des valeurs comprises entre 5 et 6 nm pour des temps de vieillissement entre 50 et 100 jours. L'épaisseur de matériau modifié par l'oxydation native est donc très petite par rapport à l'épaisseur totale du dépôt (une centaine de nanomètres), ce qui, *a priori* ne devrait pas trop affecter les propriétés de changement de phase. Cependant, pour des dimensions plus faibles, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, l'effet de l'oxydation peut avoir des répercussions importantes sur le dispositif, d'autant plus qu'il est connu que l'oxygène diffuse à travers les matériaux lorsqu'ils sont chauffés.

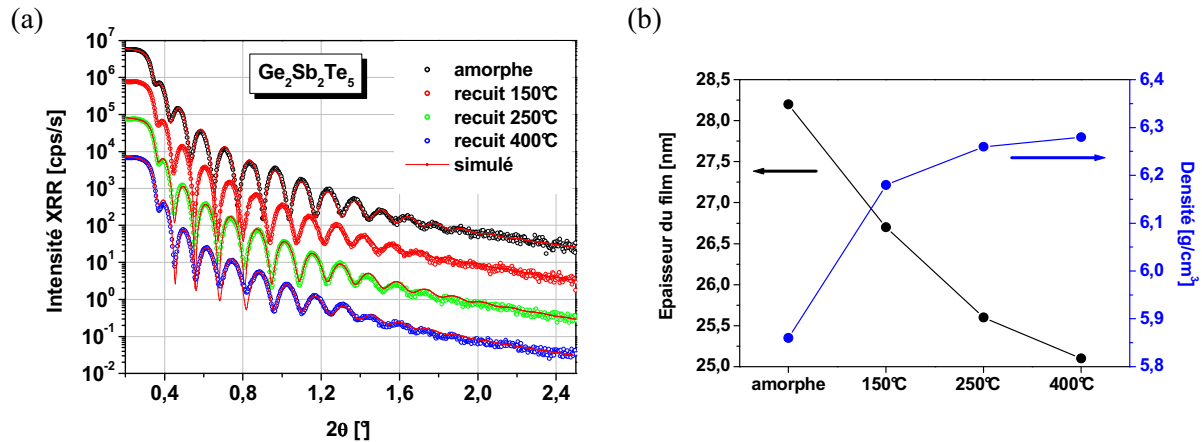


**Fig. 3.8 :** Epaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps. Résultat issu de la simulation de la couche d'oxyde par spectroscopie d'ellipsométrie.

### 3.1.3- Etude structurale de la phase cristalline

Afin d'étudier l'évolution du matériau soumis à différents budgets thermiques, différents recuits ont été réalisés sur des dépôts de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> déposés par PVD. L'étape de recuit a été réalisée pendant quinze minutes sous atmosphère d'argon pour éviter tout phénomène d'oxydation thermique. La **Fig. 3.9(a)** montre les spectres XRR des échantillons après dépôt et après recuit à 150°C, 250°C et 400°C. Les épaisseurs des dépôts sont ici d'une trentaine de nanomètres afin de mieux visualiser les

franges de Kiessig. On remarque une augmentation de l'angle critique en fonction de la température de recuit ainsi qu'une diminution de la période des franges, signe d'une évolution de la densité et de l'épaisseur. La **Fig. 3.9(b)** présente les résultats de simulation des mesures XRR. On note une augmentation de la densité en fonction de la température de recuit, accompagnée d'une diminution de l'épaisseur du matériau d'environ 10% après recuit à 400°C. Ces variations résultent de la cristallisation du matériau d'abord dans sa phase métastable puis dans sa phase stable comme nous allons le voir par la suite. Outre le fait que le matériau connaisse un changement structural important après recuit, on se rend compte qu'un tel matériau intégré dans une cellule type PCRAM est soumis à des contraintes mécaniques importantes à chaque étape de programmation ce qui peut avoir une influence sur l'endurance du dispositif.

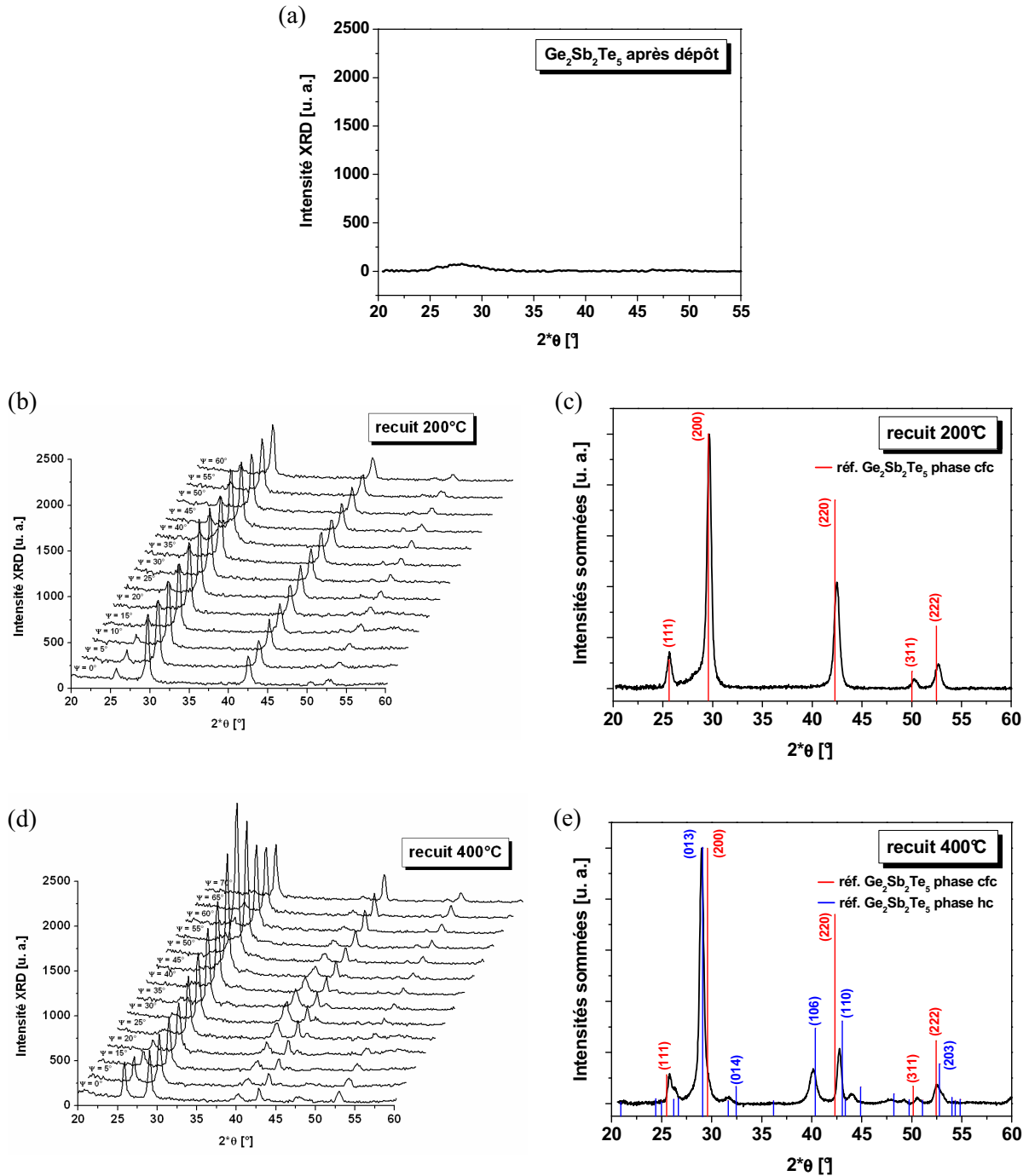


**Fig. 3.9 :** (a) Spectres XRR et simulations faits à partir des mesures d'un échantillon de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  après dépôt et après recuits à 150°C, 250°C et 400°C. La simulation a été réalisée en utilisant un modèle bicouche  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 / \text{GeO}_2$  sur substrat silicium. (b) Résultats de simulation pour l'épaisseur et la densité du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  en fonction des conditions de recuit.

L'analyse cristalline du matériau par diffraction des rayons X révèle en premier lieu que le matériau venant d'être déposé est bien en phase amorphe (**Fig. 3.10(a)**).

Afin de comparer correctement les spectres de diffraction avec les diagrammes de poudre disponibles dans la littérature, les échantillons recuits ont été analysés par détexturation. Cette expérience consiste à incliner l'échantillon selon plusieurs angles  $\Psi$  et à enregistrer le spectre de diffraction pour chacun de ces angles. L'information obtenue porte sur l'orientation préférentielle des grains cristallins, signalée par la variation d'intensité d'un pic de Bragg donné en fonction de l'angle  $\Psi$ . La moyenne de tous les spectres donne alors un spectre de diffraction permettant de moyenniser les effets d'orientations de grains.

On note qu'après le recuit à 200°C, le matériau présente bien une phase cristalline qui ne montre pas vraiment d'orientation préférentielle. En effet, quelque soit l'angle  $\Psi$ , l'intensité des pics de diffraction visibles sur la **Fig. 3.10(b)** reste constante. Cette phase cristalline est identifiée comme étant la phase cubique face centrée (cfc) métastable de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [Matsunaga03] (**Fig. 3.10(c)**). Le recuit à 400°C entraîne une modification de la phase cristalline avec, entre autre, l'apparition d'un nouveau pic de Bragg vers 40° (**Fig.3.10(d)**). On remarque en outre que cette nouvelle phase cristalline présente des effets d'orientation marqués avec une variation importante de l'intensité des pics vers 25°, 30° et 40° correspondant aux plans  $\{111\}$ ,  $\{200\}$  et  $\{220\}$ . En comparant avec les diagrammes de poudre, on peut attribuer cette phase à la structure hexagonale compacte de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [Petrov68] apparaissant à plus haute température (**Fig. 3.10(e)**).



**Fig. 3.10 :** (a) Spectre de diffraction obtenu à partir d'un échantillon de  $Ge_2Sb_2Te_5$  après dépôt. (b) Profil de détecturation et (c) reconstitution du spectre de diffraction après recuit à 200°C. (d) Profil de détecturation et (e) reconstitution du spectre de diffraction après recuit à 400°C. Les réflexions théoriques de  $Ge_2Sb_2Te_5$  en phases *cfc* [Matsunaga03] et *hc* [Petrov68] sont aussi montrées comme références.

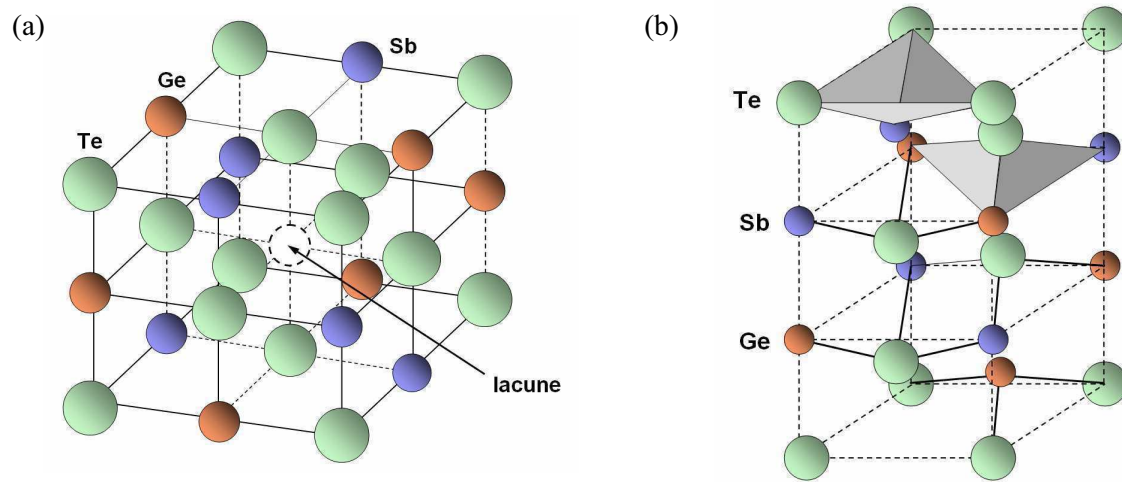
Une représentation de ces deux structures cristallines est donnée en **Fig. 3.11**. Ces deux phases présentent les structures cristallographiques suivantes :

- la phase métastable cristallise dans un système  $Fm\bar{3}m$  en formant un empilement de 6 couches Te ou Ge-Sb.



- la phase stable cristallise dans un système  $P3m1$  en formant un empilement de 9 couches Te ou Ge-Sb, chacune décalée par rapport à celle du dessus et celle du dessous de  $1/3$  dans la direction  $\{110\}$ .

D'un point de vue cristallographique, les atomes de la phase cristalline cfc sont tous en coordinance 6. La stœchiométrie du matériau devrait donc être  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$  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  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  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  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$  idéale à la structure réelle  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , 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 20% sur ce sous-réseau Ge-Sb, ce qui a été mis en évidence expérimentalement dans plusieurs publications [Yamada00] [Nonaka00].



**Fig. 3.11** : Représentations schématiques de la maille unitaire de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  en (a) phase métastable cfc et en (b) phase stable hc.

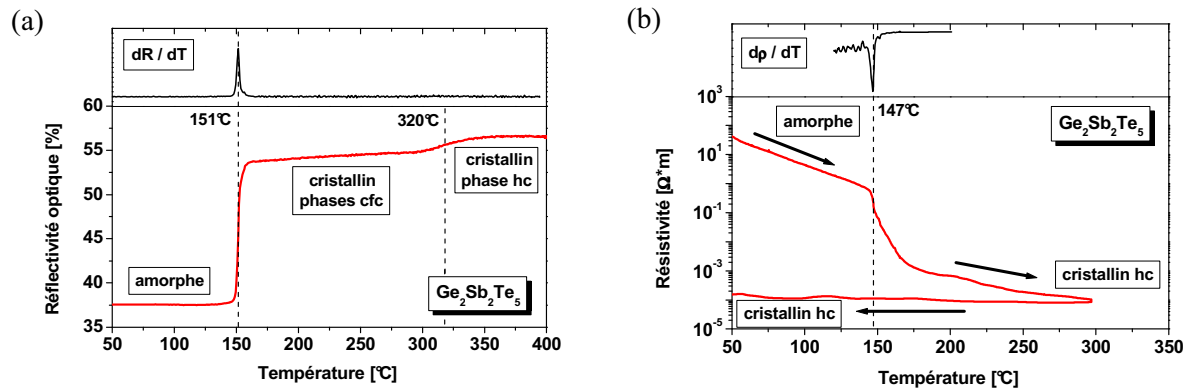
### 3.1.4- Analyse dynamique de la cristallisation

Par nature, le mécanisme de cristallisation est fortement dépendant de la température. L'évaluation des propriétés optiques et électriques est bien adaptée à la caractérisation du changement de phase. Nous avons ainsi évalué les variations de la réflectivité et de la résistivité du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  déposé sur silicium (ou sur 500 nm de  $\text{SiO}_2$  thermique pour les mesures de résistivité) par PVD en fonction de la température comme décrit dans le paragraphe 2.5.5.

#### 3.1.4.1- Température de cristallisation

La **Fig. 3.12(a)** montre l'évolution de la réflectivité de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  en fonction de la température. Pour les basses températures, inférieures à  $150^\circ\text{C}$ , le matériau présente un comportement optiquement absorbant, caractéristique de l'état amorphe. A  $150^\circ\text{C}$ , on observe une soudaine augmentation de la réflectivité typique de la transition amorphe-cristallin. La dérivée de la réflectivité par rapport à la température montre que le point d'inflexion a lieu exactement à  $151^\circ\text{C}$ . Pour de plus hautes températures, le comportement du matériau est réfléchissant, ce qui est caractéristique du matériau cristallin en phase cubique face centrée. A  $320^\circ\text{C}$ , on constate une seconde transition beaucoup moins abrupte que la première qui amène le matériau vers un état un peu plus réfléchissant. Cette nouvelle transition est attribuée au passage de la phase cfc à la phase hc.

Le même type d'évolution se retrouve sur la courbe de résistivité en fonction de la température (**Fig. 3.12(b)**). La diminution de la résistivité pour des basses températures, inférieures à 150°C, est suivie d'une soudaine chute d'environ deux décades. La dérivée de la résistivité en fonction de la température montre que le point d'inflexion a lieu à 147°C. A température ambiante, le matériau est en phase amorphe caractérisée par une forte résistivité. Après la température de transition, le matériau est alors cristallin avec une résistivité plus faible. A noter que les variations de résistivité observées dans l'état amorphe sont réversibles lors du retour à la température ambiante. Le fait que la résistivité garde une valeur constante pendant le retour à température ambiante après cristallisation suggère que le comportement électrique du matériau est de type métallique. Or, il a été montré que Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> est bien de type métallique dans sa phase stable hc alors qu'il présente un comportement semi-conducteur dans sa phase métastable cfc [Baily06] [Matsunaga08]. On aurait alors dû observer une légère augmentation de la résistivité pendant le retour à la température ambiante [Friedrich00] si le matériau était en phase cfc. A 300°C, le matériau présente donc déjà une phase hc majoritaire.



**Fig. 3.12 :** (a) Evolution de la réflectivité optique de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> en fonction de la température (rampe 20°C/min), le point d'inflexion de la transition est déterminé en dérivant la réflectivité par rapport à la température (courbe noire). (b) Evolution de la résistivité de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> en fonction de la température (rampe 20°C/min), le point d'inflexion de la transition est déterminé en dérivant la résistivité par rapport à la température (courbe noire).

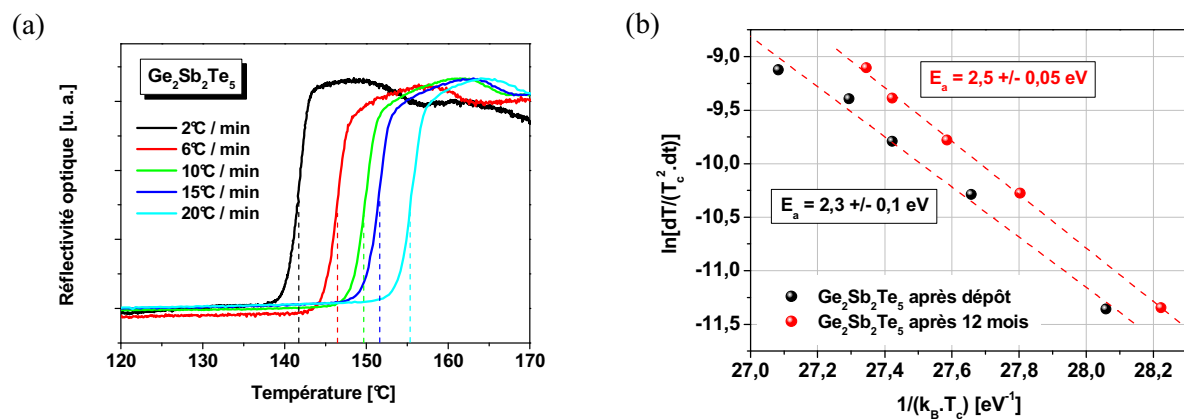
Les deux méthodes mettent en évidence une température de transition équivalente à 4°C près. Cette température de 150°C est considérée comme étant la température de cristallisation de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. Le passage de la phase cristalline métastable vers la phase stable se fait vers 320°C même s'il est vraisemblable qu'avant 300°C il y ait déjà coexistence de ces deux phases.

#### 3.1.4.2- Energie d'activation de cristallisation

La valeur de l'énergie d'activation du passage de l'état amorphe à l'état cristallin est un des paramètres d'évaluation d'un matériau à changement de phase. La mesure de la réflectivité pour différentes rampes en température nous a permis de calculer l'énergie d'activation de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> grâce à la méthode de Kissinger décrite dans le paragraphe 2.5.5. La valeur de la température de cristallisation a été déterminée de la même façon qu'au paragraphe précédent par recherche du point d'inflexion pour chaque valeur de rampe (**Fig. 3.13(a)**). On trace ensuite  $\ln[dT/(T_c^2 \cdot dt)]$  en fonction de  $1/(k_B \cdot T_c)$  (**Fig. 3.13(b)**). La pente de la régression linéaire nous donne alors une énergie d'activation pour Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> de  $2,3 \pm 0,1$  eV. Cette valeur est tout à fait en accord avec ce qui est généralement indiqué dans la littérature [Yamada91] [Park99].

La même expérience a été réalisée sur un échantillon après 12 mois de temps de vieillissement. On détermine une énergie d'activation de  $2,5 \pm 0,05$  eV pour une température de cristallisation de 144°C (pour une rampe de 20°C/min). On constate donc une légère augmentation de l'énergie d'activation accompagnée d'une diminution de la température de cristallisation. Même si l'effet est faible et pourrait provenir du fait que les deux échantillons ne sont pas issus de la même plaque, il est

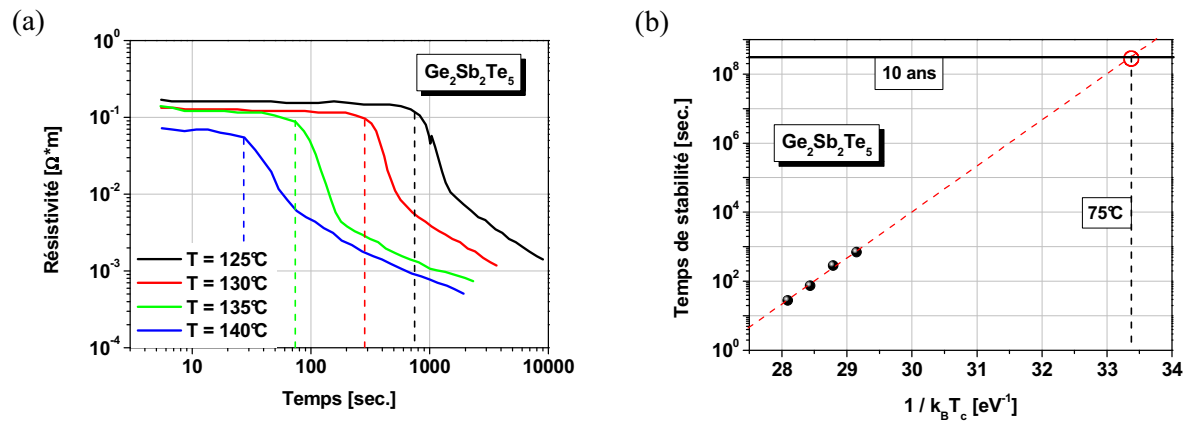
également possible que ce soit une conséquence du vieillissement du matériau. Des études TEM ( pour *Transmission Electron Microscopy*) *in situ* [Jeong99] ont révélées que la nucléation d'un film amorphe de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  déposé sur silicium débute à la surface. Dans le cas d'un échantillon amorphe vieilli et présentant une couche d'oxyde natif d'environ 5 à 6 nm, lors des premiers instants de la nucléation, on peut considérer le matériau comme étant du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  fortement dopé O. Or, les travaux effectués sur  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dopé O [Gonzales06] ont montrés que le matériau amorphe présente une proportion importante d'oxyde de Ge et de Sb. Le déficit en Ge et en Sb ainsi créé dans la structure initiale  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  conduit à la cristallisation  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  avec ségrégation de l'excès de Te et diffusion des oxydes de Ge et de Sb en joints de grains. Ceci a pour conséquence une diminution de la température de cristallisation du matériau (tendant vers celle de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) et une augmentation de l'énergie d'activation [Matsuzaki05]. Un même phénomène peut se passer dans les premiers stades de cristallisation d'un GST vieilli. La suite de la cristallisation fait intervenir la croissance des grains en présence de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , d'où des valeurs tout-de-même assez proches du matériau venant d'être déposé.



**Fig. 3.13 :** (a) Transition optique amorphe-cristallin de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  mesuré après dépôt pour différentes rampes de chauffage (b) Diagramme de Kissinger pour un échantillon de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  mesuré après dépôt (noir) et après 12 mois de vieillissement (rouge). L'énergie d'activation est donnée par la pente de la régression linéaire.

#### 3.1.4.3- Evaluation de la stabilité du matériau

Afin d'évaluer la capacité à stocker l'information du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  sous contraintes thermiques, nous avons vérifié la stabilité de la phase amorphe lorsque le matériau est soumis à un traitement isotherme. La **Fig. 3.14(a)** montre l'évolution de la résistivité d'un échantillon en phase amorphe au cours du temps pour différentes températures. La chute de résistivité correspond à la cristallisation spontanée du matériau. Nous avons choisi comme critère de faute une baisse de 5 % de la résistivité par rapport à l'état initial. Les temps de faute ont ensuite été reportés sur un diagramme type Arrhenius en fonction de  $1/(k_B T)$  avec  $k_B$  la constante de Boltzmann et T l'isotherme correspondant (**Fig. 3.14(b)**). L'extrapolation de la régression linéaire jusqu'à 10 ans nous donne une estimation de la stabilité du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  de 10 ans à seulement 75°C. On constate que ce matériau n'est donc pas adapté pour des applications PCRAM fonctionnant à hautes températures (typiquement 150°C).



**Fig. 3.14 :** (a) Evolution de la résistivité de  $Ge_2Sb_2Te_5$  en phase amorphe soumise à différents isothermes. Le critère de faute est défini comme une diminution de 5% de la résistivité par rapport à l'état initial. (b) Extrapolation de la stabilité du matériau  $Ge_2Sb_2Te_5$  en température par une loi de type Arrhenius.

### 3.1.5- Bilan sur la matériau $Ge_2Sb_2Te_5$

Le matériau  $Ge_2Sb_2Te_5$  élaboré par pulvérisation cathodique montre une forte affinité chimique avec l'oxygène ce qui a pour conséquence l'apparition d'un oxyde natif. L'épaisseur de cette couche d'oxyde, composée dans les premières heures d'oxyde de germanium et d'oxyde d'antimoine, puis au bout de plusieurs semaines d'un mélange des oxydes des trois éléments, augmente de façon logarithmique avec une valeur comprise entre 5 et 6 nm pour des temps de vieillissement entre 50 et 100 jours. La quantification des éléments par XPS a montré que la composition  $Ge_2Sb_2Te_5$  n'était alors plus respectée en surface, malgré un matériau stable en volume, comme montré par mesures de spectroscopie ellipsométrique. Toutefois, ce phénomène ne devrait pas avoir d'influence sur la cristallisation du matériau vu les épaisseurs mises en jeu (une centaine de nanomètres).

Les différents recuits du matériau à  $200^\circ C$  et à  $400^\circ C$  ont montré deux étapes de cristallisation ; la première de l'état amorphe vers un état cristallin en phase cubique face centrée, puis, la deuxième, vers un état cristallin en phase hexagonale compacte à plus haute température. Ces transformations s'accompagnent d'une forte augmentation de la densité du matériau, passant de  $5,85 \text{ g/cm}^3$  à l'état amorphe à  $6,18 \text{ g/cm}^3$  dans le premier état cristallin puis  $6,28 \text{ g/cm}^3$  dans le second état cristallin.

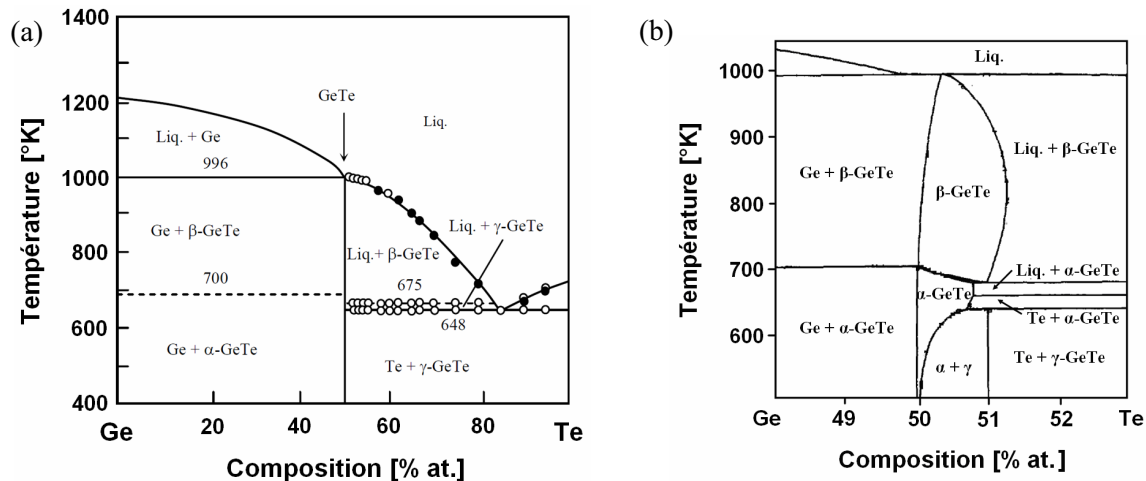
L'étude dynamique de la cristallisation nous a appris que la première transition a lieu vers  $150^\circ C$  et la deuxième vers  $320^\circ C$ . Cependant, dans une optique d'intégration en cellule PCRAM, seule la première transition nous intéresse. La température de cristallisation de  $Ge_2Sb_2Te_5$  est ainsi définie à  $150^\circ C$ . L'énergie d'activation de cristallisation a ensuite été extraite par la méthode de Kissinger et nous donne une valeur de  $2,3 \pm 0,1 \text{ eV}$ . Finalement, le temps de stabilité de la phase amorphe de  $Ge_2Sb_2Te_5$  a été extrapolé par une loi d'Arrhenius et donne 10 ans à une température de  $75^\circ C$ . Il est alors évident que ce matériau ne convient pas à des applications PCRAM fonctionnant à des températures élevées (supérieures à  $150^\circ C$  pour des applications embarquées), d'où la nécessité de s'orienter vers un nouveau matériau à changement de phase.

## 3.2- Les composés binaires $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$

### 3.2.1- Influence de la composition

De nombreuses études datant de la découverte de l'effet mémoire à changement de phase (fin des années 60, début des années 70) ont montrés que les alliages à base de tellure présentaient des transitions de phase réversibles ainsi que des temps de cristallisation courts [Gutfeld73] [Smith74]. Afin d'améliorer la stabilité thermique tout en conservant des temps de cristallisation faibles, une des solutions a alors été d'allier du germanium au tellure afin de palier au problème inhérent au tellure, à savoir l'instabilité de sa phase amorphe à température ambiante. S. R. Ovshinsky a ainsi présenté en 1973 la possibilité d'utiliser le système binaire Ge:Te pour des applications mémoires à changement de phase par programmation optique ou électrique [Ovshinsky73]. M. Chen *et al.* [Chen86] confirment l'intérêt de ce système en mesurant une vitesse de cristallisation inférieure à 30 ns pour une température de cristallisation de 170°C pour la stœchiométrie  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ .

Cependant le diagramme de phase de ce système (**Fig. 3.15(a)**) montre que la tolérance en composition du point de fusion congruent est très faible [Bletskan05] [Schlieper99]. En agrandissant la zone du point congruent (**Fig. 3.15(b)**), on constate que le composé GeTe est structuellement stable pour des compositions  $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$  ( $50\% < x < 51\%$ ) pour des températures inférieures à 650K. En dehors de la stœchiométrie  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ , un excès de l'un des deux éléments entraîne une séparation de phase entre le composé stable  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  et l'élément en excédent. Plusieurs études plus récentes se sont intéressées aux compositions riches en Te [Kaban04] en particulier proche de l'eutectique  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$  [Hoyer04] et ont montré que la cristallisation s'effectue en deux étapes : (a) ségrégation de Te puis (b) cristallisation simultanée de Te et de  $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$  ( $x < 0,5$ ). Ce phénomène peut être rédhibitoire à l'intégration en cellule électrique puisqu'il a, par ailleurs, été montré que l'application d'un champ électrique entraîne la migration des éléments simples d'un composé à changement de phase vers les électrodes [Kang09] (en particulier, le tellure a tendance à être attiré par l'anode, alors que Ge et Sb iront vers la cathode).



**Fig. 3.15 :** (a) Diagramme de phase du système Ge:Te [Bletskan05]. (b) Agrandissement du domaine de composition congruent [Schlieper99].

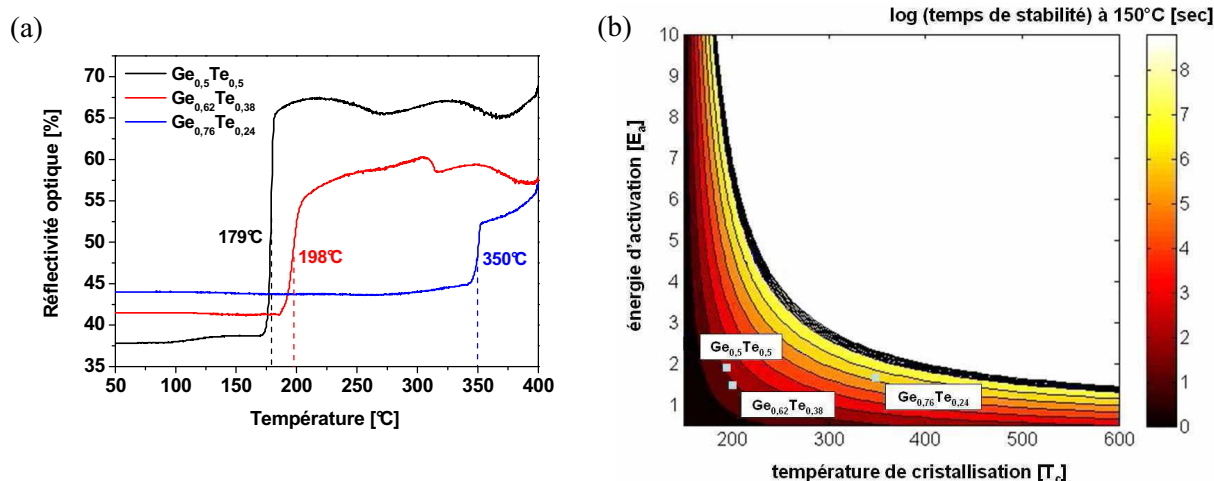
Dans le but de baisser la teneur en Te à partir de la composition  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  et de vérifier les propriétés à changement de phase du système Ge:Te, différents films d'épaisseur de 100 nm et de compositions riches en Ge ont été obtenus par co-pulvérisation à partir d'une cible de Ge et d'une cible de Te et déposés sur substrat silicium. Les compositions exactes ont été mesurées par RBS (**Tab. 3.1**).

puissance sur cible Ge	puissance sur cible Te	composition RBS
200W	20W	Ge <sub>0,76</sub> Te <sub>0,24</sub>
200W	40W	Ge <sub>0,62</sub> Te <sub>0,38</sub>
200W	60W	Ge <sub>0,5</sub> Te <sub>0,5</sub>

**Tab. 3.1 :** Mesures RBS de la composition des dépôts Ge<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> réalisés par co-pulvérisation en fonction des puissances appliquées sur les cibles Ge et Te.

### 3.2.2- Evolution des propriétés de changement de phase

L'évolution de la réflectivité optique en fonction de la température a été mesurée pour les trois compositions étudiées (**Fig. 3.16(a)**). On constate que le film de composition Ge<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub> présente une transition abrupte à 179°C (température déterminée par dérivation de la réflectivité par rapport à la température) correspondant à la transition typique de l'état amorphe vers l'état cristallin. Les oscillations de réflectivité visibles dans l'état cristallin sont dues à des fluctuations inhérentes aux hautes températures et ne sont pas représentatives du matériau. Le comportement de la réflectivité optique devient plus complexe à mesure que la quantité de Ge augmente comme en atteste la transition moins nette et l'apparition d'un changement de pente vers 200°C pour Ge<sub>0,62</sub>Te<sub>0,38</sub> et vers 350°C pour Ge<sub>0,76</sub>Te<sub>0,24</sub>. La tendance générale la plus notable est tout de même une augmentation de la température de cristallisation jusqu'à 350°C pour Ge<sub>0,76</sub>Te<sub>0,24</sub>. On peut noter que des changements de pente lors de la transition amorphe à cristallin ont déjà été observés par C. Cabral *et al* [Cabral08] dans le système Ge:Sb où les auteurs reportent une première transition abrupte due à la cristallisation de Sb puis une seconde vers 350°C, qu'ils attribuent à la cristallisation de Ge incorporé dans la phase cristalline de Sb.



**Fig. 3.16 :** (a) Evolution de la réflectivité optique en fonction de la température pour les composés Ge<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>, Ge<sub>0,62</sub>Te<sub>0,38</sub> et Ge<sub>0,76</sub>Te<sub>0,24</sub>. (b) Temps de stabilité de ces composés amorphes en fonction de leur température de cristallisation et de leur énergie d'activation de cristallisation.

Afin d'évaluer les performances de changement de phase, les énergies d'activation de cristallisation des trois compositions ont été calculées par la méthode de Kissinger exposée précédemment. Il apparaît que, malgré des températures de cristallisation très différentes, les énergies d'activation sont assez semblables :  $1,9 \pm 0,1$  eV ;  $1,5 \pm 0,15$  eV et  $1,7 \pm 0,05$  eV respectivement pour Ge<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub>, Ge<sub>0,62</sub>Te<sub>0,38</sub> et Ge<sub>0,76</sub>Te<sub>0,24</sub>. En reportant le couple de valeurs T<sub>c</sub> et E<sub>a</sub> de chaque composition sur le graphe présenté au paragraphe 2.5.5 (**Fig 3.16(b)**), on s'aperçoit que seule la composition très riche en

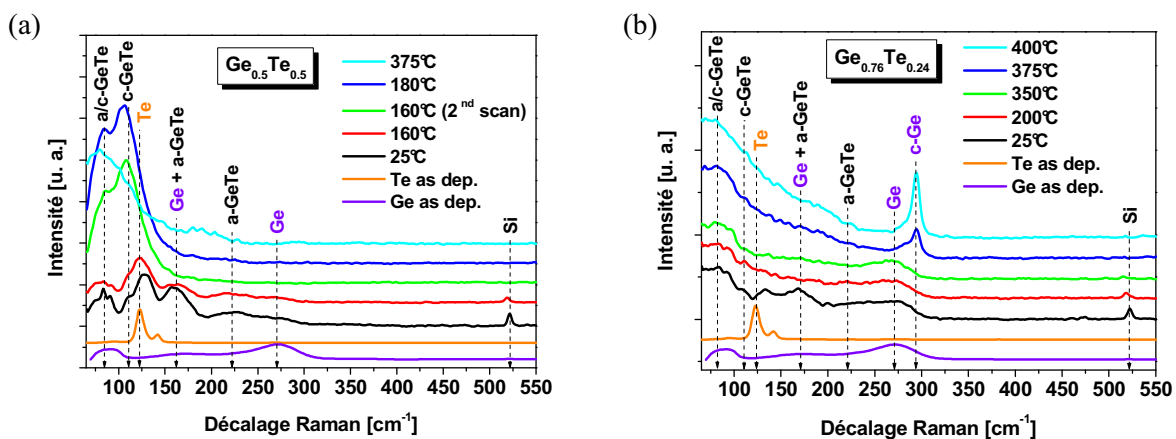
Ge présente une augmentation significative du temps de stabilité de la phase amorphe jusqu'à environ  $10^6$  secondes, soit un peu plus d'une journée à  $150^\circ\text{C}$ . Pour comparaison, le temps de stabilité de  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  amorphe est d'une centaine de secondes à  $150^\circ\text{C}$ .

### 3.2.3- Mise en évidence d'une séparation de phase durant la cristallisation

#### 3.2.3.1- Mécanismes de cristallisation

Pour mieux comprendre les mécanismes de cristallisation de ces composés, des mesures de spectroscopie Raman en température ont été réalisées sur les deux compositions représentatives  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  (**Fig. 3.17(a)**) et  $\text{Ge}_{0,76}\text{Te}_{0,24}$  (**Fig. 3.17(b)**). On note tout d'abord que les spectres Raman obtenus à température ambiante à partir des échantillons non recuits sont en accord avec ce qui peut être trouvé dans la littérature. Ainsi, K. S. Andrikopoulos *et al* [Andrikopoulos06] ont reporté un système de pics vers 80, 125, 175, 225 et  $275\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques de la structure amorphe de GeTe. En plus de la signature spectrale de GeTe amorphe, on observe la présence d'un pic vers  $520\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration caractéristique de Si cristallin. La simple présence de ce pic est une preuve indirecte de la nature amorphe et transparente des films  $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$  déposés amorphe sur substrat de silicium. Les échantillons ont alors été analysés en température, la consigne de température étant en forme d'escalier avec des rampes de  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  suivies d'isothermes d'une vingtaine de minutes nécessaires à l'acquisition d'une mesure. Si l'on regarde l'évolution des spectres Raman en fonction de la température, trois types de comportement peuvent être mis en évidence :

- Pour les deux échantillons étudiés, on observe une augmentation de l'intensité des pics vers 85 et  $115\text{ cm}^{-1}$  par rapport aux autres pics de GeTe. Au-delà de  $325^\circ\text{C}$ , ce spectre à deux bandes s'élargit et se décale vers les faibles fréquences, ce qui est classiquement dû à l'augmentation des vibrations sous des effets thermiques. En accord avec la littérature [Kolobov04], l'évolution de la signature Raman vers un spectre en deux bandes est attribuée à la cristallisation de  $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ , qui est parfaitement visible pour le composé  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  à une température  $T_c$  d'environ  $160^\circ\text{C}$  alors que ce phénomène a lieu vers  $200^\circ\text{C}$  et  $375^\circ\text{C}$  respectivement pour  $\text{Ge}_{0,62}\text{Te}_{0,38}$  (non représenté) et  $\text{Ge}_{0,76}\text{Te}_{0,24}$ . Ces températures sont relativement proches de celles obtenues par mesure de réflectivité optique.



**Fig. 3.17 :** Spectres Raman des composés  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  et  $\text{Ge}_{0,76}\text{Te}_{0,24}$  en fonction de la température. La cristallisation de GeTe a lieu à  $160^\circ\text{C}$  et  $375^\circ\text{C}$  respectivement. Pour comparaison, les références de Te (cristallin) et de Ge (amorphe) pulvérisés dans la même chambre de dépôt sont aussi montrés.

Les écarts de température de transition déterminés par les deux techniques s'expliquent par la méthode de chauffage. En effet, lors du suivi de réflectivité optique, la rampe de température (20°C/min) est constante pendant toute la durée de la mesure alors que l'acquisition d'un spectre Raman nécessite une vingtaine de minutes, d'où l'utilisation d'une consigne de température en forme d'escalier avec des temps de chauffe (30°C/min) suivi d'isothermes. Le temps d'incubation des cristallites de GeTe est ainsi fortement rallongé, d'où une cristallisation à des températures plus faibles. Ce phénomène de cristallisation est illustré par la **Fig. 3.18** où l'on peut voir des images microscopiques (x1000) de la surface d'un échantillon Ge<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub> après différents temps à 160°C. Les taches claires correspondent à la phase cristalline dans la phase amorphe (zone sombre). Les spectres Raman de la **Fig. 3.17(a)** fais sur une zone sombre (courbe rouge) et sur une zone claire (courbe verte) prouvent la coexistence des deux phases amorphe et cristalline.

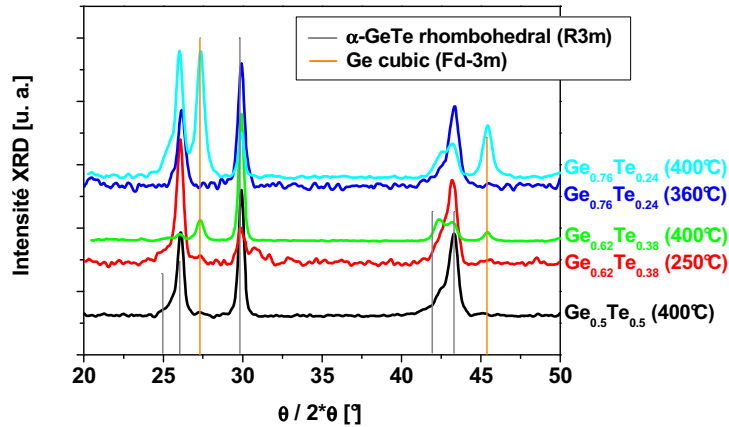


**Fig. 3.18 :** Images microscopiques (caméra de focalisation du spectromètre Raman) de l'échantillon Ge<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub> prises après 30 s, 630 s et 1230 s à 160°C. Les taches claires correspondent à des zones cristallines alors que les zones sombres correspondent à la phase amorphe.

- En plus de la signature de GeTe, on remarque que le pic vers 520 cm<sup>-1</sup> attribué au silicium du substrat disparaît quand le matériau cristallise, quelle que soit la composition. Ceci fournit une preuve indirecte que les films Ge<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> passent dans un état cristallin optiquement réfléchissant.
- On peut observer l'apparition d'un pic relativement étroit vers 300 cm<sup>-1</sup>. Ce phénomène est visible uniquement pour le composé excédentaire en Ge. Ce pic est caractéristique du germanium cristallin [Bottani96], ce qui suggère ainsi la précipitation de Ge cristallisé dans une phase cristalline de GeTe. Ce pic de Ge apparaît à des températures plus élevées, notées T<sub>c,Ge</sub> (350°C et 375°C respectivement pour Ge<sub>0,62</sub>Te<sub>0,38</sub> et Ge<sub>0,76</sub>Te<sub>0,24</sub>), que les températures de cristallisation T<sub>c</sub> de GeTe. A noter que la **Fig. 3.17(b)** ne permet pas d'observer une différence nette entre la cristallisation de GeTe et la post-cristallisation de Ge. T<sub>c</sub> et T<sub>c,Ge</sub> pour Ge<sub>0,76</sub>Te<sub>0,24</sub>, sont comprises dans un domaine réduit de températures entre 350°C et 375°C.

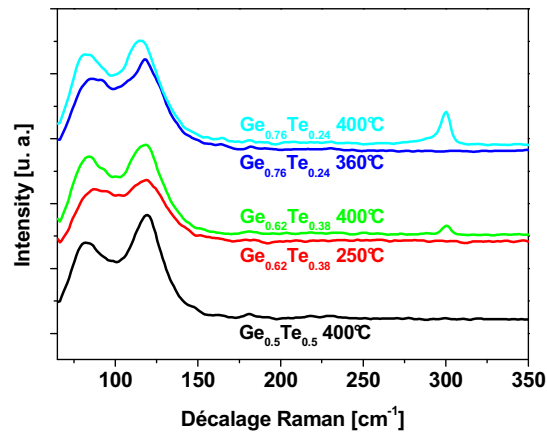
Dans le but de confirmer la précipitation d'une phase cristalline de Ge dans une phase cristalline de GeTe, des mesures de spectroscopie Raman ainsi que de diffraction X ont été réalisées à température ambiante après différentes températures de recuit. La **Fig. 3.19** montre les spectres de diffraction obtenus à incidence rasante. Il est clair que pour les échantillons recuits à des températures comprises entre T<sub>c</sub> et T<sub>c,Ge</sub>, les spectres de diffraction présentent uniquement les pics de Bragg caractéristiques de la phase cristalline GeTe rhomboédrique [Goldack66]. A l'inverse, pour les matériaux en excédent de Ge recuits à 400°C, on constate la présence d'une phase cristalline Ge cubique [Qadri83] ainsi que les pics de GeTe rhomboédrique. Ces résultats mettent en évidence que le recuit à haute température (400°C) des échantillons GeTe riches en Ge conduit à la précipitation d'une phase cristalline de Ge dans une phase cristalline de GeTe. En outre, on voit que l'état cristallin de GeTe est typique de la phase rhomboédrique du composé Ge<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub> quelque soit la composition initiale et quelque soit la température de recuit au-delà de T<sub>c</sub> (et inférieure à 400°C).





**Fig. 3.19 :** Spectres XRD réalisés à angles rasants à température ambiante pour les composés  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ ,  $\text{Ge}_{0,62}\text{Te}_{0,38}$  et  $\text{Ge}_{0,76}\text{Te}_{0,24}$  à différentes températures de recuit. Les réflexions grises sont caractéristiques des pics de Bragg de la phase rhomboédrique GeTe alors que les pics oranges sont typiques des pics de Bragg de la phase cubique Ge.

La **Fig. 3.20** montre les spectres Raman réalisés à température ambiante à partir des mêmes échantillons analysés en diffraction. On constate en premier lieu que tous les échantillons recuits présentent la même signature à deux pics entre  $70$  et  $150\text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique de l'état cristallin de GeTe. Ce type de spectre est très similaire quel que soit l'échantillon, ce qui corrobore l'hypothèse que la structure cristalline est la même quelque soit la composition  $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ . De plus, les spectres Raman des composés  $\text{Ge}_{0,62}\text{Te}_{0,38}$  et  $\text{Ge}_{0,76}\text{Te}_{0,24}$  recuits à  $400^\circ\text{C}$  présentent le pic typique de Ge cristallin, illustrant le fait que la phase précipitée n'est pas seulement induite à haute température mais est aussi maintenue après refroidissement à température ambiante, ce qui est tout à fait en accord avec les données thermodynamiques du diagramme de phase du système Ge:Te.



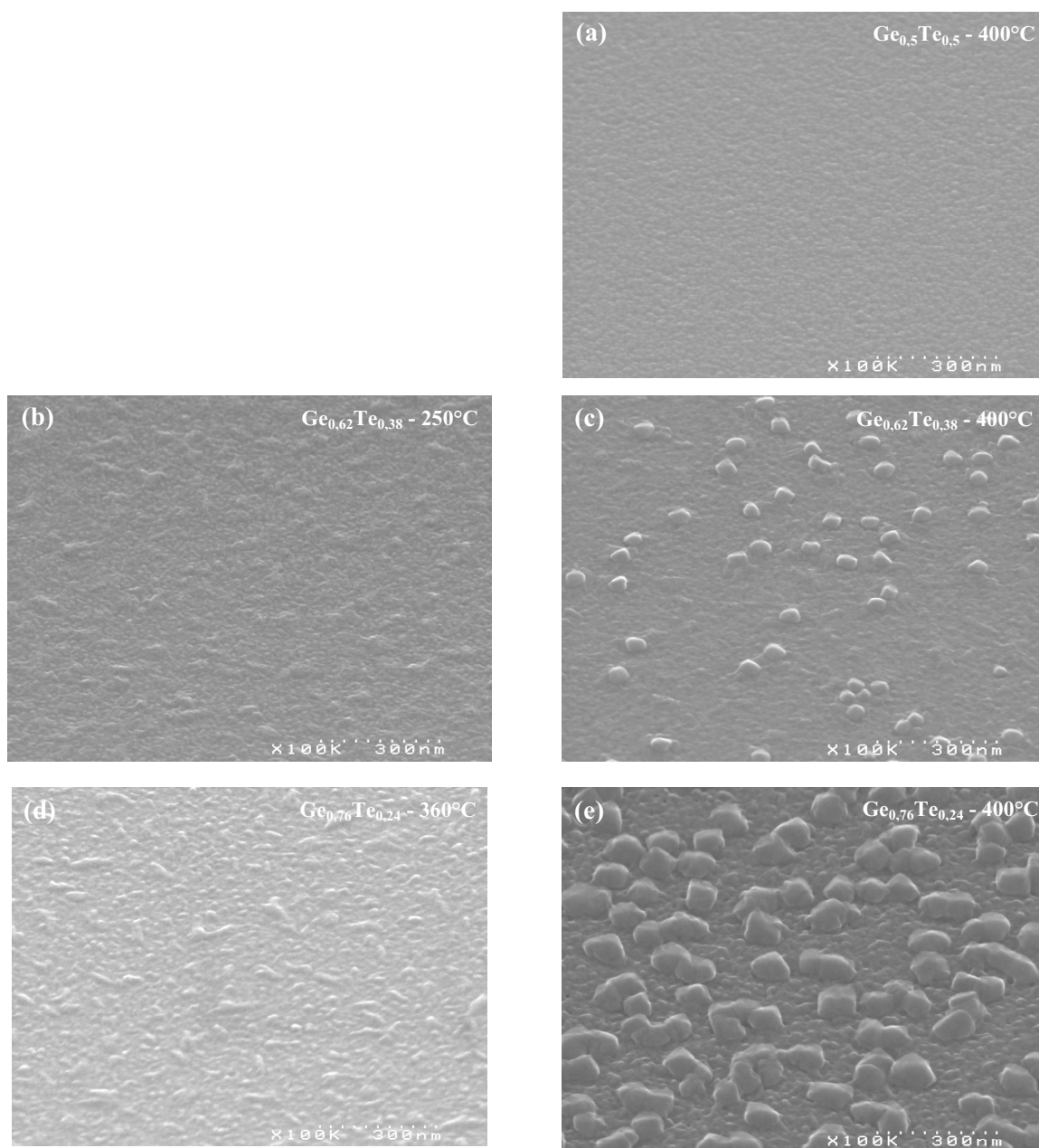
**Fig. 3.20 :** Spectres Raman réalisés à température ambiante pour les composés  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ ,  $\text{Ge}_{0,62}\text{Te}_{0,38}$  et  $\text{Ge}_{0,76}\text{Te}_{0,24}$  pour différentes températures de recuit.

Du fait de la grande quantité de germanium en excès, pour des domaines de température comprises entre  $T_c$  et  $T_{c,\text{Ge}}$  on peut supposer que l'élément Ge n'est pas incorporé à la phase cristalline de GeTe, mais précipite plus vraisemblablement en une phase amorphe. A noter que vue la forte différence d'intensité entre les spectres Raman amorphe et cristallin, il n'est pas possible de détecter une vibration caractéristique d'une phase amorphe dans une phase cristalline. Le décalage de la première température de cristallisation de GeTe par rapport à la composition stœchiométrique serait ainsi dû à

l'énergie à fournir au système pour eximpulsionr le germanium en excès. Cette hypothèse est supportée par des études EXAFS (pour *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) réalisée par A. V. Kolobov *et al* [Kolobov03] où les auteurs montrent qu'un composé GeTe proche du ratio stœchiométrique peut cristalliser avec jusqu'à 10% de liaisons chimiques Ge-Ge. Ils suggèrent ainsi la présence d'une phase quasi-amorphe de Ge incluse dans la phase cristalline GeTe après recuit à 250°C.

### 3.2.3.2- Modifications morphologiques

D'un point de vue morphologique, la post-cristallisation de Ge observée sur les matériaux riches en Ge pour des températures de recuit de 400°C entraîne des modifications importantes. La **Fig. 3.21** montre les images MEB (pour *Microscopie Electronique à Balayage*) de la surface des échantillons précédemment analysés après les différentes températures de recuit.

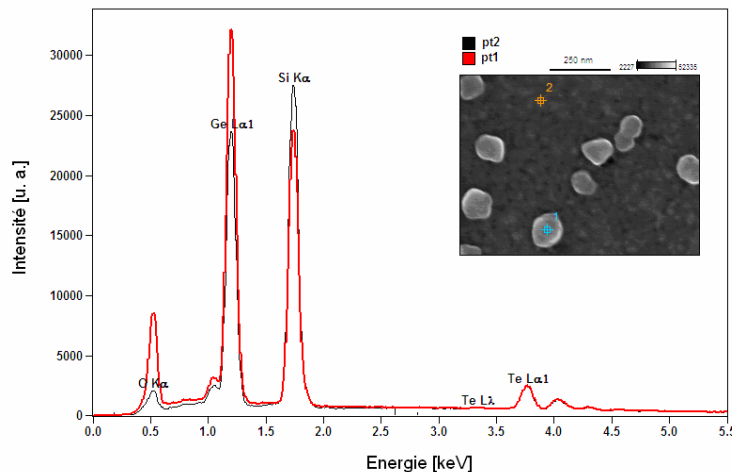


**Fig. 3.21** : Images MEB de la surface des échantillons (a)  $Ge_{0,5}Te_{0,5}$  recuit à 400°C, (b)  $Ge_{0,62}Te_{0,38}$  recuit à 250°C, (c)  $Ge_{0,62}Te_{0,38}$  recuit à 400°C, (d)  $Ge_{0,76}Te_{0,24}$  recuit à 360°C et (e)  $Ge_{0,76}Te_{0,24}$  recuit à 400°C.

Trois points sont à noter :

- Pour le composé  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ , même après un recuit à  $400^\circ\text{C}$ , la surface du matériau reste relativement plane avec une rugosité moyenne mesurée par AFM (pour *Atomic Force Microscopy*) de 3 nm.
- En ce qui concerne les composés riches en Ge, à savoir  $\text{Ge}_{0,62}\text{Te}_{0,38}$  et  $\text{Ge}_{0,76}\text{Te}_{0,24}$ , un recuit à température à peine supérieure à la première température de cristallisation de GeTe (respectivement  $250^\circ\text{C}$  et  $360^\circ\text{C}$ ) entraîne une légère augmentation de la rugosité moyenne (5 et 7 nm respectivement). Cependant, la surface reste toujours plane.
- Pour des températures de recuit de  $400^\circ\text{C}$ , on constate l'apparition de grains uniquement à la surface des échantillons excédentaires en Ge. La densité et la taille de ces grains (dont les dimensions sont d'environ 80 nm de diamètre dans le cas de  $\text{Ge}_{0,76}\text{Te}_{0,24}$ ) sont fonctions de la proportion de Ge en excès. Ce phénomène est d'autant plus remarquable qu'à  $360^\circ\text{C}$  ces grains ne sont pas présents.

Pour identifier la nature de ces grains, une analyse EDX (pour *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*) a été réalisée sur l'échantillon  $\text{Ge}_{0,76}\text{Te}_{0,24}$  recuit à  $400^\circ\text{C}$ . Un problème inhérent à ce type de mesure provient de la grande dimension du volume analysé. En effet, on estime à  $1\ \mu\text{m}^3$  le volume de la « poire » de diffusion des électrons incidents dans le matériau. Cette technique n'est donc pas appropriée pour l'étude d'objets sub-nanométriques. Cependant, dans notre cas, la superposition de deux spectres réalisés à la surface d'un grain et en dehors nous renseigne sur la composition de ces grains. La **Fig. 3.22** présente les deux spectres EDX réalisés sur les deux points visibles sur l'image MEB en encart. On voit que la proportion de Te est la même sur les deux spectres. Par contre, le pic de Ge est beaucoup plus intense sur le spectre pris sur le grain. Donc proportionnellement, les grains sont plus riches en Ge. La différence sur le pic d'oxygène est expliquée par une oxydation de Ge plus importante au niveau des grains, ce qui semble logique puisqu'ils sont plus riches en Ge. La différence sur le pic de Si est, quant à elle, simplement due à un effet d'épaisseur. Les grains faisant plus de 50 nm de hauteur, le silicium du substrat est alors moins visible.



**Fig. 3.22 :** Spectres EDX réalisés à partir de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,76}\text{Te}_{0,24}$ . La courbe rouge correspond à la mesure faite sur un grain alors que la courbe noire correspond à la mesure faite en dehors. La figure en encart montre la morphologie des deux zones d'analyse.

L'analyse quantitative extraite des mesures EDX est présentée dans le **Tab. 3.2**. L'information principale est que le ratio Ge/Te est plus important pour la mesure faite sur le grain que pour la mesure faite sur le plan. On en conclut que la formation de ces grains est bien due à une ségrégation puis à une

coalescence du Ge en excès. On note tout de même que pour la mesure réalisée sur le plan, le rapport Ge / Te est légèrement supérieur à ce que nous donne la composition nominale mesurée par RBS après dépôt (Ge/Te = 3,2), ce qui montre que le Ge en excès ne se retrouve pas entièrement dans ces grains.

	Composition (% atomique)				Ge/Te
	O K <sub>α</sub>	Si K <sub>α</sub>	Ge L <sub>α</sub>	Te L <sub>α</sub>	
Mesure 1 (grain)	29,1	32	32	6,9	4,6
Mesure 2 (plan)	14,8	56,5	22,6	6,1	3,7

**Tab. 3.2 :** Quantification EDX des éléments en présence. Le ratio Ge/Te est aussi présenté. Pour comparaison, le ratio Ge/Te de la composition RBS  $Ge_{0,76}Te_{0,24}$  est de 3,2.

La ségrégation de l'excédent de Ge ainsi que les mécanismes associés peuvent sérieusement compromettre l'endurance d'une cellule PCRAM. En effet, il n'est pas à exclure que le germanium cristallisé ne puisse pas se rediffuser dans GeTe lors du passage à l'état liquide. En particulier si l'on se réfère aux travaux de Kang *et al* [Kang09] sur la migration des éléments sous l'influence d'un champ électrique. On peut supposer que le Ge se déplace en dehors du volume programmable et reste dans son état cristallin. En conséquence la composition du matériau actif évoluerait graduellement vers un GeTe stœchiométrique avec une phase de Ge à l'interface du volume programmable, ce qui affecterait dramatiquement les performances de la cellule mémoire ainsi que son endurance.

### 3.2.4- Bilan

L'étude de l'influence de la température sur des films  $Ge_xTe_{1-x}$  ( $x > 0,5$ ) déposés sur silicium montre que la température de cristallisation augmente avec la proportion de Ge, allant d'environ 180°C pour  $Ge_{0,5}Te_{0,5}$  jusqu'à 360°C pour  $Ge_{0,76}Te_{0,24}$ , ce qui peut, à première vue, être bénéfique pour des applications PCRAM fonctionnant à hautes températures. Cependant, les transitions cristalline sont plus lentes et graduelles lorsque le matériau est en excès de Ge. Une étude récente réalisée par S. Raoux *et al* [Raoux09] montre que le temps de cristallisation du système Ge:Te augmente lorsque l'on s'écarte du ratio stœchiométrique avec en particulier des temps de 500 ns et 900 ns pour les composés  $Ge_{0,62}Te_{0,38}$  et  $Ge_{0,72}Te_{0,28}$ . Pour comparaison, les auteurs mesurent un temps de cristallisation de 30 ns pour le composé  $Ge_{0,5}Te_{0,5}$ .

Une analyse matériau détaillée montre que le processus de cristallisation s'effectue en deux temps avec une première cristallisation d'une phase GeTe caractéristique d'une structure rhomboédrique quelle que soit la composition. Dans le cas des compositions riches en Ge, on observe une seconde transition entre 350°C et 375°C attribuée à la cristallisation d'une phase précipitée de Ge en une structure cubique. Cette seconde cristallisation est accompagnée par de fortes modifications morphologiques avec l'apparition à la surface de l'échantillon de grains riches en Ge dont les dimensions peuvent aller jusqu'à 80 nm de diamètre (pour des épaisseurs de film initiales de 100 nm).

En conclusion, il apparaît que, malgré une amélioration des propriétés de tenue en température (augmentation de la température de cristallisation), les compositions hors-stœchiométriques riches en germanium dégradent les propriétés globales du matériau, ce qui peut être rédhibitoire pour le fonctionnement d'une cellule mémoire PCRAM. Par la suite nous nous attachons à l'étude du composé GeTe stœchiométrique.

### 3.3- Etude du composé défini GeTe

Afin de garantir la stabilité structurelle et préserver la vitesse de transition, le matériau GeTe a été déposé par pulvérisation cathodique à partir d'une unique cible de stœchiométrie  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  sur des substrats silicium ou  $\text{SiO}_2$  thermique.

#### 3.3.1- Stabilité chimique du matériau

##### 3.3.1.1- Composition et environnement de liaison de la phase amorphe

La composition exacte du matériau après dépôt a été mesurée par RBS (Fig. 3.23). La stœchiométrie du matériau est égale à  $\text{Ge}_{0,53}\text{Te}_{0,47}$ .

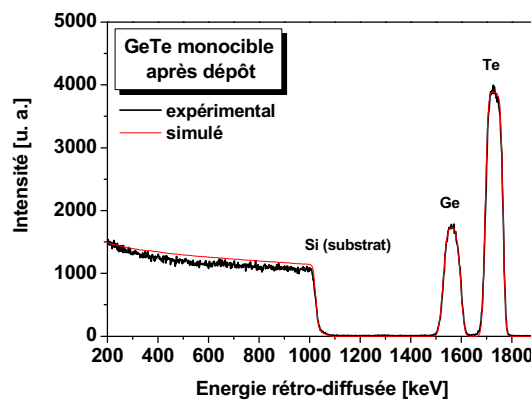


Fig. 3.23 : Spectres RBS expérimental et simulé d'un empilement GeTe 100 nm après dépôt / Si 750  $\mu\text{m}$ .

La Fig. 3.24 présente le spectre XPS d'un film GeTe sur une gamme d'énergie entre 0 et 1250 eV. L'échantillon a été analysé cinq jours après dépôt. Pendant ce laps de temps, l'échantillon a été stocké à l'air ambiant sous atmosphère salle blanche. La majorité des pics a été identifiée comme étant les différents niveaux énergétiques de Ge et Te. On note la présence supplémentaire du pic de carbone C 1s vers 285 eV dû à la pollution surfacique ainsi que du pic d'oxygène O 1s vers 530 eV provenant de l'oxydation du matériau.

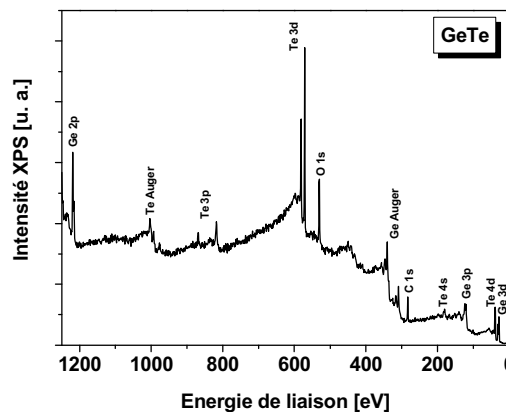
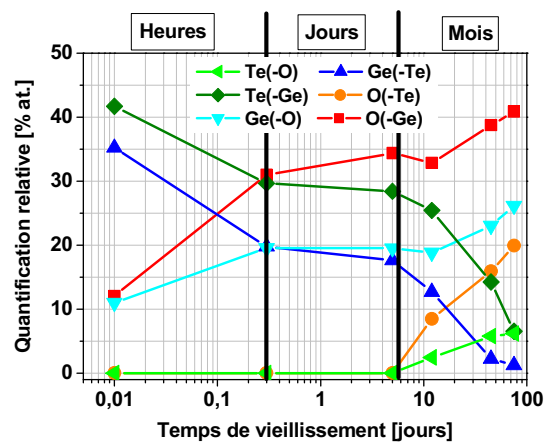


Fig. 3.24 : Spectre XPS d'un échantillon GeTe après dépôt. L'analyse a été effectuée cinq jours après élaboration de l'échantillon.

### 3.3.1.2- Evolution de l'oxydation native

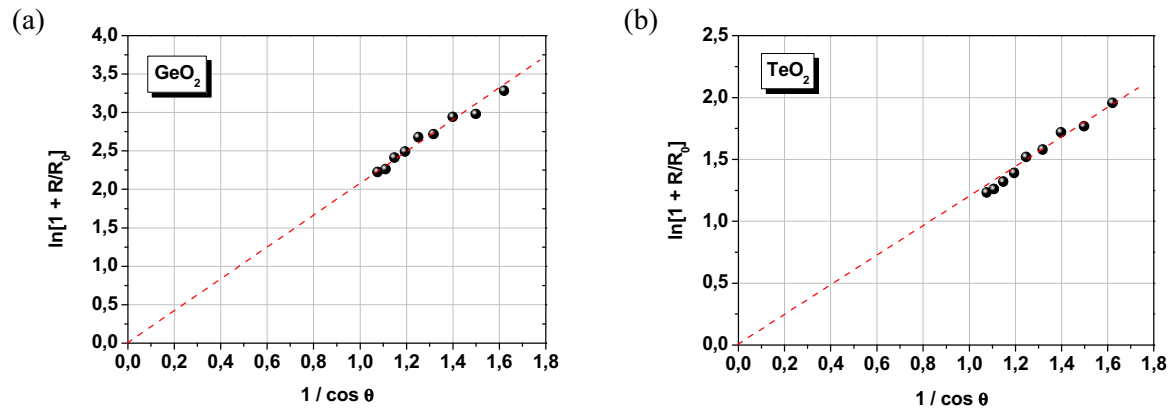
Dans un premier temps une analyse standard XPS a été réalisée sur un échantillon de GeTe après différents temps de vieillissement. Un comportement similaire au matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  a ainsi pu être observé, à savoir une oxydation en plusieurs étapes avec tout d'abord l'oxydation du germanium puis l'oxydation du tellure. Les résultats de quantification issus de la simulation des spectres XPS en fonction du temps de vieillissement sont présentés en **Fig. 3.25** et montrent clairement une évolution de l'oxydation en trois temps. Pendant les premières heures, seul le germanium s'oxyde avec une vitesse type logarithmique due à la forte affinité chimique entre le germanium et l'oxygène. On observe ensuite une stabilisation de la croissance d'oxyde pendant une dizaine de jours. La dernière étape correspond à l'apparition de l'oxyde de tellure et est caractérisée par une nouvelle augmentation de la concentration d'oxyde de germanium et d'oxyde de tellure. Plus particulièrement, le spectre de la région O 1s présente une contribution à 532.2 eV, visible dès les premières heures et donc attribuée à l'oxygène lié au germanium ainsi qu'une seconde contribution à 531.5 eV apparaissant après dix jours, attribuée à l'oxygène lié au tellure.



**Fig. 3.25 :** Quantifications relatives issues des simulations XPS des éléments en présence après différents temps de vieillissement.

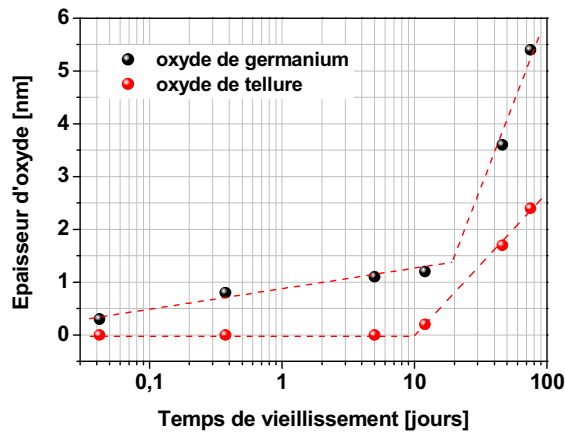
L'effet du vieillissement a été étudié par PARXPS (pour *Parallel Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy*) dont le principe est exposé en **Annexe C**, afin de calculer des épaisseurs d'oxyde de GeTe après différents temps de vieillissement. Pour cela, nous avons supposé que la couche d'oxyde était composée dans un premier temps uniquement d'oxyde de germanium (avant dix jours) puis d'une couche d'un mélange d'oxyde de germanium et d'oxyde de tellure (après dix jours), en accord avec les observations précédentes. En outre, le calcul de  $R_0$  nécessitant de connaître la stœchiométrie exacte, nous avons supposé que les oxydes étaient formés par les composés les plus stables, à savoir  $\text{GeO}_2$  et  $\text{TeO}_2$ , en accord avec les travaux de L. V. Yashina *et al* [Yashina08] portant sur l'oxydation de GeTe. Enfin, le calcul du libre parcours moyen  $\lambda_B$  des photoélectrons de la couche sous jacente (GeTe) dans la couche de surface (oxyde de Ge et Te) reste difficile. En effet, le logiciel de simulation de  $\lambda$  n'offre pas la possibilité de traiter le cas de corps à plus d'un élément. Notons que les valeurs des libres parcours moyens des photoélectrons issu Ge et de Te à travers  $\text{GeO}_2$  et  $\text{TeO}_2$  sont relativement proches :  $\lambda_{\text{Ge}} = 2,1$  nm et  $\lambda_{\text{Te}} = 2,5$  nm. Nous avons donc utilisé le libre parcours moyen des photoélectrons de l'élément métallique à travers son oxyde pour calculer l'épaisseur.

Les **Fig. 3.26(a)** et **3.26(b)** montrent respectivement le tracé de  $\ln(R/R_0 + 1)$  en fonction de l'inverse de  $\cos\theta$  respectivement pour  $\text{GeO}_2$  et  $\text{TeO}_2$  après 75 jours de vieillissement. Les angles extrêmes n'ont pas été pris en compte car soumis à des effets de diffusion élastique à la surface du matériau. La pente de la régression linéaire passant obligatoirement par l'origine est égale au rapport de l'épaisseur d'oxyde sur le libre parcours moyen. Le très bon alignement des points indique que l'oxyde est relativement homogène et que la mesure est fiable.



**Fig. 3.26 :** Calcul d'épaisseur des oxydes de Ge et de Te par PARXPS. Tracé de  $\ln(R/R_0 + 1)$  en fonction de  $1/\cos\theta$  pour (a) l'oxyde de germanium et (b) l'oxyde de tellure. L'analyse a été effectuée 75 jours après dépôt.

La même méthode a été appliquée pour chaque mesure XPS après différents temps de vieillissement. Les résultats sont reportés sur la Fig. 3.27. Encore une fois, on constate que l'évolution de l'épaisseur d'oxyde s'effectue en trois étapes, avec tout d'abord la croissance de l'oxyde de germanium avec une cinétique type logarithmique pendant les premières heures. Puis la croissance de l'oxyde devient beaucoup plus lente pendant une dizaine de jours. Enfin, pour des temps beaucoup plus longs, de l'ordre de plusieurs semaines, on voit l'apparition de l'oxyde de tellure avec une croissance plus importante que l'oxyde de germanium.



**Fig. 3.27 :** Evolution des épaisseurs d'oxydes calculées à partir des données PARXPS après différents temps de vieillissement.

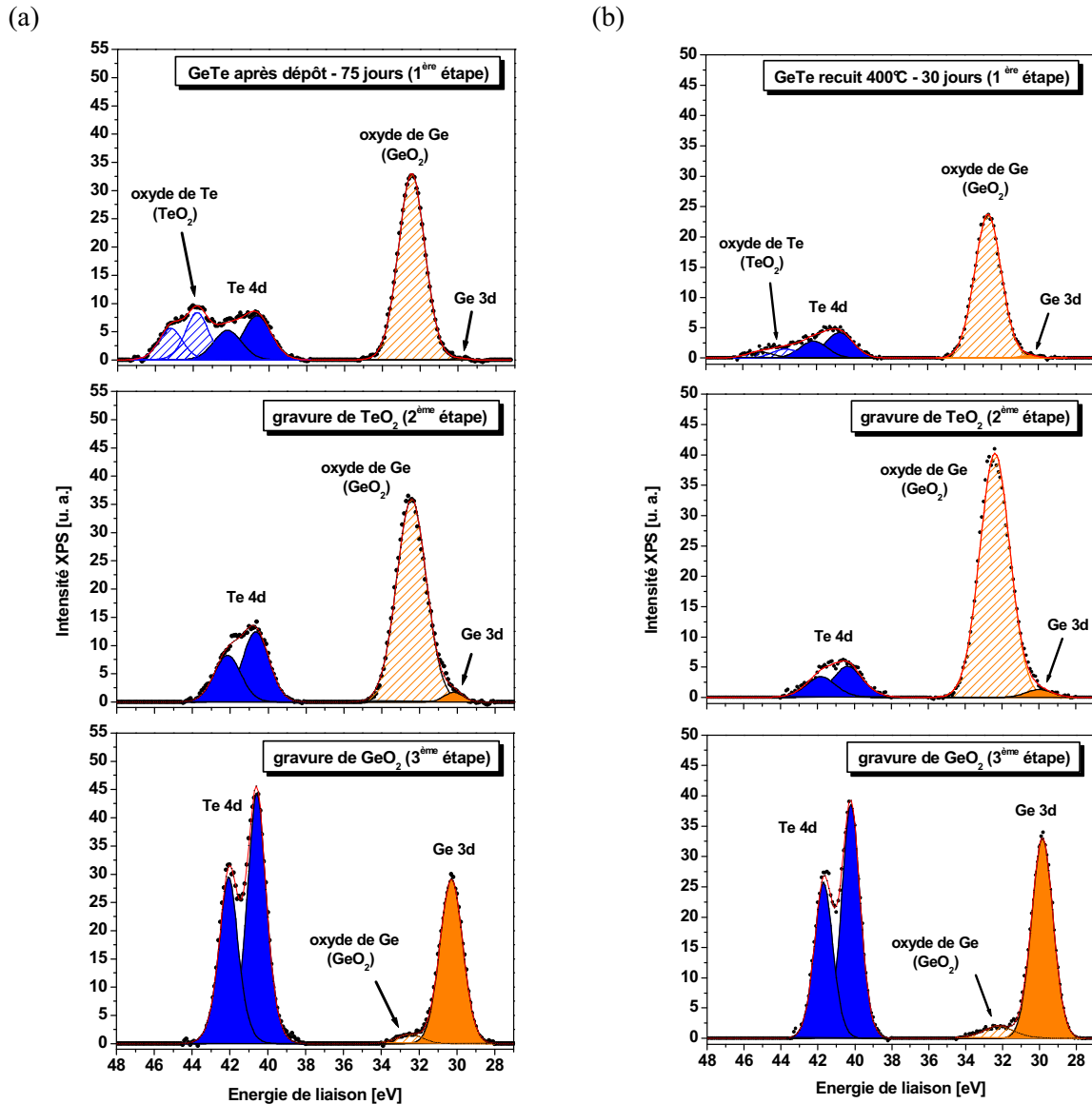
### 3.3.1.3- Profil XPS en profondeur de l'oxyde natif

Afin de confirmer les oxydations successives du matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , l'expérience suivante a été réalisée sur un échantillon 75 jours après dépôt et sur un échantillon cristallisé par recuit sous atmosphère d'argon pendant 15 minutes, après 30 jours. Ces échantillons ont été analysés par PARXPS et soumis à un bombardement ionique aux ions argon très doux afin d'abraser les couches superficielles en minimisant au maximum les effets d'implantation. L'objectif étant d'éliminer complètement la couche d'oxyde et de retrouver le matériau GeTe pur. Cette gravure a été faite à l'aide d'un canon ionique *in situ* à l'XPS et dont le courant d'émission et la tension d'accélération ont été fixés respectivement à  $0,5 \mu\text{A}$  et  $0,5 \text{ kV}$  (minimum permis). Cette analyse en profondeur met en

valeur trois étapes de gravure : (i) un état initial où il n'y a pas eu d'abrasion (notée 1<sup>ère</sup> étape), (ii) une gravure sélective de l'oxyde de tellure, l'oxyde de germanium n'étant *a priori* quasiment pas touché (2<sup>ème</sup> étape) et (iii) une gravure complète de la couche d'oxyde (3<sup>ème</sup> étape). Les spectres XPS de chacune de ces étapes pour les deux échantillons sont présentés sur la **Fig. 3.28**.

La simulation des données expérimentales montre de façon générale la présence du pic de Ge 3d à une énergie de 30 eV et de son oxyde GeO<sub>2</sub> vers 33 eV. L'élément Te 4d sort sous la forme d'un doublet (énergie de 40,2 eV pour Te 4d<sub>5/2</sub>) accompagné de son oxyde TeO<sub>2</sub>, aussi sous la forme d'un doublet (énergie vers 44 eV pour Te 4d<sub>5/2</sub> lié à l'oxygène). A noter que les valeurs d'énergie pour Ge 3d et Te 4d sont caractéristiques des liaisons Ge-Te et ont été répertoriées dans plusieurs travaux [Jung06] [Ko08] [Shvechik73]. Plus particulièrement, on constate qu'avant gravure, le spectre montre une très forte proportion d'oxyde de germanium par rapport au germanium dans GeTe de même qu'une présence importante de l'oxyde de tellure. Après quelques dizaines de secondes de gravure (2<sup>ème</sup> étape), on remarque que la contribution attribuée à TeO<sub>2</sub> a complètement disparue, alors que l'intensité du pic de GeO<sub>2</sub> reste la même (voire a augmentée dans le cas de l'échantillon cristallisé). Enfin, après plusieurs minutes d'abrasion (3<sup>ème</sup> étape), il ne reste plus que les contributions de Ge 3d et Te 4d typiques des liaisons Ge-Te : on ne voit quasiment plus les oxydes. Il reste un pic attribué à l'oxyde de germanium très faible dû vraisemblablement à l'implantation de l'oxygène par bombardement ionique. Il est important de souligner que la largeur à mi-hauteur des pics du doublet Te 4d est plus importante aux 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> étapes qu'à la 3<sup>ème</sup> étape, signe d'un environnement de liaison plus varié.



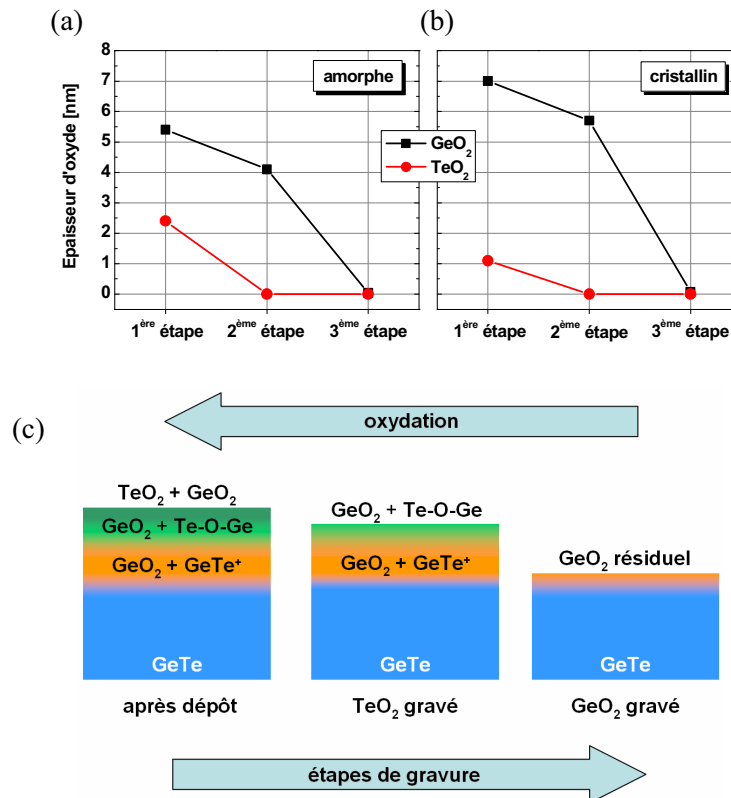


**Fig. 3.28 :** Simulations des spectres XPS d'un échantillon GeTe (a) amorphe 75 jours après dépôt et (b) cristallisé par recuit 30 jours après dépôt pour les différentes étapes de gravure.

Pour chacune des trois étapes, l'épaisseur des oxydes a été calculée à partir des données PARXPS, de la même façon que précédemment. La **Fig. 3.29(a)** montre les résultats pour les deux échantillons amorphe et cristallin. Il en ressort de façon évidente que la première étape de gravure enlève la totalité de l'oxyde de tellure, mais aussi une partie d'oxyde de germanium.

Cette expérience met clairement en évidence la présence distincte de deux couches d'oxydes superposées, l'une composée d'un mélange d'oxyde de germanium et de tellure, l'autre composée majoritairement d'oxyde de germanium. Les calculs d'épaisseurs montrent que la couche d'extrême surface est en fait composée d'un mélange de GeO<sub>2</sub> et de TeO<sub>2</sub>. Après la première étape de gravure, il ne reste plus que l'oxyde de germanium. Cependant la remarque faite sur la largeur à mi-hauteur des pics de Te 4d laisse supposer non pas exclusivement des liaisons Ge-Te mais plutôt une interface type GeTeO. Cette supposition est supportée par les travaux de L. V. Yashina *et al* [Yashina08] où les auteurs décrivent l'oxydation de GeTe par un mécanisme en trois temps : pendant les premiers instants à l'air, la présence d'oxygène conduit seulement à la formation d'un oxyde de germanium. Puis une couche de type GeTeO est formée. Le produit de l'oxydation est finalement décrit par un mélange

$\text{GeO}_2 + \text{TeO}_2$ . En partant de ce scénario d'oxydation, on peut décrire les différentes étapes de gravure comme résumé en **Fig. 3.29(b)**.



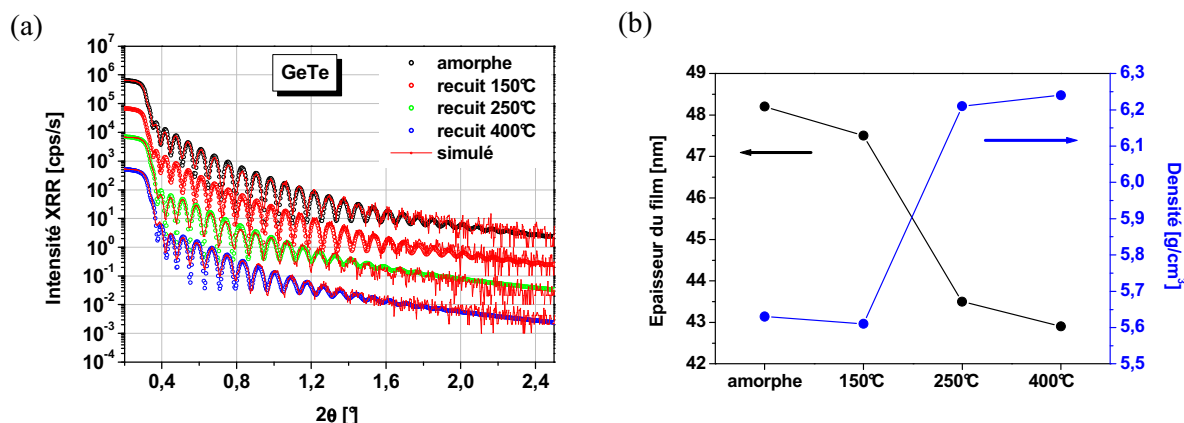
**Fig. 3.29 :** Epaisseurs d'oxydes de germanium et de tellure calculées à partir des données PARXPS pour (a) l'échantillon GeTe amorphe et (b) cristallisé après les différentes étapes de gravure. (c) Le schéma représente l'état de surface du matériau GeTe après les étapes de gravure ( $\text{GeTe}^+$  signifie un composé plus riche en tellure). L'analogie peut être faite avec les différentes étapes d'oxydation.

En résumé, il apparaît que l'oxydation du matériau GeTe est un processus complexe qui évolue au cours du temps. Ce phénomène est limité à quelques premiers nanomètres au cours des premiers jours mais s'étend à la dizaine de nanomètres après plusieurs semaines. S'il est peu probable qu'une interface de un ou deux nanomètres puisse modifier les performances de changement de phase, une dizaine de nanomètres de matériau modifié peut avoir une sérieuse influence surtout sur des dispositifs de dimensions réduites ou l'épaisseur du matériau à changement de phase ne dépasserait pas 50 nm. On comprend donc l'importance d'enchaîner les étapes de fabrication de la ligne métallique supérieure après dépôt du matériau à changement de phase lors de la fabrication des cellules PCRAM.

### 3.3.2- Etude structurale de la phase cristalline

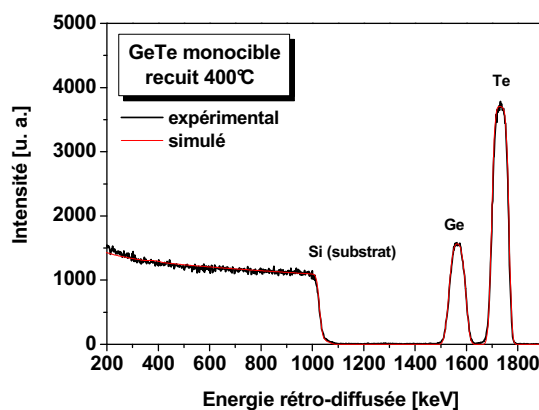
Le comportement du matériau GeTe en température a été évalué dans un premier temps sur différents recuits d'un échantillon GeTe (50 nm) déposé par pulvérisation sur un substrat de silicium. La **Fig. 3.30(a)** montre les spectres XRR du matériau après dépôt, recuit sous atmosphère d'argon pendant 15 minutes à 150°C, à 250°C et à 400°C. On constate que jusqu'à 150°C, le matériau n'évolue pas ni en terme d'épaisseur, ni en terme de densité (**Fig 3.30(b)**). Ce n'est qu'à 250°C qu'on note une diminution de l'épaisseur accompagnée d'une augmentation de la densité d'environ 10%. Contrairement aux résultats obtenus à partir de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , les valeurs restent ensuite stables jusqu'à 400°C. Toujours en comparaison avec  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , on remarque que GeTe voit également un

changement structurel important mais ce phénomène attribué à la cristallisation intervient à des températures plus élevées et est beaucoup plus net.



**Fig. 3.30 :** (a) Spectres XRR et simulations faits à partir des mesures d'un échantillon de GeTe après dépôt et après recuit à 150°C, 250°C et 400°C. La simulation a été réalisée en utilisant un modèle bicouche GeO<sub>2</sub> / GeTe sur substrat silicium. (b) Résultats de simulation pour l'épaisseur et la densité de la couche de GeTe en fonction des conditions de recuit.

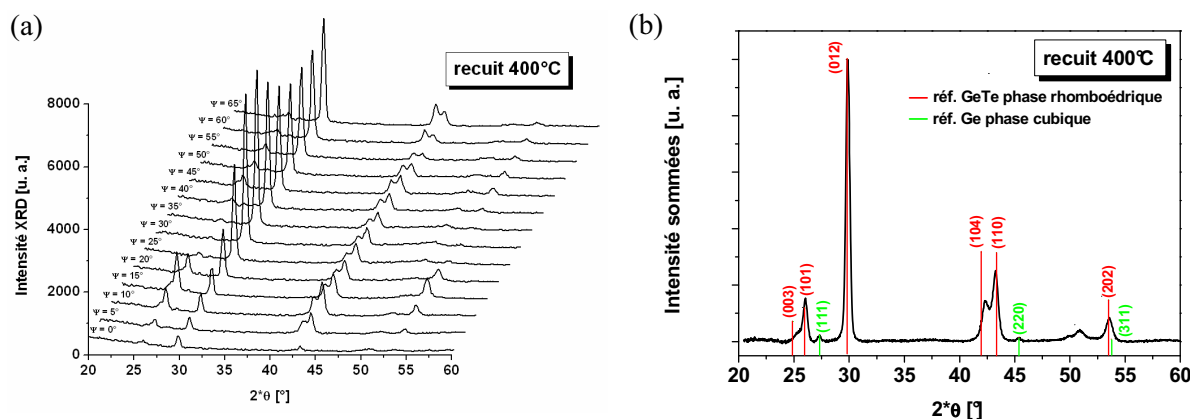
La composition exacte du matériau après recuit à 400°C a été mesurée par RBS (**Fig. 3.31**) et montre une stœchiométrie Ge<sub>0,52</sub>Te<sub>0,48</sub> semblable à celle mesurée à partir de l'échantillon après dépôt, aux erreurs de mesure près. Le matériau GeTe reste donc très stable chimiquement même à des températures de 400°C dans le sens où aucun des deux éléments n'a tendance à dégazer. Ce point n'est pas anodin puisque la température d'évaporation de l'oxyde de germanium est connue pour être faible.



**Fig. 3.31 :** Spectre RBS et simulation d'un empilement GeTe 100 nm / Si 750 μm recuit sous atmosphère d'argon pendant 15 minutes.

Etant donné que le matériau ne semble pas évoluer après la transition entre 150°C et 250°C, seule la phase cristalline de l'échantillon recuit à 400°C a été étudiée par détecturation comme présenté au paragraphe 3.1.3. A première vue, on constate que le matériau GeTe cristallisé possède une texture marquée avec une variation importante de l'intensité de tous les pics de diffraction selon  $\Psi$ , visibles sur la **Fig. 3.32(a)**. L'identification de la phase cristalline met en évidence une structure de type rhomboédrique avec notamment la présence d'un double pic vers 42° et 43° correspondant aux plans cristallins {104} et {110} [Goldack66] (**Fig. 3.32(b)**). On peut observer la présence de pics supplémentaires vers 27° et 45° qui ne sont pas caractéristiques de la phase GeTe. Ces pics ont été

identifiés comme étant une phase cristalline de germanium en configuration cubique et correspondent respectivement aux plans cristallins  $\{110\}$  et  $\{220\}$  [Qadri83]. La présence de cette seconde phase est directement due à la précipitation du léger excédent de germanium mis en évidence par RBS. A noter que la présence des pics de diffraction du germanium cristallisé n'a été possible que grâce au profil de détecturation. Un spectre de diffraction en configuration standard (spectre à  $\Psi = 0$  sur la Fig. 3.32(a)) n'aurait pas permis de discriminer la faible intensité de ces pics du bruit de fond.



**Fig. 3.32 :** (a) Spectres de diffraction en fonction de l'inclinaison  $\Psi$  de l'échantillon et (b) somme des spectres de diffraction obtenus à partir d'un échantillon de GeTe recuit à 400°C. Les réflexions issues des diagrammes de poudre de GeTe en phase rhomboédrique [Goldack66] et de Ge en phase cubique [Qadri83] sont aussi montrées comme référence.

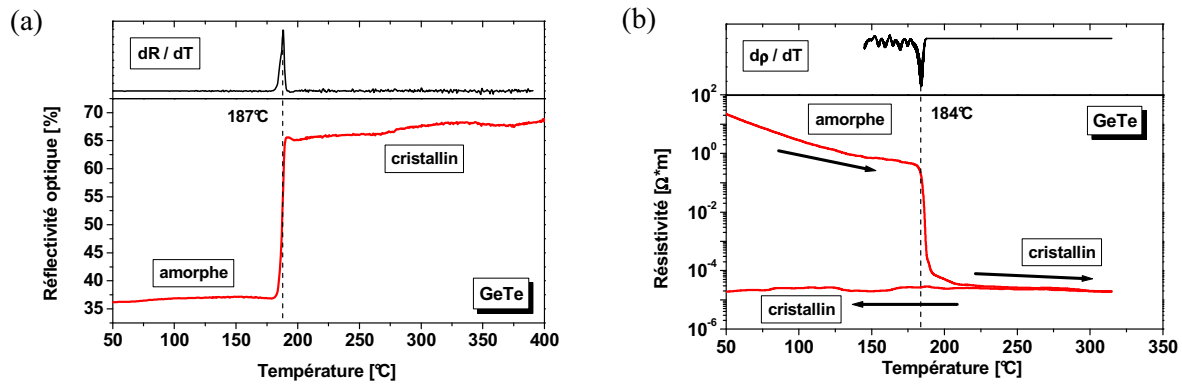
### 3.3.3- Analyse dynamique de la cristallisation

De la même manière que pour le matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , les propriétés de changement de phase de GeTe ont été évaluées en suivant la réflectivité et la résistivité du matériau en fonction de la température. Le matériau a été déposé par PVD à partir d'une cible GeTe sur silicium pour les mesures de réflectivité et sur 500 nm de  $\text{SiO}_2$  thermique pour les mesures de résistivité.

#### 3.3.3.1- Température de cristallisation

La Fig. 3.33(a) montre l'évolution de la réflectivité de GeTe en fonction de la température. Pour les basses températures, le matériau présente un comportement optiquement absorbant caractéristique de la phase amorphe. A plus haute température, au delà de 200°C, le comportement du matériau est clairement réfléchissant, signe que le matériau se présente sous sa forme cristalline. La température de transition entre les deux états est déterminée par dérivation de la réflectivité en fonction de la température et donne une température de cristallisation de 187°C. Contrairement à  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , on n'observe pas de seconde transition à plus haute température, ce qui indique que GeTe reste dans sa phase rhomboédrique, en accord avec les données expérimentales de diffraction et les données du diagramme de phase (passage en phase cubique entre 410 et 430°C).

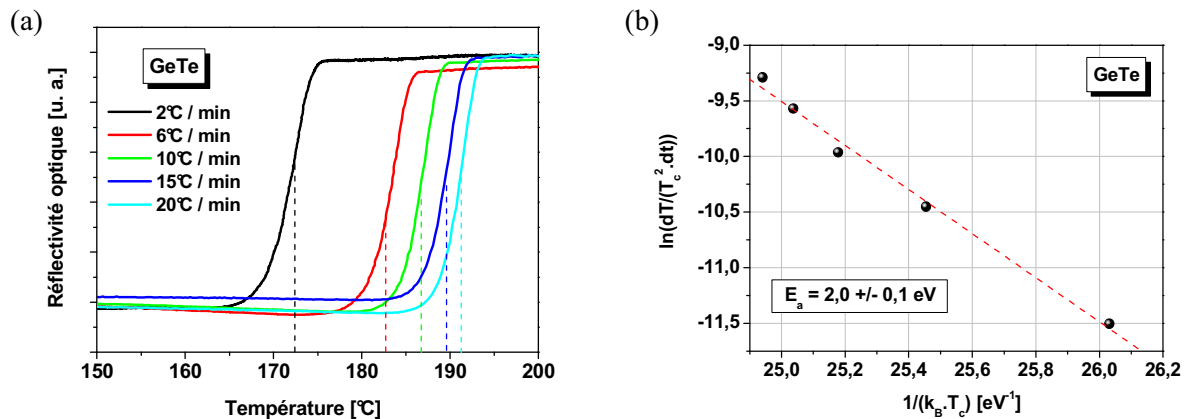
L'évolution de la résistivité électrique (Fig. 3.33(b)) fait apparaître le même comportement à savoir un état amorphe fortement résistif (environ  $20 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$  à la température ambiante) pour les faibles températures, suivi d'une transition vers un état cristallin beaucoup plus conducteur à hautes températures. Là aussi, on constate que le niveau de résistivité dans l'état cristallin est conservé lors du retour à température ambiante (environ  $2 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ ). La dérivée de la résistivité en fonction de la température permet de déterminer une température de cristallisation de 184°C, ce qui est équivalent à la température mesurée par réflectivité. On remarque en outre que le contraste électrique est ici aussi plus important que pour  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  avec notamment une résistivité dans l'état cristallin plus faible (pour comparaison, la résistivité de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dans l'état cristallin est de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ ).



**Fig. 3.33 :** (a) Evolution de la réflectivité optique de GeTe en fonction de la température (rampe 20°C/min), le point d'inflexion de la transition est déterminé en dérivant la réflectivité par rapport à la température (courbe noire). (b) Evolution de la résistivité de GeTe en fonction de la température (rampe 20°C/min), le point d'inflexion de la transition est déterminé en dérivant la résistivité par rapport à la température (courbe noire).

### 3.3.3.2- Energie d'activation de cristallisation

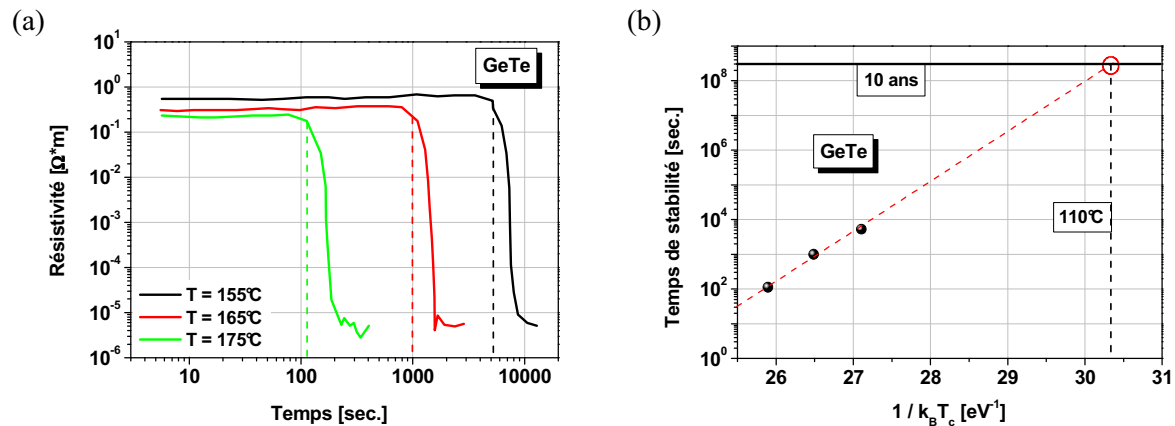
L'énergie d'activation de cristallisation de GeTe a été déterminée en utilisant la méthode de Kissinger à partir des mesures de réflectivité optique en utilisant différentes rampes de température. La **Fig. 3.34(a)** montre la transition optique entre l'état amorphe et l'état cristallin pour ces différentes rampes de températures. Les dérivées de chaque courbe par rapport à la température nous donnent les températures de cristallisation  $T_c$  que l'on reporte sur le graphe  $\ln[dT/(T_c^2 \cdot dt)]$  en fonction de  $1/(k_B \cdot T_c)$  présenté en **Fig. 3.34(b)**. L'énergie d'activation extraite de la régression linéaire nous donne une valeur de  $2,0 \pm 0,1$  eV pour GeTe. On constate que cette valeur est légèrement inférieure à l'énergie d'activation déterminée pour  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .



**Fig. 3.34 :** (a) Transition optique amorphe-cristallin de GeTe après dépôt pour différentes rampes de chauffage. Le point d'inflexion est déterminé grâce au maximum de la dérivée par rapport à la température. (b) Diagramme de Kissinger pour un échantillon de GeTe après dépôt. L'énergie d'activation est donnée par la pente de la régression linéaire.

### 3.3.3.3- Evaluation de la stabilité du matériau

La stabilité de la phase amorphe de GeTe a enfin été estimée à partir de mesures de résistivité électrique réalisées pendant différents traitements isothermes. La **Fig. 3.35(a)** montre l'évolution de la résistivité du matériau initialement amorphe au cours du temps en fonction des différentes températures de recuits appliquées. Les temps de fautes, correspondant à une baisse de 5% de la résistivité par rapport à l'état initial ont ensuite été reportés sur un diagramme de type Arrhenius (**Fig.3.35(b)**). L'extrapolation de la régression linéaire a ainsi permis d'estimer la stabilité du matériau GeTe pendant 10 ans à 110°C. Malgré une énergie d'activation plus faible, le matériau GeTe montre une stabilité plus importante que Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> grâce à une température de cristallisation plus importante. En outre, ce matériau présente un contraste électrique plus important.



**Fig. 3.35 :** (a) Evolution de la résistivité de GeTe en phase amorphe soumise à différents isothermes. Le critère de changement est défini comme une diminution de 5% de la résistivité par rapport à l'état initial. (b) Extrapolation de la stabilité du matériau GeTe en température par une loi de type Arrhenius.

### 3.3.4- Bilan sur le matériau GeTe

Tout comme le matériau Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, le composé binaire Ge<sub>0,53</sub>Te<sub>0,47</sub> pulvérisé à partir d'une seule cible Ge<sub>0,5</sub>Te<sub>0,5</sub> montre une forte affinité chimique avec l'oxygène. Il en résulte la formation d'un oxyde natif suivant un processus complexe qui, extrapolé aux très petites dimensions de cellule PCRAM, peut être particulièrement néfaste aux propriétés de changement de phase. La cristallisation de GeTe en une phase rhomboédrique a lieu à 185°C et s'accompagne d'une augmentation de densité d'une dizaine de pourcents, passant de 5,6 g/cm<sup>3</sup> à l'état amorphe à 6,2 g/cm<sup>3</sup> à l'état cristallin. Une énergie d'activation de cristallisation de 2,0 ± 0,1 eV est extraite par la méthode de Kissinger. Finalement, une loi d'Arrhenius permet d'extrapoler un temps de rétention de 10 ans à 110°C.

Le **Tab. 3.3** reprend les caractéristiques de changement de phase des différents matériaux étudiés.

	Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	Ge <sub>0,74</sub> Te <sub>0,24</sub>	Ge <sub>0,53</sub> Te <sub>0,47</sub> (GeTe)
T <sub>c</sub> (rampe 20°C/min)	150°C	350°C	185°C
E <sub>a</sub>	2,3 ± 0,1 eV	1,7 ± 0,05 eV	2,0 ± 0,1 eV
phase cristalline	cubique face centrée	rhombo. + Ge cubique	rhombo. + Ge cubique
temps d'archivage	10 ans à 75°C	jusqu'à un jour à 150°C	10 ans à 110°C

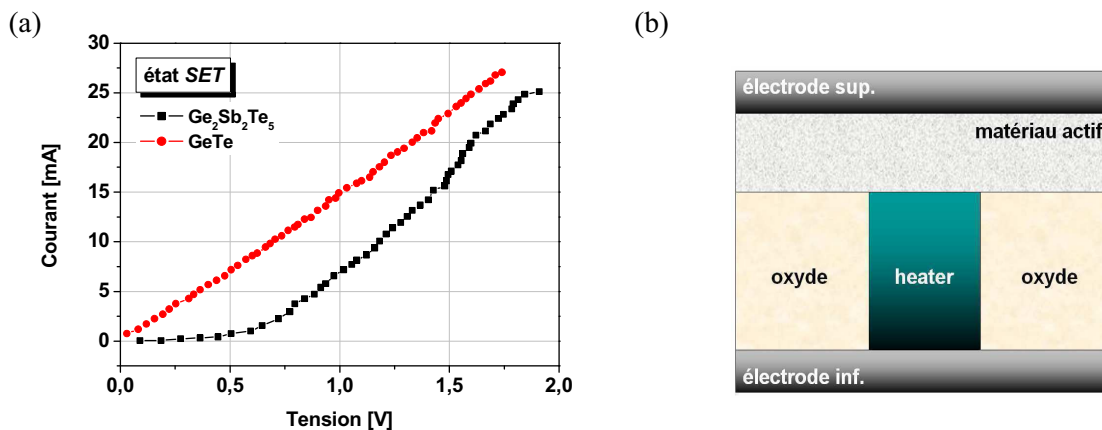
**Tab. 3.3 :** Principales caractéristique du changement de phase de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, Ge<sub>0,74</sub>Te<sub>0,24</sub> et Ge<sub>0,53</sub>Te<sub>0,47</sub> (GeTe).

### 3.4- Caractérisations électriques des matériaux intégrés

Les capacités des matériaux  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et GeTe intégrés en cellule PCRAM type PME1 dont le procédé de fabrication est décrit au chapitre 2 ont ensuite été évaluées électriquement. Les matériaux ont été déposés par pulvérisation cathodique à partir des cibles  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et GeTe.

#### 3.4.1- Caractéristiques I-V en états *SET* et *RESET*

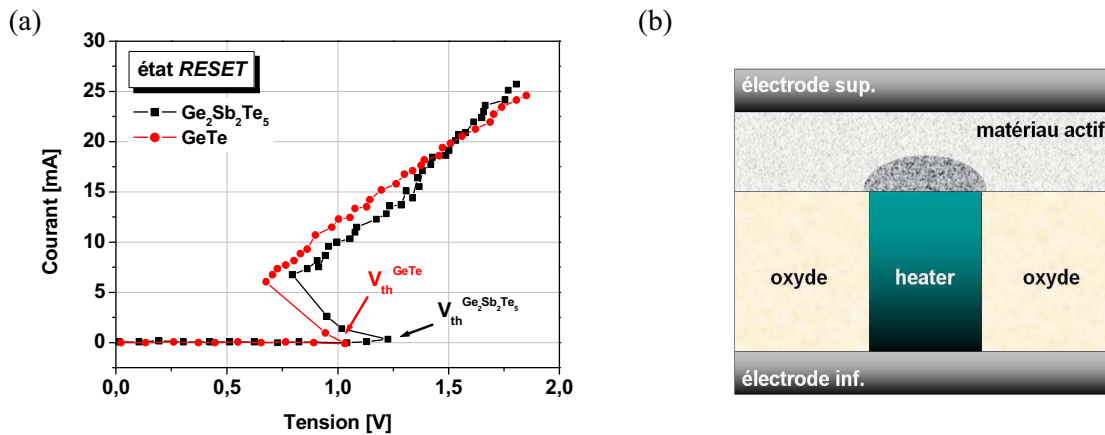
En sortie de fabrication, la cellule PCRAM est dans l'état *SET*, c'est-à-dire que la totalité du matériau à changement de phase se présente sous sa forme cristalline, donc électriquement conductrice. Une étape de recuit est alors nécessaire pour cristalliser le matériau pulvérisé initialement amorphe. La caractéristique courant-tension des matériaux GeTe et  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  est présentée en **Fig. 3.36(a)**. L'état de la cellule PCRAM est schématisé sur la **Fig. 3.36(b)**. On constate que la mesure prise à partir de la cellule GeTe se présente sous la forme d'une droite affine. Le matériau GeTe présente donc un comportement électrique de type métallique dans sa phase cristalline. A contrario, la caractéristique de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  montre un comportement non ohmique avec le passage d'une partie faiblement conductrice pour de faibles tensions à un régime beaucoup plus conducteur passé une tension seuil proche de 0,7 V. Le matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  se comporte plus comme un semi-conducteur sous sa forme cristalline métastable, comme cela avait été évoqué dans le paragraphe 3.1.4.



**Fig. 3.36 :** (a) Caractéristiques I-V pour les matériaux  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et GeTe intégrés en cellule PME1. (b) Schéma de la cellule dans son état initial SET.

La cellule a ensuite été programmée dans son état *RESET* à l'aide d'une impulsion de courant d'intensité 6 mA (tension de 6 V à travers une résistance de charge de 100  $\Omega$ ) pendant 25 ns. La caractéristique courant-tension des matériaux  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et GeTe sous leur forme amorphe est montrée sur la **Fig. 3.37(a)**. L'état de la cellule initialisée est schématisé sur la **Fig. 3.37(b)**, on y voit le volume de matériau à changement de phase sous sa forme amorphe (zone sombre) juste au dessus de l'élément métallique appelé *heater*. Les caractéristiques des deux matériaux sont globalement les mêmes : pour de faibles tensions, le comportement électrique est proche de celui d'un isolant avec une très forte résistivité. On parlera d'état amorphe *OFF*. A partir d'une certaine tension  $V_{th}$  (pour *threshold voltage*) caractéristique de la plupart des matériaux chalcogénures dans leur état amorphe, le comportement électrique bascule de façon abrupte vers un état caractérisé par une faible résistivité. On observe alors une résistance négative apparente avec une diminution de la tension pour une augmentation du courant. Ce retour de tension dépend complètement de la résistance de charge utilisée dans le dispositif expérimental comme l'ont démontré D. Ielmini *et al* [Ielmini05]. On parlera alors d'état amorphe *ON*. Il est important de souligner que le matériau est à ce stade toujours dans son état amorphe et qu'un arrêt de la mesure a pour conséquence le retour de la cellule dans son état initial.

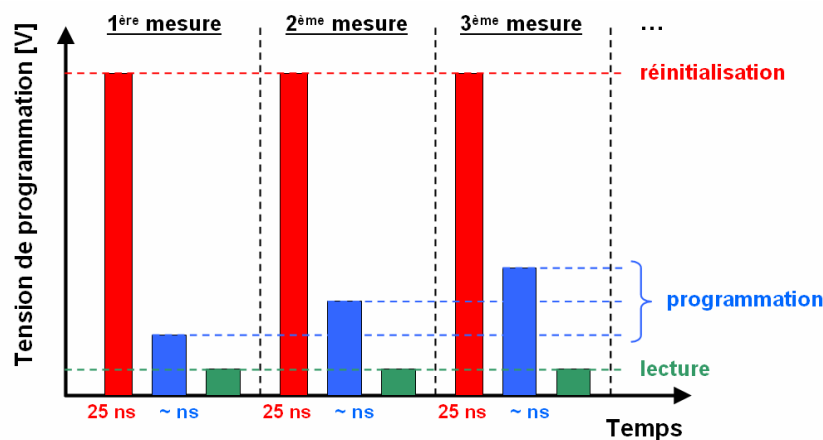
Pour de plus fortes tensions, le matériau devient cristallin, la cellule passe en état *SET*. On remarque que la valeur de  $V_{th}$  est plus faible pour GeTe (environ 1 V) que pour  $Ge_2Sb_2Te_5$  (environ 1,2 V), ce qui montre que la transition électronique de GeTe se produit plus facilement que celle de  $Ge_2Sb_2Te_5$ .



**Fig. 3.37 :** (a) Caractéristiques I-V pour les matériaux  $Ge_2Sb_2Te_5$  et GeTe intégrés en cellule PME1, mesures moyennées sur dix cellules. (b) Schéma de la cellule dans son état initial RESET. La zone sombre correspond au volume programmable en état amorphe.

### 3.4.2- Fonctionnement dynamique de la cellule PCRAM

Le fonctionnement dynamique de la cellule a ensuite été caractérisé en régime impulsionnel. L'algorithme de programmation est montré en **Fig. 3.38**. Pour chaque point de mesure, on commence par réinitialiser la cellule à l'aide d'une impulsion d'intensité 6 mA pendant 25 ns. Cette étape permet d'appliquer une impulsion de programmation de tension variable à partir du même état initial et ainsi d'avoir des points de mesure comparables. La tension des impulsions de programmation est augmentée au fur et à mesure jusqu'à obtenir la caractéristique complète. La durée d'impulsion de programmation est gardée constante pendant toute une série de mesure. Trois séries de mesures ont ainsi été réalisées avec des temps d'impulsions de programmation allant de 25 ns à 100 ns. La lecture est faite après chaque impulsion de programmation et est réalisée à champ faible (0,2 V) pour ne pas perturber l'état de la cellule.

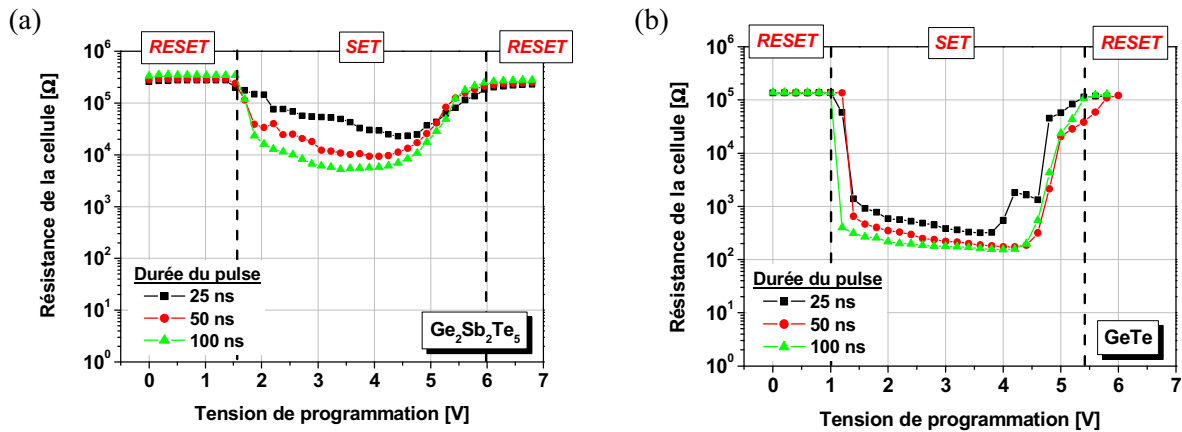


**Fig. 3.38 :** Algorithme de programmation des cellules PME1 et de mesure des caractéristiques R-V.



La **Fig. 3.39(a)** présente la variation de la résistance de la cellule PCRAM  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  en fonction de la tension de l'impulsion de programmation pour trois durées : 25 ns, 50 ns et 100 ns. La cellule est initialement dans son état *RESET*. La cellule garde cet état jusqu'à une tension supérieure à la tension seuil  $V_{th}$ . L'effet Joule est alors suffisant pour cristalliser le volume programmable, la cellule est dans son état *SET* caractérisé par une faible résistance. On note une forte dépendance du contraste électrique entre les deux états de la cellule en fonction de la durée d'impulsion de programmation. Plus celle-ci est importante, plus le contraste est grand et atteint sa valeur maximale à faibles tensions d'effacement. D'un point de vue matériau, on peut supposer que pour des impulsions trop courtes, le volume programmable de matériau à changement de phase n'est pas totalement cristallisé. Pour des tensions supérieures à 5 V, on constate que les valeurs de résistance sont de plus en plus importantes pour atteindre une valeur égale à la résistance initiale de la cellule dans son état *RESET*.

La **Fig. 3.39(b)** montre la variation de la résistance de la cellule PCRAM GeTe. De la même façon que pour la cellule  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , on observe le passage de l'état *RESET* à l'état *SET* à des tensions supérieures à la tension seuil  $V_{th}$  (ici égale à 1 V) puis le retour à l'état initial *RESET* pour des tensions supérieures à 5 V. On voit clairement que le contraste électrique est plus important (environ trois décades pour GeTe contre deux décades pour  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ) et que le maximum est atteint dès 25 ns. Comparativement, le matériau GeTe cristallise donc beaucoup plus vite que  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ; la vitesse de fonctionnement de la cellule PCRAM en est ainsi améliorée.



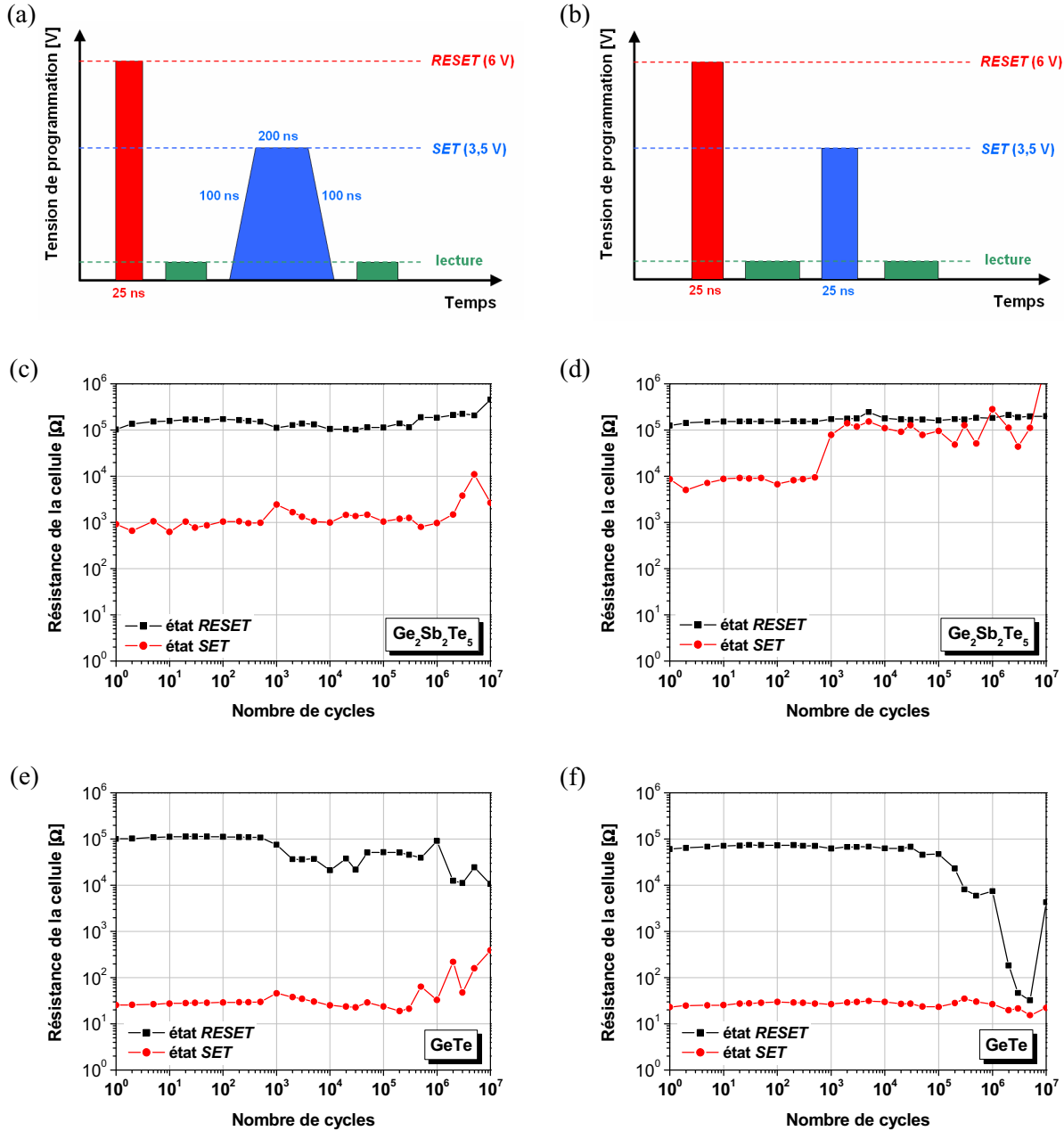
**Fig. 3.39 :** Evolution de la résistance de la cellule PME1 avec (a)  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et (b) GeTe comme matériaux actifs en fonction de la tension de programmation pour différentes durées du impulsion d'écriture.

### 3.4.3- Endurance

Un autre aspect fondamental dans l'évaluation d'un dispositif mémoire est sa capacité de cyclage. Les tests d'endurance ont été réalisés à partir des algorithmes présentés en **Fig. 3.40(a)** et **(b)** sur les cellules PCRAM  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et GeTe. Une séquence est constituée d'une impulsion dite de *RESET* d'intensité 6 mA pendant 25 ns suivi d'une impulsion de lecture à champ faible puis d'une impulsion dite de *SET* d'intensité 3,5 mA suivie à nouveau d'une impulsion de lecture à champ faible. Deux types de tests ont été réalisés : l'un avec une impulsion de *SET* longue (400 ns dont 100 ns de front de montée et 100 ns de front de descente) et l'autre avec une impulsion de *SET* courte (25 ns dont 5 ns de front de montée et de descente). Cette séquence est répétée 10<sup>7</sup> fois.

Les résultats de la première série (impulsions de *SET* longues) sont présentés en **Fig. 3.40(c)** pour la cellule  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et en **Fig. 3.40(e)** pour la cellule GeTe. On remarque que le contraste électrique observé précédemment lors des mesures R-V est conservé pendant 10<sup>6</sup> cycles pour les deux cellules. Au-delà, des perturbations apparaissent ainsi qu'une diminution globale du contraste, signe que la

cellule n'est plus dans son état de fonctionnement optimal. Pour la deuxième série de tests (impulsions de SET courtes), on constate tout d'abord que le contraste électrique initial de la cellule  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (Fig. 2.40(d)) est plus faible, contrairement à la cellule GeTe (Fig. 3.40(f)), en accord avec les mesures R-V. Ce contraste devient nul au bout de  $10^3$  cycles pour la cellule  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , alors qu'il est conservé pendant  $10^5$  cycles pour la cellule GeTe.



**Fig. 3.40 :** Algorithmes de programmation (a) long et (b) court et de lecture pour les tests de cyclabilité des cellules PME1. (c) et (d) Résultats d'endurance avec  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  comme matériau actif. (e) et (f) Résultats d'endurance avec GeTe comme matériau actif.

Ces valeurs sont très éloignées de ce que l'on peut trouver dans la littérature avec  $10^8$  à  $10^{10}$  cycles atteints pour des cellules intégrées dans des prototypes [Burr10] et jusqu'à  $10^{12}$  cycles atteints avec une simple cellule test [Lai01]. Il faut cependant préciser que les dispositifs utilisés dans notre étude présentent une surface de contact importante entre le matériau actif et le heater ce qui implique des énergies d'impulsion mises en jeu importantes, d'où une endurance plus faible [Lai03].

### 3.5- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié dans un premier temps le matériau de référence  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  développé historiquement par l'industrie du disque optique. Ce matériau présente une cristallisation en deux étapes avec tout d'abord le passage d'un état amorphe vers une structure cristalline de type cfc métastable vers  $150^\circ\text{C}$ . Cette cristallisation s'accompagne d'une forte diminution de l'épaisseur du film déposé (environ 10%) consécutivement à l'augmentation de la densité du matériau et se traduit par une transition abrupte entre un état amorphe optiquement absorbant et électriquement très résistif et un état cristallin optiquement réfléchissant et électriquement conducteur. Une deuxième cristallisation est observée à plus haute température (environ  $320^\circ\text{C}$ ), la phase cristalline passe alors dans une configuration hexagonale compacte plus stable. Cependant, l'évaluation de la stabilité de la phase amorphe de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (10 ans à  $75^\circ\text{C}$ ) montre que ce matériau n'est pas adapté pour des applications demandant des températures de fonctionnement élevées, typiquement  $150^\circ\text{C}$  pour des applications automobiles.

Pour tenter d'atteindre ces spécifications, nous avons ensuite étudié les matériaux binaires GeTe connus pour être plus stables en température. L'analyse matériau de différents alliages riches en germanium élaborés par co-pulvérisation a montré que bien que des températures de cristallisation plus importantes soient atteintes avec de forts excédents de germanium (jusqu'à  $350^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ge}_{0,76}\text{Te}_{0,24}$ ), dès que l'on s'écarte de la composition définie  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ , l'élément excédentaire vient se cristalliser à plus haute température ce qui entraîne de fortes perturbations morphologiques avec l'apparition de grains à la surface du matériau dont les dimensions peuvent aller jusqu'à 80 nm, ce qui est équivalent à l'épaisseur initiale du dépôt.

Une analyse similaire à celle réalisée sur  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  a enfin montré que le matériau déposé par PVD à partir d'une unique cible  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  présentait une seule cristallisation vers  $185^\circ\text{C}$  en phase rhomboédrique dans le domaine de température entre  $25^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ . Il a de plus été observé une légère précipitation de germanium cristallisé dans la phase GeTe cristalline dû à un léger excès de Ge dans le matériau déposé. Comparativement au matériau ternaire, GeTe présente un contraste optique et électrique entre les deux états amorphe et cristallin plus important. Une mesure de type Arrhenius a montré que la phase amorphe de GeTe était potentiellement stable pendant 10 ans à  $110^\circ\text{C}$ , ce qui présente une nette amélioration mais reste encore loin des spécifications hautes températures.

Le comportement électrique de ces deux matériaux  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  et GeTe a finalement été évalué en les intégrant dans des dispositifs PCRAM submicroniques. L'étude dynamique révèle tout d'abord que GeTe présente un contraste électrique plus important avec une vitesse de fonctionnement (temps de passage entre l'état *RESET* et l'état *SET*, équivalent à la vitesse de cristallisation) inférieure à 30 ns. Ce dernier résultat est à mettre en relation avec des études très récentes sur l'utilisation de GeTe pour les applications PCRAM avec entre autre la démonstration de vitesses de fonctionnement d'une cellule test GeTe de 1 ns à 10 ns [Bruns09]. Enfin, nous avons montré que l'utilisation de GeTe permettait une nette amélioration de l'endurance de la cellule PCRAM avec la conservation du contraste électrique jusqu'à  $10^5$  cycles (contre  $10^3$  cycles pour la cellule  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ) en utilisant un algorithme de programmation agressif (impulsion d'écriture inférieure à 30 ns).

Cette étude montre que le matériau binaire GeTe est une alternative intéressante à l'utilisation du matériau ternaire  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  pour des applications requérant des temps d'archivage importants à hautes températures. Toutefois, pour des applications demandant de très hautes performances, comme les applications automobiles où des temps d'archivage de 10 ans à  $150^\circ\text{C}$  sont demandés, ce matériau n'est plus suffisant, d'où la nécessité d'optimiser ce matériau par dopage.

- [Abrikosov65] N. K. Abrikosov *et al*, *SSSR, Neorg. Mater.* **1**, 2, (1965) p. 204.
- [Andrikopoulos06] K. S. Andrikopoulos *et al*, *J. Phys : Cond. Matt.* **18**, 965 (2006)
- [Baily06] S. A. Baily *et al*, *Solid State Communication*, **139**, (2006) pp. 161-164.
- [Bletskan05] D. I. Bletskan, *J. Ovonic Res.* **1**, 5 (2005), pp. 53-60.
- [Bottani96] C. E. Bottani *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2409 (1996)
- [Bruns09] G. Bruns *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 043108 (2009)
- [Burr10] G. W. Burr *et al*, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **28**, 2 (2006)
- [Cabral08] C. Cabral, Jr. *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 071906 (2008)
- [Chen86] M. Chen *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 9 (1986)
- [Franta08] D. Franta *et al*, *Phys Stat Sol (c)*, **1-4** (2008)
- [Friedrich00] I. Friedrich *et al*, *J. Appl. Phys.* **87**, 9 (2000)
- [Goldack66] J. Goldak *et al*, *J. Chem. Phys.* **44**, 3323 (1966)
- [Gonzales06] J. Gonzales-Hernandez *et al*, *Thin Solid Films*, **503** (2006) pp. 13-17.
- [Gutfeld73] R. J. von Gutfeld and P. Chaudhari, *J. Appl. Phys.* **43**, 4688 (1973)
- [Hoyer04] W. Hoyer *et al*, *J. Non-Cryst. Solids*, **338-340** (2004), pp. 565-568.
- [Ielmini05] D. Ielmini *et al*, *Solid-State Electronics*, **49** (2005), pp. 1826-1832.
- [Jellison96] G. E. Jellison Jr. and F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2137 (1996)
- [Jeong99] T. H. Jeong *et al*, *J. Appl. Phys.* **86**, 2, (1999), pp. 774-778.
- [Jung06] M.-C. Jung *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 043503 (2006)
- [Kaban04] I. Kaban *et al*, *J. Alloys. Comp.* **379** (2004), pp. 166-170.
- [Kang09] D. Kang *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 011904 (2009)
- [Ko08] C. Ko, *The European Phys. J. B* **66**, 171 (2008)
- [Kolobov03] A.V. Kolobov *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 382 (2003)
- [Kolobov04] A.V. Kolobov *et al*, *J. Phys : Cond. Matt.* **16**, 5103 (2004)
- [Lai01] S. Lai & T. Lowrey, *Tech. Dig. - IEDM*(2001), 3651.
- [Lai03] S. Lai, *Tech. Dig. - IEDM*(2003), 10.1.1.
- [Matsunaga03] T. Matsunaga, *Private communication* (2003)
- [Matsunaga08] T. Matsunaga *et al*, *J. Appl. Phys.* **103**, 093511 (2008)
- [Matsuzaki05] N. Matsuzaki *et al*, *Tech. Dig. IEDM.* (2005), pp. 757-760.
- [Maurelli05] A. Maurelli & F. Piazza, *Embedded Memories, ESSDERC 2005 tutorials.*
- [Morales05] E. Morales-Sanchez *et al*, *Thin Solid Films*, **471**, (2005) pp. 243-247.
- [Moulder92] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.* Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (1992). ISBN 0-9627026-2-5.
- [Nonaka00]. T. Nonaka *et al*, *Thin Solid Films*, **370**, 1-2 (2000), pp. 1680-1697.
- [Ovshinsky73] S. R. Ovshinsky and H. Fritzsche, *IEEE Trans. on Electron. Dev.* **20**, 2 (1973)
- [Park99] J. Park *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4775 (1999).
- [Pelissier08] B Pelissier *et al*, *Micro. Engineering* **85**, 9 (2008)
- [Petrov68] I. I. Petrov *et al*, *Kristallogratiya*, **13**, 417 (1968)
- [Qadri83] S. B. Qadri *et al*, *J. Appl. Phys.* **54**, 3609 (1983)
- [Raoux09] S. Raoux *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 071910 (2009)

- [Shelimova01] L. E. Shelimova *et al*, *Inorganic Materials*, **37**(4), (2001) pp. 342–348.
- [Schlieper99] A. Schlieper *et al*, *Calphad*, **23**, 1, (1999), pp. 1-18.
- [Shvechik73] N. J. Shvechik *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 14 (1973)
- [Smith74] A. W. Smith, *Appl. Opt.* **13**, 795 (1974)
- [Tanuma93] S. Tanuma *et al*, *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1993)
- [Vitchev05] R. G. Vitchev *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 14 (1973)
- [Yamada91] N. Yamada *et al*, *J. Appl. Phys.* **69**, 5, (1991) pp. 2849-2856.
- [Yamada00] N. Yamada and T. Matsunaga, *J. Appl. Phys.* **88**, 12 (2000), pp. 7020-7028.
- [Yashina08] L. V. Yashina *et al*, *J. Appl. Phys.* **103**, 094909 (2008)

# Chapitre 4

## Amélioration des propriétés de rétention de GeTe par dopage azote ou carbone

---

<b>4.1- Influence du dopage sur les propriétés de changement de phase.....</b>	<b>129</b>
4.1.1- Méthodes d'élaboration et mesures des compositions.....	129
4.1.2- Dynamique de cristallisation.....	130
4.1.3- Estimation du temps d'archivage.....	132
4.1.4- Caractérisations électriques en cellules intégrées .....	133
4.1.5- Bilan .....	135
<b>4.2- L'azote comme élément stabilisateur du matériau GeTe.....</b>	<b>136</b>
4.2.1- Modification de l'environnement chimique de GeTe .....	136
4.2.2- Caractérisation de la structure amorphe à l'ordre local .....	140
4.2.3- Etude structurale de la phase cristalline.....	142
4.2.4- Localisation et rôle de l'azote : discussion .....	147
<b>4.3- Formation d'un alliage GeTeC .....</b>	<b>151</b>
4.3.1- Modification de l'environnement chimique de GeTe .....	151
4.3.2- Caractérisation de la structure amorphe à l'ordre local .....	157
4.3.3- Etude structurale de la phase cristalline.....	158
4.3.4- Localisation et rôle du carbone .....	162
<b>4.4- Conclusion sur le dopage azote et carbone de GeTe.....</b>	<b>164</b>



L'utilisation d'éléments dopants dans les matériaux à changement de phase les plus couramment étudiés permet dans la majorité des cas d'augmenter la stabilité du matériau en température. Nous proposons dans ce chapitre d'étudier l'impact de l'azote ou du carbone incorporé dans le matériau GeTe. Le choix de ces éléments est conditionné par le développement du procédé d'élaboration MOCVD où les molécules de précurseur envisagées contiennent de l'azote et du carbone. Nous commençons tout d'abord par évaluer les propriétés de changement de phase en fonction du dopage aussi bien à partir de matériaux déposés par PVD directement sur silicium qu'intégrés dans des dispositifs électriques. Puis une analyse physico-chimique détaillée des matériaux dopés azote et dopés carbone permet de comprendre le rôle de l'élément dopant dans les mécanismes à changement de phase.

## 4.1- Influence du dopage sur les propriétés de changement de phase

### 4.1.1- Méthodes d'élaboration et mesures des compositions

Le dopage azote de GeTe a été obtenu en déposant le matériau GeTe par pulvérisation réactive. Le gaz réactif utilisé est du diazote mélangé à de l'argon et introduit à des débits différents afin d'obtenir plusieurs concentrations de dopant azote. Le matériau GeTe est pulvérisé à partir d'une cible de stœchiométrie  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  sur substrat silicium (ou  $\text{SiO}_2$ ) pour les études matériaux et intégré dans des cellules tests pour des épaisseurs de 100 nm. La composition des matériaux a été déterminée par RBS pour les quantités de germanium et de tellure. Cependant, cette technique n'étant pas assez sensible pour les éléments légers tels l'azote ou le carbone, elle a été complétée par des mesures NRA (pour *Nuclear Reaction Analysis*) permettant d'accéder aux quantités de dopants.

Le **Tab. 4.1** récapitule les paramètres d'élaboration de GeTe dopé azote pour cinq concentrations en azote ainsi que les mesures de composition. A noter que le rapport Ge/Te reste constant aux erreurs de mesure près, quelle que soit la quantité d'azote et est équivalent au matériau non dopé. Par la suite on parlera de N(0%)- ; N(2%)- ; N(4%)- ; N(8%)- et (N10%)-GeTe.

paramètres de dépôt		composition RBS / NRA			
puissance sur cible GeTe (W)	débit $\text{N}_2$ (sccm)	quantité de Ge (% at.)	quantité de Te (% at.)	quantité de N (% at.)	Ge/Te
100	0	53,5 ( $\pm 3$ )	46,5 ( $\pm 3$ )	0	1,15 ( $\pm 0,05$ )
100	1	52,4 ( $\pm 1$ )	45,9 ( $\pm 1$ )	1,7 ( $\pm 0,5$ )	1,14 ( $\pm 0,05$ )
100	2,5	51,5 ( $\pm 1$ )	44,6 ( $\pm 1$ )	3,9 ( $\pm 0,5$ )	1,15 ( $\pm 0,05$ )
100	4	48,2 ( $\pm 1$ )	43,5 ( $\pm 1$ )	8,3 ( $\pm 0,5$ )	1,11 ( $\pm 0,05$ )
100	5	47,5 ( $\pm 1$ )	42,3 ( $\pm 1$ )	10,2 ( $\pm 0,5$ )	1,12 ( $\pm 0,05$ )

**Tab. 4.1 :** Compositions des films GeTe dopés azote élaborés par pulvérisation réactive, obtenues par RBS et NRA en fonction des paramètres de dépôt.

Le dopage carbone a été réalisé par co-pulvérisation à partir d'une cible de graphite et d'une cible de stœchiométrie  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ . Différentes concentrations en carbone ont été obtenues en modifiant les puissances appliquées sur la cible de GeTe. De la même façon que précédemment, les matériaux ont été déposés sur silicium (ou  $\text{SiO}_2$ ) pour des épaisseurs de 100 nm et intégrés en dispositifs électriques test (épaisseur 30 nm). La composition des matériaux a été mesurée par RBS et NRA.



Le **Tab. 4.2** résume les paramètres de dépôt de GeTe dopé carbone ainsi que la composition des différents matériaux élaborés. On constate ici aussi que le rapport Ge/Te reste constant aux erreurs de mesure près, quelle que soit la quantité de carbone incorporée. On parlera par la suite de C(0%)- ; C(4%)- ; C(10%)- ; C(12%)- et C(14%)-GeTe.

paramètres de dépôt		composition RBS / NRA			
puissance sur cible GeTe (W)	puissance sur cible C (W)	quantité de Ge (% at.)	quantité de Te (% at.)	quantité de C (% at.)	Ge/Te
100	0	53,5 (± 3)	46,5 (± 3)	0	1,15 (± 0,05)
90	150	51,2 (± 3)	44,5 (± 3)	4,3 (± 1,5)	1,15 (± 0,05)
75	150	48,4 (± 3)	41,9 (± 3)	9,7 (± 1,5)	1,15 (± 0,05)
45	150	48 (± 3)	40,4 (± 3)	11,6 (± 1,5)	1,15 (± 0,05)
35	150	46,6 (± 3)	40,1 (± 3)	13,5 (± 1,5)	1,18 (± 0,05)

**Tab. 4.2 :** Compositions des films GeTe dopés carbone élaborés par co-pulvérisation, obtenues par RBS et NRA en fonction des paramètres de dépôt.

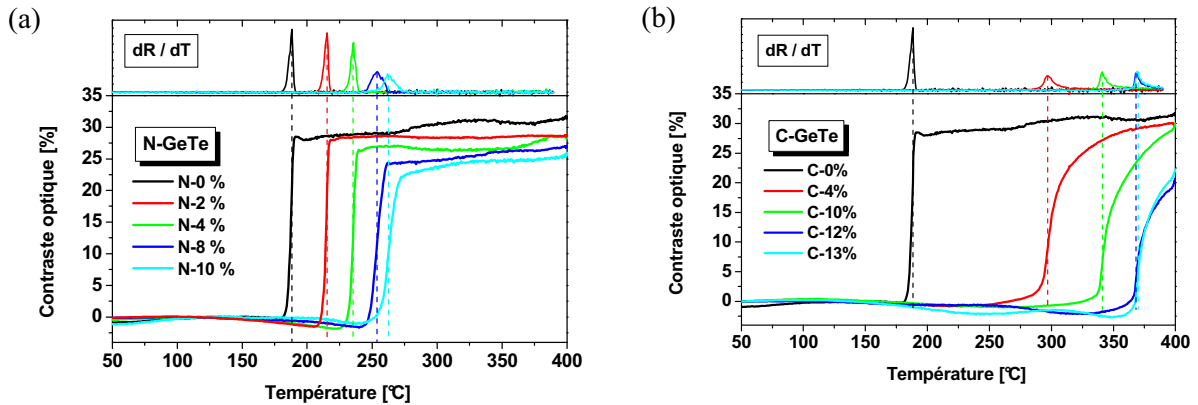
#### 4.1.2- Dynamique de cristallisation

La capacité à changer de phase des différents matériaux dopés a été mise en évidence dans un premier temps par réflectivité optique et par mesure de la résistivité en fonction de la température (dépôt réalisés sur substrat Si et SiO<sub>2</sub> respectivement). L'évolution de la réflectivité optique est présentée en **Fig. 4.1(a)** pour N-GeTe et en **Fig. 4.1(b)** pour C-GeTe. Les températures de cristallisation ont été déterminées par la position du pic de la dérivée de la réflectivité par rapport à la température. La première constatation est que l'ajout de dopant décale la température de cristallisation vers les hautes températures avec un effet de saturation pour les forts dopages. L'effet est nettement plus marqué dans le cas du dopage carbone avec des températures de cristallisation jusqu'à 368°C et 370°C respectivement pour C(12%) et C(14%)-GeTe. La deuxième remarque est que, quelle que soit la nature et la quantité de dopant, les matériaux présentent toujours une transition de phase amorphe-cristallin abrupte avec un fort contraste optique et électrique entre les deux états. Cependant, dans le cas de l'azote, cette transition devient de plus en plus graduelle au fur et à mesure que la concentration en dopant augmente. Cet effet est mis en valeur par l'évolution des pics des dérivées dont l'intensité diminue et dont la largeur augmente. En outre, le contraste optique diminue légèrement avec le dopage. Dans le cas du carbone, on note que le début de la transition est toujours très net, par contre le matériau met beaucoup plus de temps à atteindre sa valeur maximale de réflectivité (la consigne de montée en température étant de 20°C/min et est gardée constante pour toutes les mesures), signe que les mécanismes de cristallisation sont plus complexes.

L'augmentation de la température de cristallisation avec l'ajout de dopants est confirmée par les mesures de résistivité électrique (**Fig. 4.2(a)** pour N-GeTe et **Fig. 4.2(b)** pour C-GeTe). Les valeurs de température de transition déterminées par dérivée de la résistivité par rapport à la température sont équivalentes à celles obtenues par réflectivité à ± 5°C. On constate ici aussi que les passages de l'état amorphe à l'état cristallin sont plus graduels, surtout en fin des transitions. L'effet est moins visible que précédemment parce que le dispositif expérimental ne permet pas d'effectuer une mesure jusqu'à 400°C (la mesure se fait à l'atmosphère ambiante : pour des températures supérieures à 300°C, il y a des risques que les phénomènes d'oxydation thermique dégradent complètement le matériau). Les échantillons C(4%) et C(10%)-GeTe ont cependant été mesurés jusqu'à 350°C et 400°C afin d'obtenir

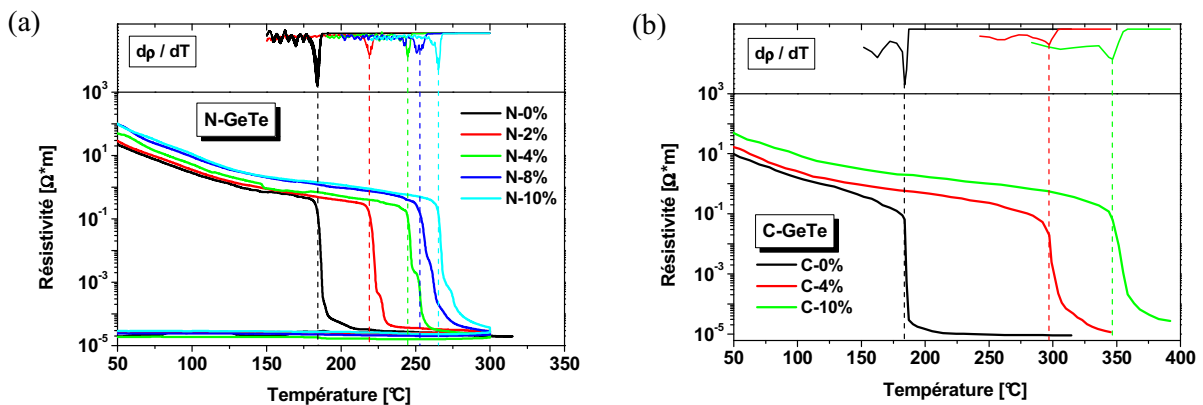
la cristallisation complète du matériau. Il apparaît que l'effet du dopage carbone est beaucoup plus prononcé que celui du dopage azote.

Plusieurs travaux disponibles dans la littérature réalisées sur  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dopé azote ont mis en évidence une augmentation notable de la température de cristallisation [Privitera04] avec notamment des transitions mesurées à  $200^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  pour 7% et 12% de concentration en azote [Shelby09]. En étudiant les dynamiques de cristallisation, les auteurs ont aussi observé une diminution de la vitesse de cristallisation avec l'ajout d'azote qu'ils expliquent par une diminution du taux de formation des nucléides dans les premiers instants du processus de cristallisation.



**Fig. 4.1 :** Evolution de la réflectivité optique de (a) GeTe dopé azote et (b) GeTe dopé carbone en fonction de la température (rampe  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour différentes concentrations de dopant, le point d'inflexion des transitions est déterminé par dérivation de la réflectivité (graphes du haut).

On remarque enfin que, contrairement aux mesures optiques, le contraste électrique augmente avec le dopage. Plus particulièrement, c'est le niveau de résistivité de l'état amorphe qui augmente (environ  $20 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$  pour GeTe non dopé à  $100 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$  et  $80 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$  respectivement pour N(10%) et C(14%)-GeTe), alors que la résistivité à l'état cristallin reste globalement constante à température ambiante (environ  $10^{-5} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$  pour N-GeTe).

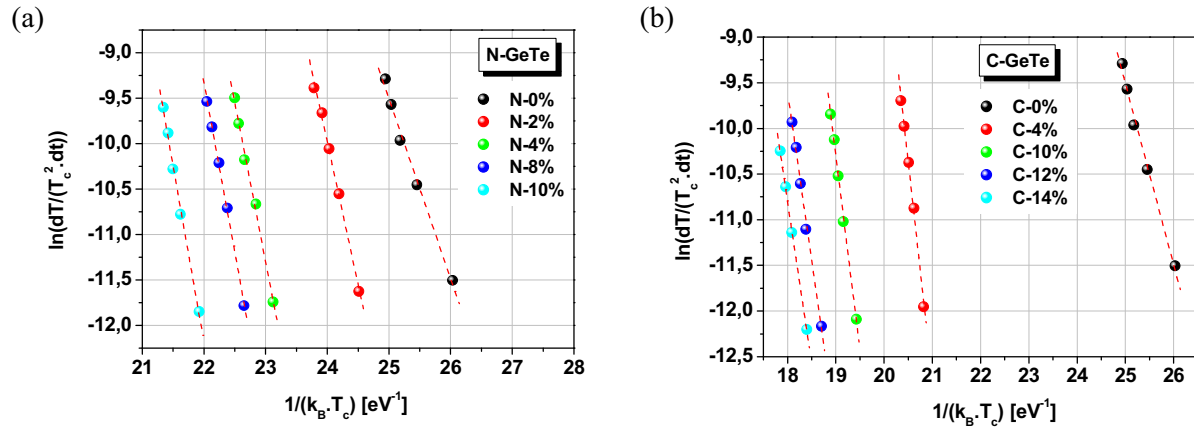


**Fig. 4.2 :** Evolution de la résistivité de (a) GeTe dopé azote et (b) GeTe dopé carbone en fonction de la température (rampe  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour différentes concentrations de dopant, le point d'inflexion des transitions est déterminé par dérivation de la résistivité (graphes du haut).

### 4.1.3- Estimation du temps d'archivage

#### 4.1.3.1- Energies d'activation de cristallisation

Les énergies d'activation de cristallisation de chaque matériau ont ensuite été déterminées par la méthode de Kissinger à partir des mesures de réflectivité optique en utilisant différentes rampes de température. Les différentes températures de cristallisation ainsi obtenues sont reportées sur les graphes  $\ln[dT/(T_c^2 \cdot dt)]$  en fonction de  $1/(k_B \cdot T_c)$  présentés en **Fig. 4.3(a)** pour N-GeTe et en **Fig. 4.3(b)** pour C-GeTe. Les énergies d'activation sont extraites par régressions linéaires.



**Fig. 4.3 :** Diagramme de Kissinger pour (a) GeTe dopé azote et (b) GeTe dopé carbone à différentes concentrations de dopants. Les énergies d'activation de cristallisation sont données par les pentes des régressions linéaires.

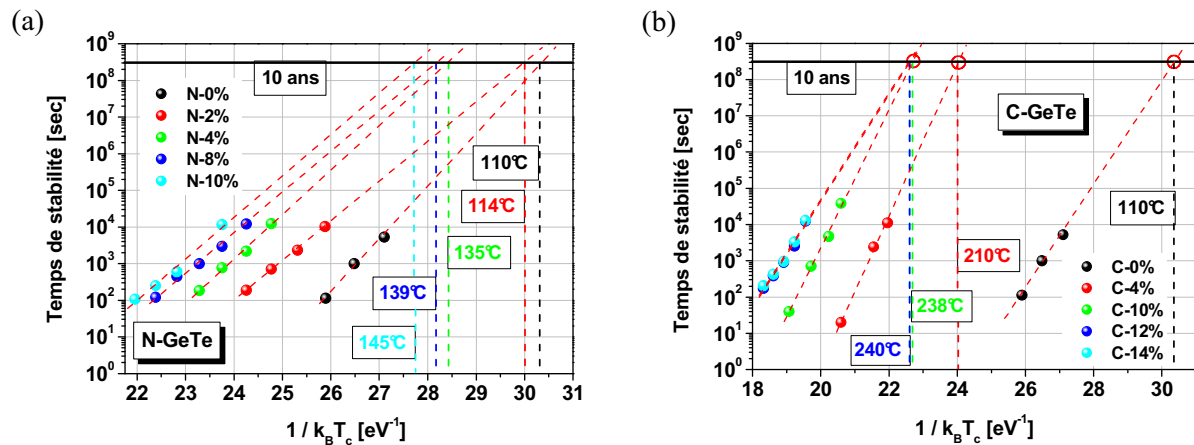
Le **Tab. 4.3** présente les valeurs de températures de cristallisation et d'énergies d'activation de cristallisation déterminées à partir des mesures optiques pour les différents dopages en azote et en carbone. Il apparaît que l'augmentation de la température de cristallisation s'accompagne d'une forte augmentation de l'énergie d'activation avec l'ajout de dopants. Concernant le dopage azote, une concentration de 2% d'azote induit une énergie d'activation supérieure à 3 eV (contre 2 eV pour GeTe non dopé) soit une augmentation de 50%. Ce même effet, mais dans une moindre mesure, a été répertorié pour Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> dopé N avec une augmentation d'environ 40% de l'énergie d'activation par rapport au matériau non dopé [Hu07]. Dans le cas du dopage carbone, l'ajout de 4% de carbone entraîne une augmentation de l'énergie d'activation de près de 140%. Cependant, en augmentant la concentration de carbone, on constate que la valeur de l'énergie d'activation diminue notablement pour atteindre 3,6 eV pour 14% de carbone. Ce comportement peut être signe que le matériau subit d'importantes modifications pour de fortes concentrations de carbone.

Dopage azote			Dopage carbone		
dopage (% at.)	T <sub>c</sub> (°C)	E <sub>a</sub> (eV)	dopage (% at.)	T <sub>c</sub> (°C)	E <sub>a</sub> (eV)
0	187	2,0 ± 0,1	0	187	2,0 ± 0,1
2	215	3,13 ± 0,11	4	297	4,77 ± 0,16
4	235	3,51 ± 0,15	10	341	4,23 ± 0,11
8	253	3,73 ± 0,07	12	368	3,67 ± 0,14
10	262	3,88 ± 0,13	14	370	3,55 ± 0,06

**Tab. 4.3 :** Résumé des températures de cristallisation et des énergies d'activation de cristallisation pour GeTe dopé azote et GeTe dopé carbone à différentes concentrations de dopant.

#### 4.1.3.2- Evaluation de la stabilité des matériaux

Afin de confirmer l'amélioration des performances de changement de phase par dopage azote ou carbone, la stabilité de la phase amorphe des différents matériaux a été estimée à partir des mesures de réflectivité optique réalisées à différents isothermes. Les temps de cristallisation pour chaque isotherme correspondant à un matériau donné ont ensuite été reportés sur un diagramme de type Arrhenius (**Fig. 4.4(a)** pour N-GeTe et **Fig. 4.4(b)** pour C-GeTe). L'extrapolation des régressions linéaires donnent une estimation de la stabilité de la phase amorphe du matériau pendant 10 ans. Dans le cas de l'azote on note une nette amélioration de la stabilité jusqu'à 10 ans à 145°C pour 10% d'azote. En ajoutant 4% de carbone, on estime un temps d'archivage de l'information de 10 ans à 210°C, ce qui dépasse largement les spécifications pour les applications hautes températures, à savoir 10 ans à 150°C.



**Fig. 4.4 :** Extrapolation de la stabilité en température de (a) GeTe dopé azote et (b) GeTe dopé carbone en fonction du dopage par une loi de type Arrhenius.

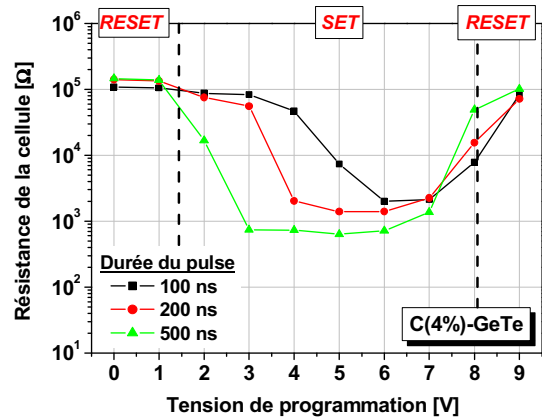
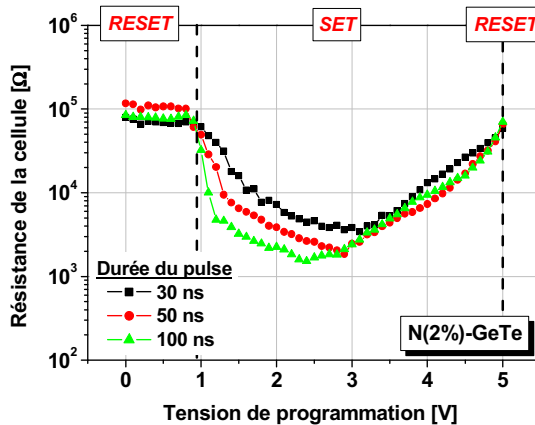
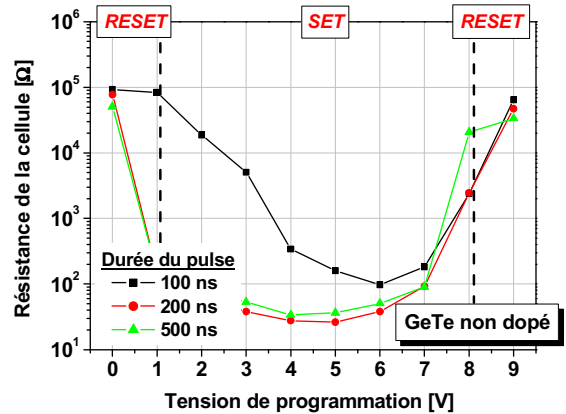
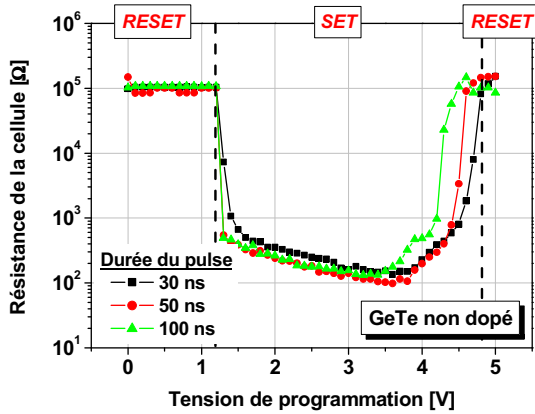
Ces résultats très prometteurs sont tout de même à prendre avec précaution. En effet, il ne s'agit que d'extrapolations réalisées sur un intervalle de temps très important à partir du matériau dans son premier état amorphe tel que déposé, ce qui ne reflète pas le fonctionnement normal d'un dispositif devant endurer plusieurs millions de cycles. D'un point de vue matériau, il est alors essentiel de comprendre le rôle de ces éléments dopants pour confirmer leurs effets sur la cristallisation du matériau à changement de phase. Les potentialités de ces matériaux ont été évaluées en les intégrant.

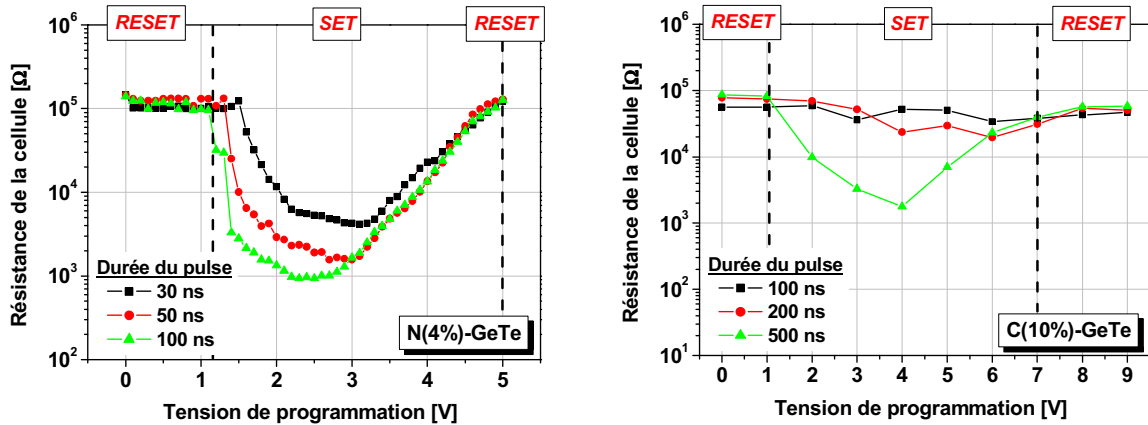
#### 4.1.4- Caractérisations électriques en cellules intégrées

Pour valider l'intérêt du dopage azote ou carbone dans GeTe, les matériaux ont été intégrés dans des dispositifs tests PME1. La **Fig. 4.5** montre l'évolution de la résistance des cellules GeTe non dopé, GeTe dopé à 2% et 4% d'azote et GeTe dopé à 4% et 10% de carbone en fonction de la tension appliquée en utilisant différentes durées d'impulsion d'écriture. Une remarque importante concerne les cellules C-GeTe dont l'épaisseur du matériau actif n'est que de 30 nm, comparativement au 100 nm pour les cellules N-GeTe, d'où l'existence d'un effet d'épaisseur entraînant des résultats différents en terme de tension nécessaire au retour à l'état *RESET* comme montré sur les cellules GeTe non dopées.

L'allure globale des courbes est similaire pour N-GeTe ou C-GeTe avec un état initial hautement résistif, caractéristique du matériau amorphe, suivi d'un état faiblement résistif du matériau cristallisé pour des tensions suffisantes pour chauffer le matériau par effet Joule à sa température de cristallisation. Enfin, lorsque la tension appliquée induit un échauffement supérieur à la température de fusion, l'état de la cellule est à nouveau hautement résistif. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la durée de l'impulsion d'écriture (supérieure à 30 ns) n'a pas d'influence sur le contraste

électrique de la cellule GeTe non dopé (pour 100 nm de matériau actif), signe que le matériau GeTe se cristallise en moins de 30 ns. Cependant, l'ajout d'azote a pour effet de diminuer la vitesse de cristallisation ainsi que le contraste électrique. Il faut alors des impulsions d'écriture de 100 ns pour obtenir un contraste électrique de deux décades. Ce phénomène est encore plus marqué sur les cellules C-GeTe où 500 ns sont nécessaires à l'obtention d'un contraste électrique de deux décades. Dans le cas d'un dopage à 10% de carbone, on constate que des impulsions d'écriture inférieures à 500 ns ne permettent qu'une cristallisation très partielle du matériau C-GeTe.

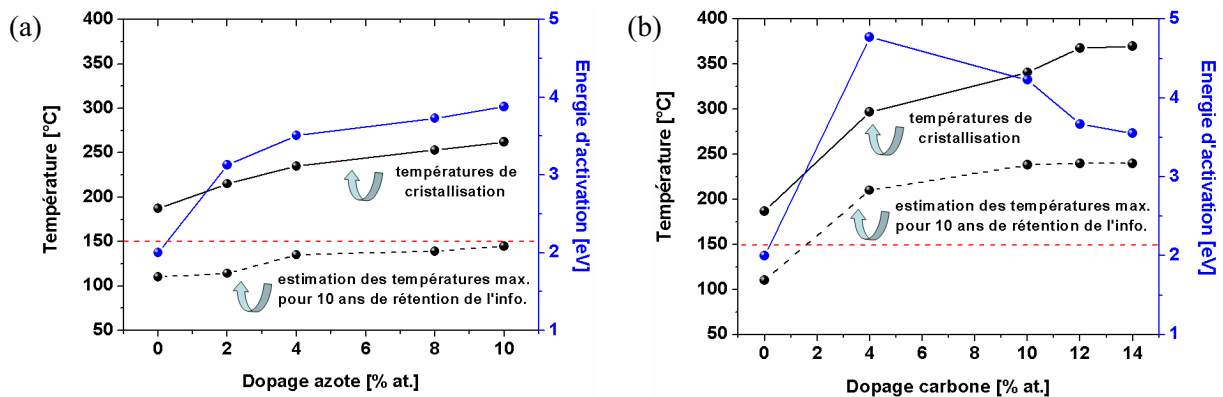




**Fig. 4.5 :** Evolution de la résistance des cellules PCRAM avec GeTe, N(2%)-GeTe, N(4%)-GeTe, C(4%)-GeTe et C(10%)-GeTe comme matériaux actifs en fonction de la tension de programmation pour différentes durées d’impulsion d’écriture. Les graphes de gauche ont été obtenus à partir de cellule N-GeTe comportant 100 nm de matériau actif [Fantini10] alors que les graphes de droite sont issus de cellules C-GeTe comportant 30 nm de matériau actif [Beneventi10a].

#### 4.1.5- Bilan

L’incorporation d’azote ou de carbone a des effets remarquables sur les propriétés de changement de phase de GeTe. Les différents paramètres caractéristiques du changement de phase mesurés et calculés ( $T_c$ ,  $E_a$  et estimation de la température maximale permettant un temps de rétention de l’information de 10 ans) ont été résumés sur les **Fig. 4.6(a)** en ce qui concerne le dopage azote et sur la **Fig. 4.6(b)** en ce qui concerne le dopage carbone. Une forte augmentation de la température de cristallisation ainsi que de l’énergie d’activation de cristallisation rendent le matériau amorphe clairement plus stable avec une estimation de 10 ans à 145°C pour N(10%)-GeTe et de 10 ans à 210°C pour C(4%)-GeTe.



**Fig. 4.6 :** Principaux paramètres de changement de phase pour (a) GeTe dopé azote et (b) GeTe dopé carbone.

Enfin, le fonctionnement dynamique des cellules tests intégrant ces matériaux met en évidence l’effet mémoire avec le basculement réversible entre les deux états SET et RESET. Le dopage azote ou carbone diminue le temps de fonctionnement (en particulier la vitesse de cristallisation) ainsi que le contraste électrique, cependant les ordres de grandeurs sont équivalents à ce qui a pu être observé dans le cas des cellules intégrant le matériau ternaire  $Ge_2Sb_2Te_5$ . Par la suite, nous allons nous concentrer tour à tour sur le dopage azote puis sur le dopage carbone en procédant à une étude détaillée des matériaux déposés sur substrat silicium afin de comprendre les phénomènes précédemment observés.

## 4.2- L'azote comme élément stabilisateur du matériau GeTe

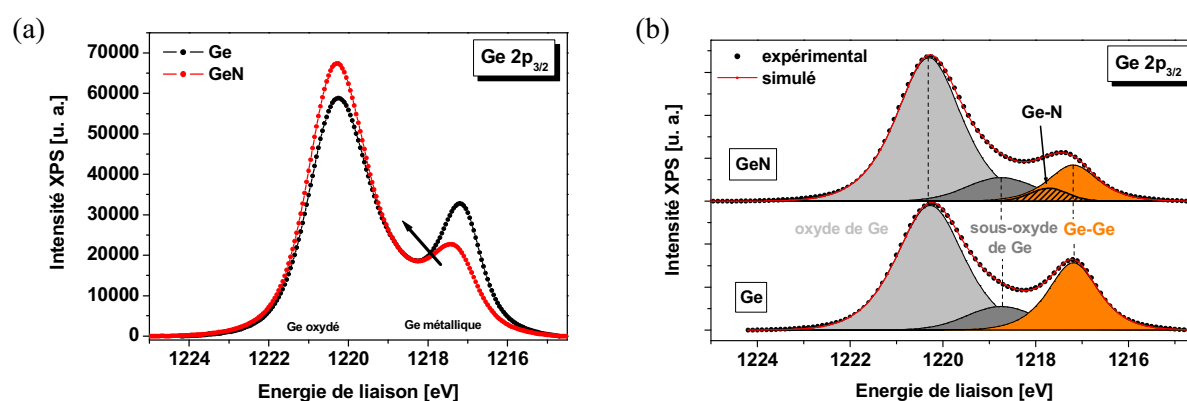
### 4.2.1- Modification de l'environnement chimique de GeTe

Une première approche pour localiser l'azote dans le matériau GeTe est d'analyser l'environnement de liaisons chimiques dans N-GeTe. Pour cela, une étude détaillée des spectres XPS est indispensable.

#### 4.2.1.1- Analyse XPS des éléments simples

Pour faciliter l'étude et bien comprendre l'évolution des spectres XPS du germanium et du tellure, ces deux éléments ont été déposés séparément sur substrat silicium par pulvérisation cathodique dans le cas de l'élément métallique et par pulvérisation réactive  $N_2$  dans le cas du nitrure à partir d'une cible de germanium et d'une cible de tellure puis analysés par XPS. Les échantillons ont été stockés sous atmosphère salle blanche après dépôt et ont été analysés au cours d'une même expérience. Tous les spectres ont été référencés en énergie par rapport au pic de carbone de pollution surfacique à 284,7 eV.

L'analyse du germanium a été réalisée sur les deux régions  $Ge\ 2p_{3/2}$ , qui présente le pic le plus intense du spectre XPS du germanium et  $Ge\ 3d$ , ce dernier étant le pic qui sera utilisé pour l'analyse de GeTe comme expliqué plus tard. La **Fig. 4.7(a)** montre les spectres expérimentaux de la région  $Ge\ 2p_{3/2}$  des échantillons de Ge et de GeN. Deux pics sont clairement visibles vers 1220 eV et 1217 eV. Ces énergies sont typiques respectivement du germanium oxydé ( $GeO_2$ ) et du germanium sous sa configuration métallique. L'ajout d'azote a pour effet d'une part d'augmenter l'intensité du pic attribué au germanium oxydé et d'autre part de diminuer et de décaler vers les hautes énergies le pic correspondant au germanium métallique. La simulation des spectres (**Fig. 4.7(b)**) fait apparaître une contribution à 1220,3 eV correspondant à l'oxyde de germanium et une contribution à 1217,2 eV correspondant au germanium métallique. Une autre contribution est nécessaire à 1218,7 eV et est attribuée aux sous-oxydes de germanium (compositions  $GeO_x$ ) apparaissant classiquement pendant les premières étapes de l'oxydation du germanium [Pelissier08]. A première vue, le spectre XPS de l'échantillon de GeN peut être simulé seulement à l'aide de ces trois contributions. Cependant on observe une augmentation importante de la largeur à mi-hauteur du pic de Ge, signe d'un environnement de liaisons chimiques plus varié. Afin de décrire au mieux l'évolution du spectre XPS de GeN, la position ainsi que la largeur du pic de Ge ont été fixées. Une dernière contribution à 1217,7 eV a alors été nécessaire et est attribuée au germanium lié avec l'azote. Le décalage vers les hautes énergies par rapport à la position du pic de Ge métallique s'explique par la différence d'électronégativité (3,04 sur l'échelle de Pauling pour N et 2,01 pour Ge).



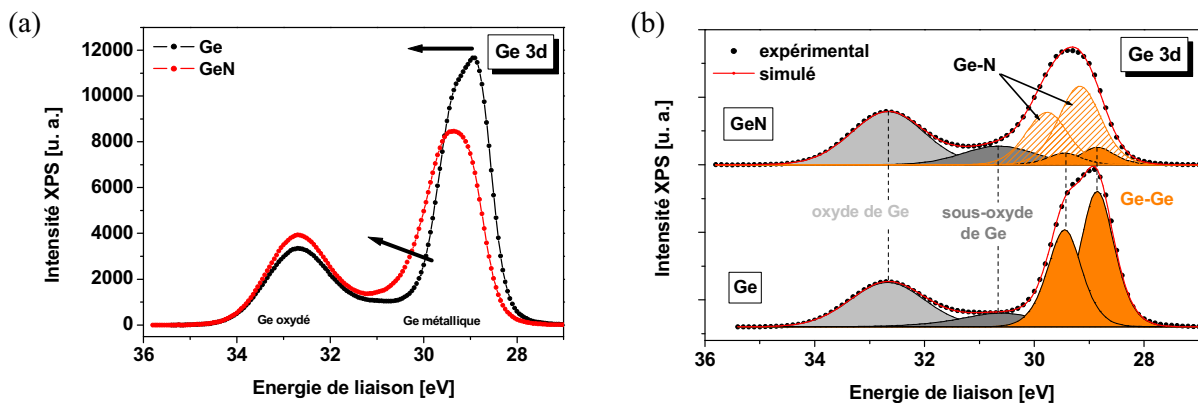
**Fig. 4.7 :** (a) Spectres XPS de la région  $Ge\ 2p_{3/2}$  obtenus à partir d'un échantillon de Ge et d'un échantillon de nitrure de Ge. (b) Simulation des spectres XPS correspondant.

L'évolution du spectre XPS avec l'ajout de N est encore plus marquée sur les données expérimentales de la région Ge 3d (**Fig. 4.8(a)**). Le pic vers 32,5 eV correspond au germanium oxydé alors que le pic vers 29 eV correspond au germanium métallique. Dans le cas de GeN, ce dernier pic est élargi et décalé vers les hautes énergies. La simulation des spectres (**Fig. 4.8(b)**) met en évidence le doublet Ge 3d<sub>5/2</sub> et Ge 3d<sub>3/2</sub> typique des liaisons Ge-Ge ainsi que deux autres contributions à 32,7 eV et 30,7 eV correspondant respectivement à l'oxyde et aux sous-oxydes de germanium. En toute rigueur, les pics du germanium oxydé devraient être simulés à l'aide de doublets, mais pour des raisons de simplicité, une seule contribution a été utilisée. De la même façon que précédemment, afin de décrire l'évolution du spectre de GeN, la simulation a été réalisée en fixant les énergies et les largeurs à mi-hauteur des pics du doublet Ge 3d. Un nouveau doublet a ainsi été rajouté à plus haute énergie et est, là aussi, attribué aux liaisons Ge-N. L'écart d'énergie entre les doublets dus aux liaisons Ge-Ge et Ge-N est égal à 0,4 eV et est tout à fait comparable à l'écart d'énergie mesuré entre les deux pics Ge-Ge et Ge-N sur le spectre de Ge 2p<sub>3/2</sub>.

Il est important de souligner que la position des pics attribués aux oxydes est identique entre l'échantillon de germanium et de nitrure de germanium. En outre, on voit que l'intensité correspondante à ces pics est plus importante sur le spectre Ge 2p<sub>3/2</sub> que sur le spectre Ge 3d en comparaison aux pics relatifs au germanium métallique. Cette différence s'explique par le fort écart du domaine d'énergie de liaison entre ces deux régions. Si l'on se reporte à l'équation régissant le principe de l'XPS :

$$h\nu = E_L + E_C + \Phi_{spec} \quad \text{eq. (4.1)}$$

on remarque que plus l'énergie de liaison est faible, plus l'énergie cinétique sera importante ( $h\nu$  et  $\Phi_{spec}$  étant constants). Or J. H. Scofield a démontré que la valeur du libre parcours moyen augmente lorsque l'énergie cinétique de l'électron augmente [Scofield76]. Ainsi une énergie cinétique importante signifie que la profondeur analysée est plus importante comparativement à une énergie cinétique plus faible, donc à une énergie de liaison plus importante. Cela signifie que les pics XPS à faibles énergies de liaison seront plus sensibles à l'environnement de liaisons chimiques du matériau en volume, alors que les pics à hautes énergies de liaisons seront eux plus sensibles à l'environnement de liaisons chimiques à la surface du matériau. Dans notre cas, il est donc normal que l'intensité des pics dus au germanium oxydé soit plus faible pour la région Ge 3d que pour la région Ge 2p<sub>3/2</sub>. En outre, l'intensité plus importante du doublet Ge-N sur le spectre de Ge 3d est preuve que la nitruration du germanium a bien lieu dans le matériau en volume.

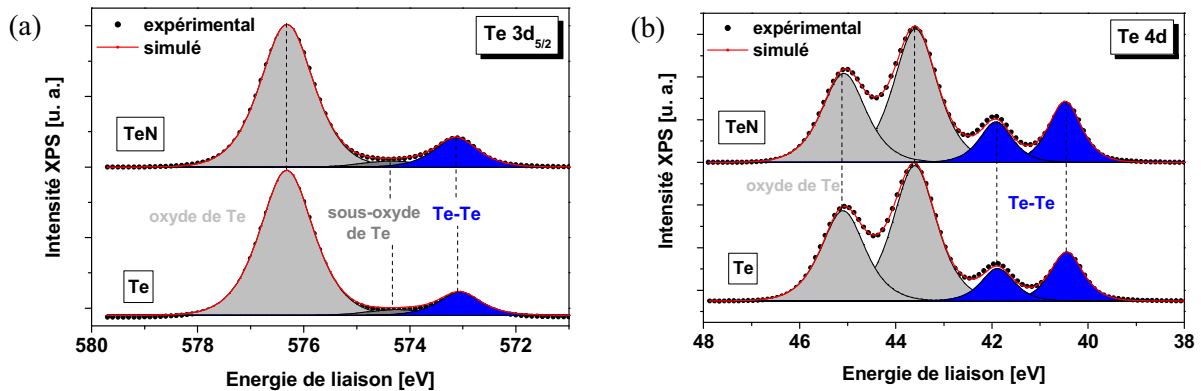


**Fig. 4.8 :** (a) Spectres XPS de la région Ge 3d obtenus à partir d'un échantillon de Ge et d'un échantillon de nitrure de Ge. (b) Simulation des spectres XPS correspondants.

En résumé, l'azote a un effet prononcé sur le germanium avec la formation d'un environnement de liaison Ge-N présent dans le matériau en volume. Ce phénomène est clairement visible sur la région Ge 3d.



L'analyse de l'élément tellure a été réalisée sur les régions Te  $3d_{5/2}$  (pic le plus intense du spectre du tellure) et Te 4d (pics utilisés par la suite dans l'étude des composés GeTe). Les **Fig. 4.9(a)** et **4.9(b)** montrent les résultats de simulation des spectres de ces deux régions. Concernant la simulation du spectre Te  $4d_{5/2}$ , trois composantes ont été utilisées à 576,3 eV, à 574,3 eV et à 573,1 eV correspondant respectivement à l'oxyde de Te, aux sous-oxydes de Te et au Te métallique. Pour le spectre Te 4d, deux doublets ont été utilisés pour la simulation. Celui à plus haute énergie est attribué à l'oxyde de Te alors que celui à plus basse énergie présente des énergies typiques des liaisons Te-Te. Les spectres du nitrure de Te ne présente pas de différence par rapport au Te seul, malgré la présence d'un pic N 1s vers 397,5 eV (non représenté sur les figures).



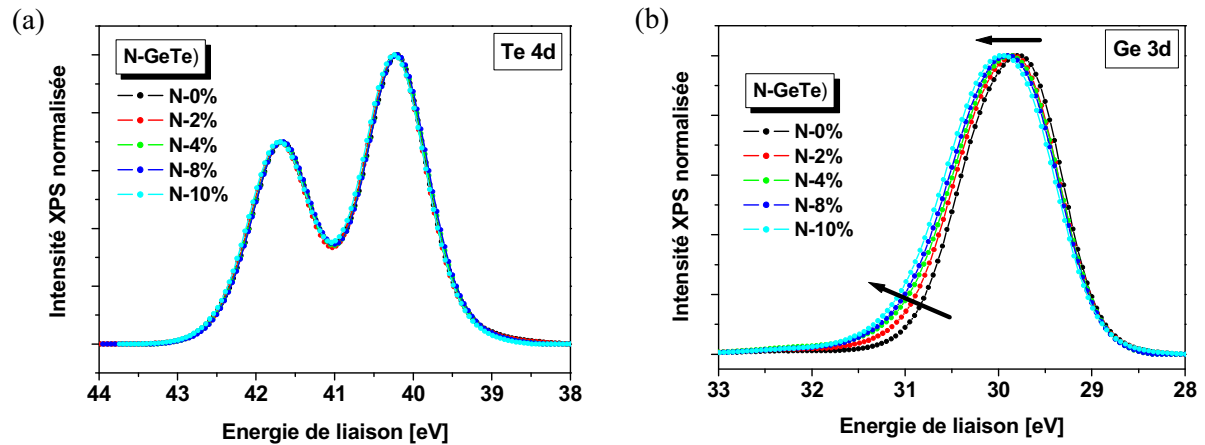
**Fig. 4.9 :** Simulation des spectres XPS (a) de la région Te  $3d_{5/2}$  et (b) de la région Te 4d obtenus à partir d'un échantillon de Te et d'un échantillon de nitrure de Te.

En conclusion, l'effet de l'incorporation d'azote est beaucoup plus important dans le germanium que dans le tellure avec l'apparition de liaison Ge-N. Le tellure n'est quant à lui pas affecté par l'azote.

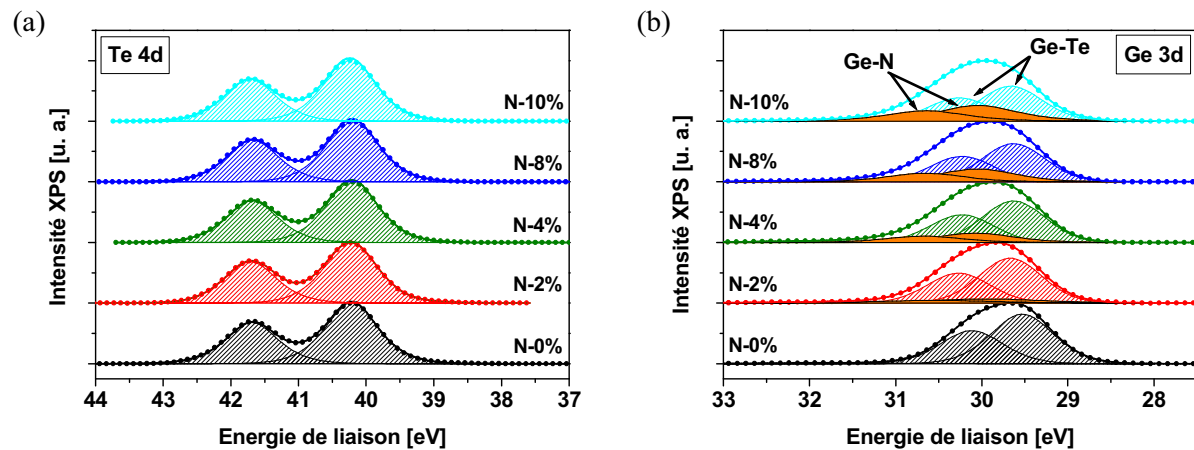
#### 4.2.1.2- Analyse XPS de GeTe dopé N

Les matériaux GeTe dopés N (état amorphe) ont été analysés par XPS juste après élaboration afin de limiter les phénomènes d'oxydation. Les spectres expérimentaux des régions Te 4d et Ge 3d sont représentés respectivement sur les **Fig. 4.10(a)** et **4.10(b)**. On constate tout d'abord que, quelle que soit la concentration en azote, le spectre de Te 4d est identique et présente le doublet Te  $4d_{5/2}$  et Te  $4d_{3/2}$ , caractéristique des liaisons Te-Ge. La simulation des spectres fait apparaître un doublet Te 4d (**Fig. 4.11(a)**) dont les paramètres des pics, en particulier les énergies, les largeurs à mi-hauteur et la formes des profils de Voigt, sont identiques quelle que soit la concentration d'azote (les paramètres n'ont ici pas été fixés d'un matériau à l'autre). En accord avec le paragraphe précédent, l'azote n'a quasiment aucun effet sur le spectre de Te.

A la différence de la région Te 4d, les spectres de la région Ge 3d présentent des différences notables avec un décalage global du pic vers les hautes énergies, accompagné d'un élargissement vers les hautes énergies. L'évolution du spectre de GeTe non dopé est parfaitement décrite par un doublet Ge  $3d_{5/2}$  à 29,5 eV et Ge  $3d_{3/2}$  à 30,1 eV correspondant aux liaisons Ge-Te (**Fig. 4.11(b)**). A noter que contrairement à l'étude XPS de GeTe au chapitre 3, la simulation du spectre de Ge 3d a ici été réalisée à l'aide d'un doublet afin de décorrélérer l'effet de l'azote du couplage spin-orbite. L'élargissement du pic de Ge 3d avec le dopage en azote a été simulé en ajoutant un nouveau doublet à plus haute énergie (typiquement 30 eV et 30,6 eV pour les contributions Ge  $3d_{5/2}$  et Ge  $3d_{3/2}$ ) tout en gardant les paramètres du premier doublet fixes (en particulier la position et la largeur à mi-hauteur). Ce nouveau doublet voit son intensité augmenter avec la concentration d'azote et est attribué aux liaisons Ge-N en accord avec l'étude XPS sur le germanium nitruré. A noter que la formation de nitrure de germanium est souvent mentionnée dans des études sur  $Ge_2Sb_2Te_5$  dopé N [Jung07] [Sun08] [Lai05].

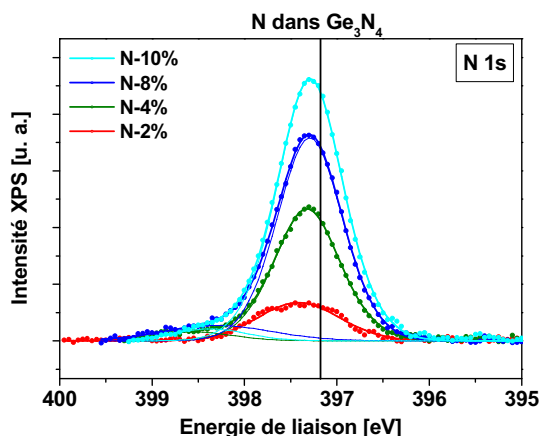


**Fig. 4.10 :** Spectres XPS (a) de la région Te 4d et (b) de la région Ge 3d obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différentes concentrations d'azote en état amorphe.



**Fig. 4.11 :** Simulations des spectres XPS (a) de la région Te 4d et (b) de la région Ge 3d obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différentes concentrations d'azote en état amorphe.

Afin de confirmer la présence de liaisons Ge-N, le spectre de la région N 1s a été enregistré pour les quatre concentrations en azote. La simulation des spectres (**Fig. 4.12**) fait apparaître deux pics dont un pic principale dont l'intensité augmente avec la teneur en azote mais dont la position ne varie quasiment pas (397,3 eV). On note un décalage de 0,8 eV vers les basses énergies par rapport à la position théorique du pic N 1s à 398,1 eV [Moulder92], ce qui est en accord avec l'existence de liaisons avec le germanium au regard des différences d'électronégativité (3,04 pour N et 2,01 pour Ge). De plus, différentes études XPS réalisées sur le nitrure de germanium mettent en évidence un pic N 1s caractéristique de l'azote dans  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  à des énergies tout à fait similaires : J. A. Taylor *et al* reportent ainsi un pic à 397,4 eV [Taylor78] et L. Soukup *et al* trouvent un pic à 397,2 eV [Soukup96]. Une seconde contribution a été rajoutée à plus haute énergie (environ 398,3 eV) dont l'intensité ne varie cette fois-ci quasiment pas avec la concentration en azote. Ce pic pourrait correspondre à de l'azote atomique ou moléculaire piégé dans le matériau. En effet, d'une part l'énergie est proche de la position théorique de N 1s, et, d'autre part, plusieurs études [Kim06] [Sun08] ont démontré la présence d'azote moléculaire dans  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dopé N pour de faible concentration en azote (0,7% et 1,3%), le matériau étant élaboré de la même façon que dans cette étude, par pulvérisation réactive.



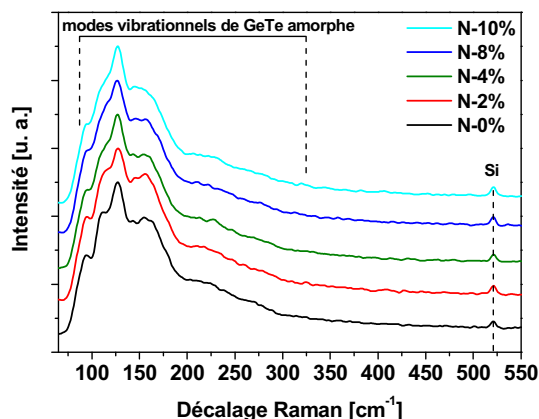
**Fig. 4.12** : Spectres XPS de la région N 1s obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différentes concentrations d'azote en état amorphe.

Cette expérience démontre que l'ajout d'azote dans GeTe a pour effet la formation d'un environnement de liaisons chimiques Ge-N avec potentiellement de l'azote sous forme atomique ou moléculaire piégé dans le matériau.

Les échantillons ainsi analysés sont dans un état amorphe (l'élaboration par pulvérisation réactive à température ambiante entraîne la formation de dépôt amorphe), mais la même expérience réalisée à partir d'échantillons recuits à 400°C (donc dans l'état cristallin) montre des résultats très similaires avec la présence de la contribution GeN sur les spectres Ge 3d et des spectres Te 4d identiques quelle que soit la concentration en azote. Ces observations sont supportées par les travaux de J. S. Washington *et al* [Washington09] où les auteurs montrent que l'azote incorporé dans  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  amorphe se lie essentiellement au germanium pour former une phase GeN proche de  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  qui se conserve après cristallisation du matériau.

#### 4.2.2- Caractérisation de la structure amorphe à l'ordre local

L'utilisation de la spectroscopie Raman nous donne des informations sur la structure du matériau à l'ordre local. Les échantillons GeTe dopés azote ont dans un premier temps été analysés dans leur état amorphe. La **Fig. 4.13** présente les spectres Raman de GeTe dopé azote à différentes concentrations. On note tout d'abord la présence du pic du silicium vers  $520\text{ cm}^{-1}$  quelque soit la teneur en azote, preuve que les matériaux sont bien en état amorphe (cf paragraphe 3.2.3 du chapitre 3). La deuxième remarque est qu'il n'y a que très peu de différences dans la signature Raman de GeTe d'un matériau à l'autre, ce qui montre que l'arrangement atomique à l'ordre local ne varie quasiment pas. On peut tout de même constater de légères modifications sur le domaine entre  $110\text{ cm}^{-1}$  et  $120\text{ cm}^{-1}$  avec le pic à  $110\text{ cm}^{-1}$  nettement visible pour GeTe non dopé qui devient un léger épaulement pour 10% d'azote. Nous reviendrons sur ce phénomène par la suite.

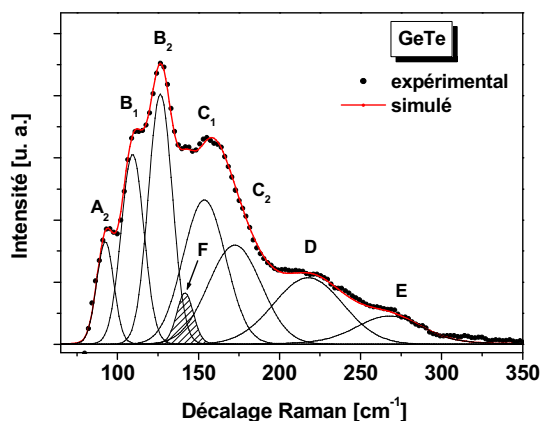


**Fig. 4.13 :** Spectres Raman obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différents dopages en azote déposés amorphes sur silicium ( $\lambda_{\text{laser}} = 632,817 \text{ nm}$ ).

L'analyse détaillée des modes vibrationnels de GeTe est importante pour comprendre l'influence de l'azote. Cependant les propriétés structurales de GeTe en phase amorphe ainsi que les mécanismes conduisant à la transition de phase sont encore beaucoup discutés. En se fondant sur un modèle de liaisons aléatoires [Philipp72] et en comparant avec les modes de  $\text{GeI}_4$ , K. S. Andrikopoulos *et al* [Andrikopoulos06] ont décrit la signature Raman de GeTe par une combinaison de cinq tétraèdres de type  $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$  ( $0 \leq n \leq 4$ ). Plus récemment, l'utilisation de simulation *ab initio* pour reproduire le spectre Raman de GeTe amorphe [Mazzarello10] a montré que la structure amorphe est plus vraisemblablement composée d'un mélange de sites octaédriques présents à basses fréquences et de sites tétraédriques pour les hautes fréquences. La simulation du spectre Raman de GeTe non dopé en phase amorphe a été réalisée à l'aide de huit contributions gaussiennes (Fig. 4.14) dont les positions ainsi que les intensités correspondent parfaitement à la description donnée par K. S. Andrikopoulos *et al* [Andrikopoulos06] et plus récemment par R. De Bastiani *et al* [Bastiani09]. D'après ces auteurs et en supposant une configuration tétraédrique, le pic  $A_2$  vers  $92 \text{ cm}^{-1}$  correspondrait au mode de courbure  $\nu_2(E)$  (mouvement d'écartement des liaisons dans le plan). Notons que la fréquence de coupure du spectromètre utilisé est environ de  $80 \text{ cm}^{-1}$ , d'où une perte de signal en deçà de cette fréquence. Le pic D vers  $217 \text{ cm}^{-1}$  serait relié au mode d'élongation antisymétrique  $\nu_3(F_3)$  (mouvement d'élongation des liaisons dans le plan) de tous les tétraèdres. Le pic E vers  $268 \text{ cm}^{-1}$  serait significatif des modes d'élongation symétrique  $\nu_1(A_1)$  des structures tétraédriques riches en Ge de type  $\text{GeTeGe}_3$  et  $\text{GeGe}_4$ . Cette hypothèse est par ailleurs confirmée par R. Mazzarello *et al* [Mazzarello10]. Le système de pics B vers  $109 \text{ cm}^{-1}$  et  $126 \text{ cm}^{-1}$  serait relié aux modes d'élongation symétrique des tétraèdres  $\text{GeTe}_4$ ,  $\text{GeTe}_3\text{Ge}$  et  $\text{GeTe}_2\text{Ge}_2$  par ordre croissant en fréquence. La répartition en fréquence se fait en remarquant d'une part que d'après le modèle proposé par H. R. Philipp [Philipp72] la probabilité de présence de tétraèdres  $\text{GeTe}_2\text{Ge}$  est la plus importante pour un composé de stœchiométrie GeTe, et d'autre part en considérant que la forte polarisabilité de Te entraîne une activité Raman prédominante des tétraèdres riches en Te. Le système de pics C vers  $154 \text{ cm}^{-1}$  et  $173 \text{ cm}^{-1}$  est quant à lui relié à des effets de couplage entre les coins et les bords de tétraèdres adjacents. L'origine du pic F vers  $142 \text{ cm}^{-1}$ , nécessaire pour obtenir un ajustement correct, est difficilement explicable mais peut être relié au système C. D'après [Bastiani09] il s'agirait essentiellement d'un effet d'oxydation. Or, nous avons vu que l'oxyde natif de GeTe était principalement composé d'oxyde germanium et les modes vibrationnels de Ge en phase amorphe sont prédominants entre  $250$  et  $300 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui rend cette hypothèse peu vraisemblable.

Cette description concernant les systèmes B et C est remise en cause par R. Mazzarello *et al* [Mazzarello10] qui suggèrent la prédominance de sites octaédriques de type  $\text{TeGe}_6$  vers  $110 \text{ cm}^{-1}$  et de type  $\text{GeTe}_6$  vers  $110 \text{ cm}^{-1}$  et  $175 \text{ cm}^{-1}$ . En effet, il a été montré qu'un matériau à changement de phase présentait obligatoirement une structure cristalline de type octaédrique [Luo04]. En outre, J. Robertson

*et al* [Robertson07] ont démontré qu'il n'était pas possible pour une structure amorphe de type purement tétraédrique de cristalliser en une structure octaédrique.



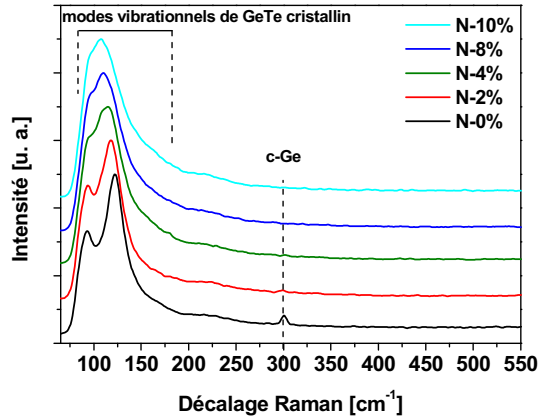
**Fig. 4.14 :** Simulation du spectre Raman obtenu à partir de GeTe. L'ajustement est significatif pour les fréquences supérieures à la fréquence de coupure du spectromètre ( $80 \text{ cm}^{-1}$ ).

En résumé, les modes vibrationnels situés au-delà de  $200 \text{ cm}^{-1}$  semblent être caractéristiques de tétraèdres riches en Ge. Le système de pics B serait relié à un mélange de tétraèdres plus ou moins riches en Te et d'octaèdres de types  $\text{GeTe}_6$  et  $\text{TeGe}_6$ . Le système de pic C correspondrait quant à lui en majorité à des sites octaédriques riches en Te. Les modifications constatées vers  $110 \text{ cm}^{-1}$  sur les spectres Raman avec l'ajout d'azote pourraient être dues à la présence de structures tétraédriques ou octaédriques de type NGeTe.

## 4.2.3- Etude structurale de la phase cristalline

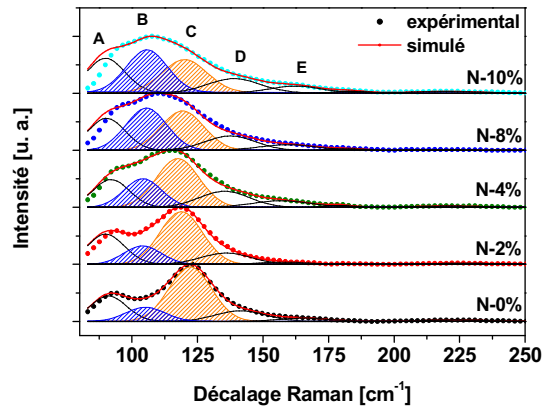
### 4.2.3.1- Evolution de la structure cristalline à l'ordre local

Les spectres Raman des échantillons GeTe dopés azote après recuit à  $400^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes sont présentés en **Fig. 4.15**. On note tout d'abord une modification importante de la signature Raman de GeTe par rapport aux spectres obtenus à partir des échantillons amorphes qui devient caractéristique de la structure cristalline de GeTe, en accord avec ce qui a été dit dans le paragraphe 3.2.3. La disparition du pic du silicium vers  $520 \text{ cm}^{-1}$  confirme que les matériaux sont devenus optiquement réfléchissants. En outre, le pic vers  $300 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la ségrégation cristalline de l'excès de germanium, visible sur le spectre de GeTe non dopé, disparaît avec l'ajout d'azote. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'une phase de type nitrure de germanium qui resterait à l'état amorphe après recuit à  $400^\circ\text{C}$ , en accord avec les résultats XPS sur GeTe dopé azote. En effet les liaisons Ge-N en état amorphe sont thermiquement stables jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  [Maeda04]. D'autre part, la signature Raman de la structure cristalline de GeTe subit d'importantes modifications avec un décalage vers les basses fréquences du pic vers  $130 \text{ cm}^{-1}$  et l'apparition d'un nouveau pic situé vers  $110 \text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. 4.15 :** Spectres Raman obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différents dopage en azote déposés sur silicium après recuit ( $\lambda_{laser} = 632,817 \text{ nm}$ ).

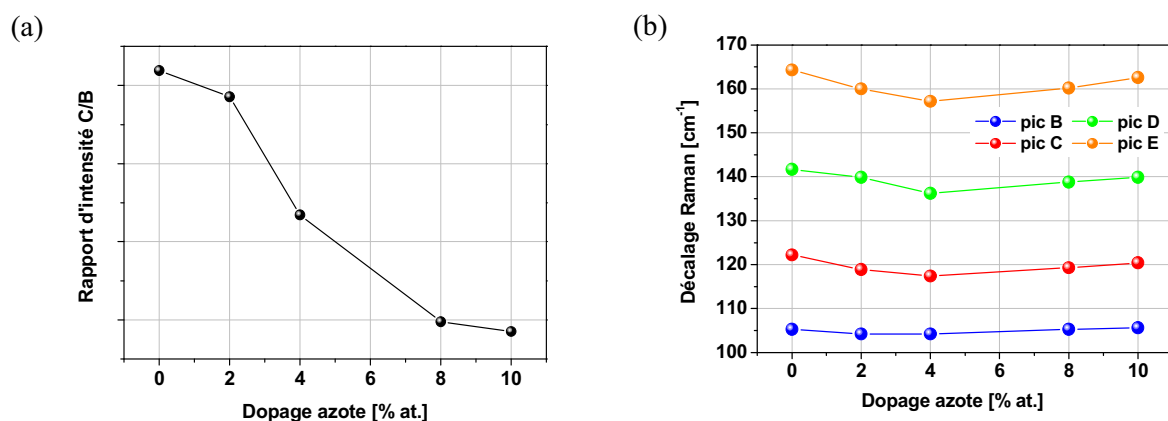
Afin de relier la signature Raman à une configuration structurale, les spectres Raman ont été simulés à l'aide de cinq contributions gaussiennes (**Fig. 4.16**). Malheureusement il n'existe que très peu d'informations sur le détail du spectre Raman de GeTe cristallin dans la littérature. Cependant, en supposant que la structure cristalline est composée essentiellement d'unités octaédriques et en se référant aux travaux de K. S. Andrikopoulos [Andrikopoulos06] et R. Mazzarello [Mazzarello10], on peut attribuer les pics A vers  $90 \text{ cm}^{-1}$  et D vers  $140 \text{ cm}^{-1}$  respectivement au mode de courbure et au mode d'élongation symétrique de GeTe cristallin. Le pic E vers  $170 \text{ cm}^{-1}$  peut être relié à la présence de structures octaédriques de type  $\text{GeTe}_6$  en accord avec [Mazzarello10]. Enfin, les pics B et C, vers  $110 \text{ cm}^{-1}$  et  $125 \text{ cm}^{-1}$  respectivement, correspondraient respectivement aux structures octaédriques de type  $\text{GeTe}_6$  et  $\text{TeGe}_6$ . La répartition en fréquence a été faite en remarquant que le composé  $\text{GeTe}_6$  était le plus lourd et que, par conséquent, il devrait présenter la fréquence de vibration la plus basse.



**Fig. 4.16 :** Simulations des spectres Raman obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différents dopages en azote après recuit. L'ajustement est significatif pour les fréquences supérieures à la fréquence de coupure du spectromètre ( $80 \text{ cm}^{-1}$ ).

L'évolution des différentes contributions en fonction de la concentration en azote met en valeur trois phénomènes :

- L'augmentation de l'intensité du pic E, relié à l'octaèdre  $\text{GeTe}_6$ . Ceci montrerait une proportion plus importante de ce type de structure.
- La modification du rapport d'intensité entre les pics C et B (**Fig. 4.17(a)**), ce qui s'expliquerait par une diminution de la proportion de  $\text{TeGe}_6$  au profit d'une augmentation de  $\text{GeTe}_6$  particulièrement visible à partir de 4% d'azote.
- Le décalage global des pics d'abord vers les basses fréquences, puis vers les hautes fréquences à partir de 4% d'azote (**Fig. 4.17(b)**). Notons que la résolution du spectromètre est de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Les décalages en fréquence sont généralement attribués en spectroscopie Raman à des effets de contrainte mécanique sur le matériau. Ainsi, le décalage vers les basses fréquences résulterait de contraintes à l'ordre local type tension (forces dirigées vers l'extérieur du volume considéré), et le décalage vers les hautes fréquences de contraintes type compression (forces dirigées vers l'intérieur).



**Fig. 4.17 :** Résultats de simulation des spectres Raman (échantillons cristallisés) : (a) variations du rapport des intensités entre les pics C et B en fonction de la concentration en azote. (b) Décalages en fréquence des pics B, C, D et E en fonction de la concentration en azote.

Une première hypothèse concernant l'effet de l'azote sur la structure locale cristalline de GeTe est l'augmentation des structures octaédriques de type  $\text{GeTe}_6$ , phénomène particulièrement visible à partir de 4% d'azote. Ceci entraîne donc une diminution des octaèdres de type  $\text{TeGe}_6$  qui pourrait s'expliquer par une teneur plus faible en Ge dans ces structures unitaires, d'où le décalage vers les hautes fréquences (si l'on enlève des atomes de Ge, le système est plus léger). On sait, d'après les analyses XPS, que l'azote est lié au germanium, même en état cristallin, mais sa localisation reste difficile puisque l'étude Raman ne nous a pas permis d'en tirer des conclusions.

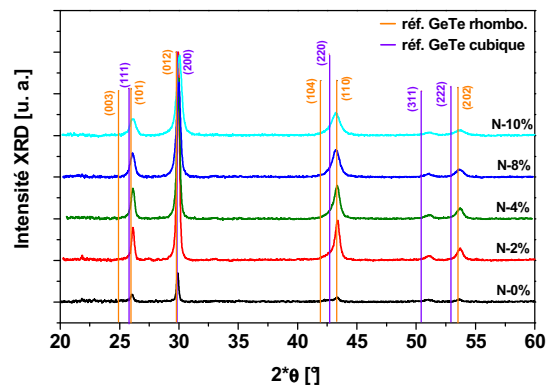
#### 4.2.3.2- Identification de la phase cristalline

Afin d'obtenir une évolution de la configuration de la maille cristalline de GeTe avec l'ajout d'azote, les échantillons ont été analysés par diffraction X. La **Fig. 4.18** montre les spectres de diffraction issus des échantillons GeTe avec différentes concentrations en azote après recuit à  $400^\circ\text{C}$ , réalisés en configuration  $\theta/2\theta$ . Les réflexions théoriques de GeTe en phase rhomboédrique ( $\alpha$ -GeTe) [Goldack66] et en phase cubique ( $\beta$ -GeTe) [Lin01] sont montrées comme références.

Concernant le matériau GeTe non dopé, nous avons déjà vu qu'il présentait une structure de type rhomboédrique. Pour rappel, le résultat de détecturation présenté au paragraphe 3.3.2 du chapitre 3 montre clairement la présence d'un double pic vers  $42^\circ$ - $43^\circ$ , caractéristique de la phase  $\alpha$ -GeTe. On y

voit par ailleurs les pics de diffraction de Ge cristallin, en accord avec la description du spectre Raman de la Fig. 4.15. On rappelle que, malgré l'utilisation d'une cible de composition GeTe stœchiométrique, le film pulvérisé présente un léger excédent de germanium.

La présence d'un pic vers  $51^\circ$  montrerait la coexistence d'une phase  $\beta$ -GeTe [Lin01], ce qui expliquerait pourquoi les deux pics vers  $25^\circ$ - $26^\circ$  et  $42^\circ$ - $43^\circ$  ne sont quasiment pas différenciés. On constate que les spectres XRD varient peu avec la concentration en azote. L'ajout d'azote n'entraîne quasiment pas de modifications dans la structure cristalline « moyenne » d'un film de GeTe. A noter toutefois que le pic vers  $43^\circ$  présente une forme asymétrique due au doublet caractéristique de la structure rhomboédrique pour 2% et 4% et devient complètement symétrique pour de fortes concentrations en azote (8% et 10%), ce qui indique que la phase cristalline présente une structure cubique pour de forts dopages azote.



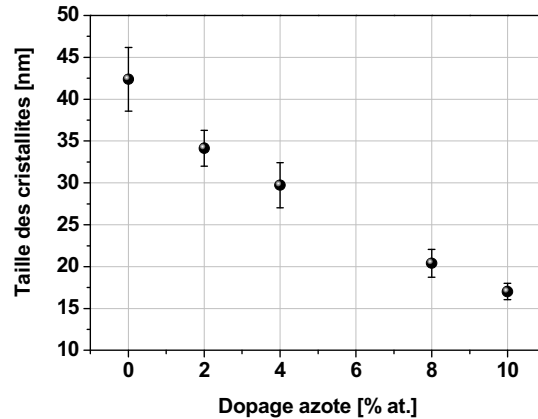
**Fig. 4.18 :** Spectres XRD réalisés en configuration  $\theta/2\theta$  obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différents dopages en azote après recuit. Les réflexions théoriques de GeTe en phase rhomboédrique [Goldack66] et en phase cubique [Lin01] sont aussi montrées comme références.

La structure cristalline de GeTe dopé azote se présente sous un mélange rhomboédrique et cubique. Notons qu'à un niveau local, les différences sont minimales : une structure rhomboédrique étant finalement une structure cubique distordue.

#### 4.2.3.3- Calcul des tailles de cristallites

Les données XRD précédentes ont permis de calculer la taille moyenne des cristallites dans les plans  $\{012\}$  ou  $\{200\}$  selon que la structure est rhomboédrique ou cubique à partir de la formule de Scherrer exposée au paragraphe 2.5.2 du chapitre 2. On constate sur le Fig. 4.19 une diminution des tailles des cristallites avec le dopage en azote. La taille moyenne est d'une quarantaine de nanomètres pour des cristallites GeTe non dopés et d'une quinzaine de nanomètres pour 10% d'azote.





**Fig. 4.19 :** Evolution de la taille des grains cristallins en fonction de la concentration en azote, déterminée à partir des spectres XRD (pic à  $30^\circ$ ) par la méthode de Scherrer.

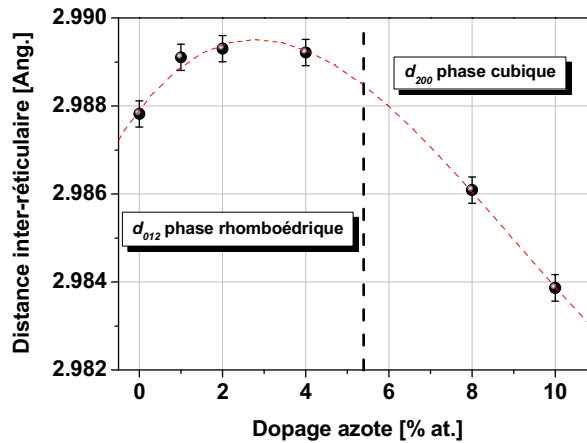
#### 4.2.3.4- Modification des distances inter-réticulaires

Pour comprendre les différences de contrainte à l'ordre local et à l'ordre macroscopique, nous avons déterminé les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  libres de contrainte pour chaque matériau recuit à  $400^\circ\text{C}$  selon la méthode exposée au paragraphe 2.5.2. Pour cela nous avons utilisé les variations de position du pic de diffraction vers  $30^\circ$  à un angle  $\psi$  limitant les effets de contrainte. L'intérêt de ce pic en particulier est qu'il est le plus intense d'après les diagrammes de poudre et que sa position ne varie quasiment pas entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  de GeTe. D'après J. Goldack *et al* [Goldack66], la position du pic  $\{012\}$  est à  $29,807^\circ$  dans une structure GeTe rhomboédrique, la distance  $d_{012}$  associée est de  $2,99504 \text{ \AA}$ . Selon H.-C. Lin *et al* [Lin01], la position du pic  $\{200\}$  est de  $29,761^\circ$  dans la structure GeTe cubique, la distance  $d_{200}$  associée est de  $2,99959 \text{ \AA}$ , soit une différence de  $0,00455 \text{ \AA}$ .

Les distances inter-réticulaires sont présentées en **Fig. 4.20** en fonction de la concentration en azote. On constate tout d'abord que la distance calculée  $d_{012}$  pour GeTe non dopé est inférieure à la valeur déterminée par J. Goldack [Goldack66] à partir de poudres de GeTe. L'évolution se fait clairement en deux temps : on observe une première augmentation d'environ  $0,00150 \text{ \AA}$  de la distance inter-réticulaire pour de faibles dopages jusqu'à 4% suivie d'une forte diminution jusqu'à  $-0,00535 \text{ \AA}$  entre 4% et 10% d'azote. A noter que l'erreur sur les valeurs calculées est d'environ  $0,00030 \text{ \AA}$ , donc nettement inférieure aux variations observées. Notons également que l'évolution de la distance inter-réticulaire est semblable au décalage en fréquence des spectres Raman obtenus à partir des échantillons cristallisés (**Fig. 4.17(b)**).

En ce qui concerne les faibles concentrations de dopants, l'augmentation de la distance inter-réticulaire peut s'expliquer par le passage d'une structure cristalline de type rhomboédrique en une structure de type cubique. Examinons cette hypothèse. Les résultats de diffraction obtenus à partir des poudres montrent une augmentation de la distance inter-réticulaire entre une phase GeTe rhomboédrique [Goldack66] et une phase GeTe cubique [Lin01]. En outre, nous avons vu qu'en ajoutant de l'azote, on passait progressivement vers une structure cubique. Cependant, le pic vers  $43^\circ$ , présent sur le spectre de diffraction pour 2% et 4% d'azote, montre une nette asymétrie, ce qui rend compte de la présence de deux pics caractéristiques de la phase rhomboédrique. Cette augmentation de la distance inter-réticulaire n'est donc pas significative de la formation d'une phase cubique mais est bien la conséquence de phénomènes à l'ordre local.

Enfin, pour les fortes concentrations d'azote, la présence de la phase cubique est bien visible sur les spectres de diffraction. La diminution de la distance inter-réticulaire ne peut donc pas être la conséquence de cette modification structurale.

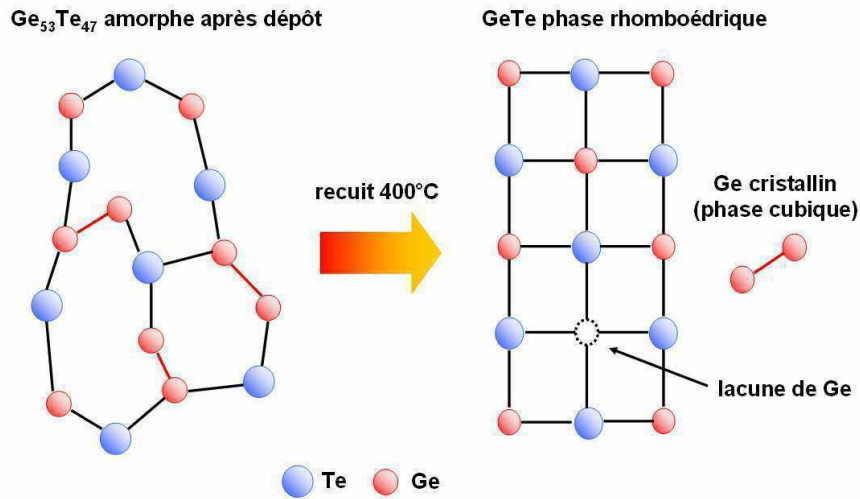


**Fig. 4.20** : Evolution des distances inter-réticulaires  $d_{012}$  et  $d_{200}$  libres de contraintes extérieures en fonction de la concentration en azote.

Nous expliquons l'augmentation de la distance inter-réticulaire par une distorsion de la maille cristalline, potentiellement due à l'incorporation d'azote en sites interstitiels. Cette hypothèse s'appuie sur des travaux réalisés sur  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dopé N [Jeong00] [Liu05] [Park08] où les auteurs observent une augmentation du paramètre de maille avec l'ajout d'azote et, en se basant sur des considérations géométriques de la maille unitaire cristalline, concluent sur une distorsion de la maille induite par l'incorporation d'azote en sites interstitiels. La diminution de la distance inter-réticulaire peut provenir d'une déplétion d'atomes de germanium dont l'origine est expliquée dans le paragraphe suivant.

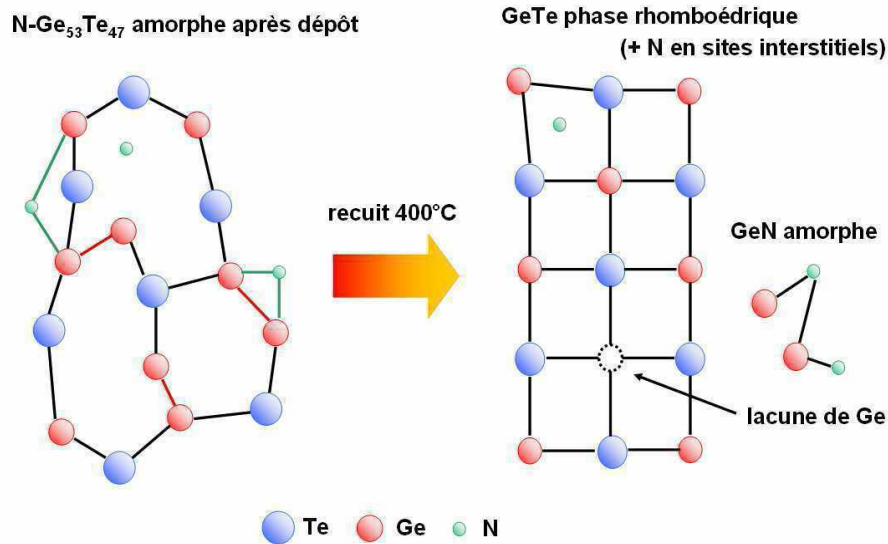
#### 4.2.4- Localisation et rôle de l'azote : discussion

D'après les résultats précédents, nous pouvons construire un modèle sur la cristallisation de GeTe en fonction du dopage en azote. Tout d'abord, considérons le cas de GeTe non dopé. Sur la **Fig. 4.21** est schématisée une vue de GeTe en phase amorphe après dépôt et en phase cristalline après recuit à 400°C. Pour plus de clarté, la structure cristalline représentée est cubique (la structure rhomboédrique se présente de la même façon à la seule différence que les angles ne sont pas droits et les distances interatomiques différentes selon les plans cristallins). La représentation de la phase amorphe est semblable à celle de la phase cristalline puisqu'il est connu que l'environnement de liaisons chimiques est globalement le même entre un verre et son cristal correspondant [Zallen83]. Dans notre cas, on trouve un léger excédent de germanium, en accord avec les mesures RBS réalisées sur un échantillon de GeTe pulvérisé à partir d'une cible  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ . La phase cristalline obtenue après recuit à 400°C est quant à elle constituée d'une succession d'atomes de germanium et de tellure avec éventuellement des lacunes en germanium. En effet, différentes études sur la structure électronique de GeTe cristallin ont mis en évidence la forte probabilité de formation de lacunes en germanium [Edwards06] [Welnic07]. A. V. Kolobov *et al* [Kolobov03] suggère même jusqu'à 10% de lacunes en germanium dans la structure GeTe cristalline. L'excédent de germanium résultant de la sur-stœchiométrie après dépôt et de la formation de lacunes se retrouve après recuit sous forme cristalline en plus de la phase principale de GeTe, comme montré par spectroscopie Raman et par diffraction X.



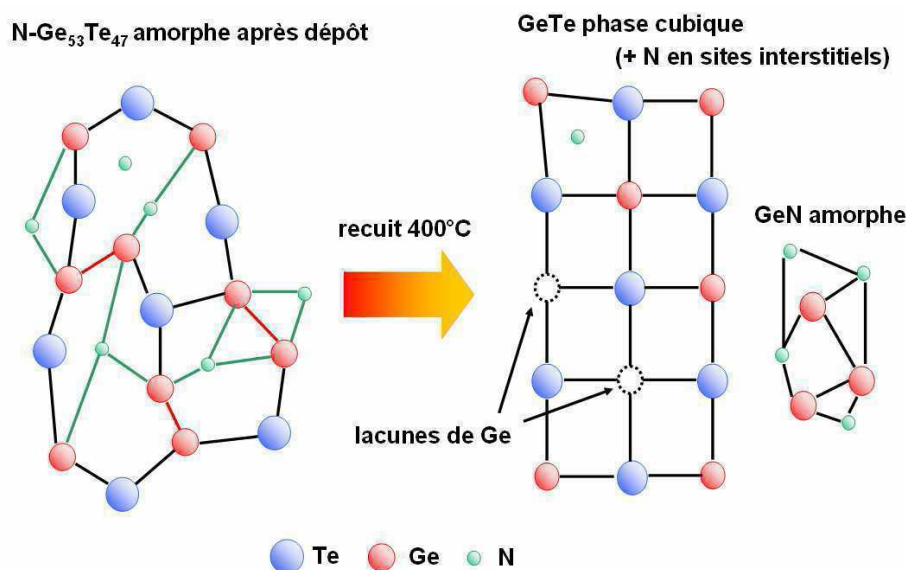
**Fig. 4.21 :** Schématisation de la cristallisation d'une structure GeTe amorphe en une structure GeTe rhomboédrique accompagnée d'une phase Ge cubique après recuit à  $400^\circ\text{C}$ .

Sur la **Fig. 4.22**, l'introduction d'azote à de faibles quantités (typiquement inférieures à 4%) se traduit par la formation supplémentaire de liaisons chimiques essentiellement avec le germanium comme montré par XPS et, potentiellement, de l'azote piégé sous forme atomique ou moléculaire dans la structure amorphe de GeTe qui reste globalement inchangée. A l'ordre local, la formation de liaisons Ge-N peut se traduire par une probabilité plus importante de rencontrer des unités tétraédriques (composant majoritairement la structure GeTe amorphe) riches en tellure, ce qui expliquerait les légères modifications observées sur les spectres Raman des échantillons à l'état amorphe. Le recuit à  $400^\circ\text{C}$  amène à la cristallisation de GeTe sous une forme rhomboédrique quasiment identique à celle obtenue à partir de GeTe non dopé, ce qui est confirmée par les spectres de diffraction X. L'augmentation du paramètre de maille est une conséquence de l'azote piégé dans la structure amorphe qui se retrouve dans la structure cristalline induisant une distorsion de la maille élémentaire. Cette hypothèse est confirmée par le décalage vers les basses fréquences des spectres Raman (**Fig. 4.17(b)**) typique de phénomènes de tension à l'ordre local (forces dirigées vers l'extérieur). Enfin, la majorité de l'azote formant initialement des liaisons avec le germanium se retrouve expulsée de la structure cristalline de GeTe sous forme amorphe et se localise préférentiellement aux joints de grains après recuit. D'un point de vue macroscopique, la diminution de la taille des cristallites peut trouver une explication dans l'existence d'une phase supplémentaire de type GeN en état amorphe. La structure cristalline étant composée essentiellement de GeTe cristallin, cette phase GeN se localiserait donc en joint de grain. En augmentant la concentration en azote, ces joints de grains riches en GeN amorphe seraient donc plus importants ce qui a, par ailleurs, été montré par XPS. Lors de la cristallisation, cette phase GeN empêcherait ainsi la croissance des grains cristallins, d'où une taille plus faible des cristallites. A noter que pour ces valeurs de dopage, l'azote permet de compenser l'excédent de germanium inhérent à la méthode d'élaboration évoqué précédemment pour former une phase GeN plus ou moins riche en azote.



**Fig. 4.22 :** Schématisation de la cristallisation d'une structure GeTe amorphe faiblement dopée en azote en une structure GeTe rhomboédrique plus une phase de type Ge-N amorphe après recuit à 400°C.

Sur la **Fig. 4.23**, l'ajout d'azote à de plus fortes concentrations (supérieures à 4%) induit une plus forte proportion de liaisons chimiques entre l'azote et le germanium dans la phase amorphe comme montré par XPS. Cette augmentation des liaisons Ge-N cause également l'augmentation d'unités tétraédriques riches en tellure localement. On considère toujours une petite quantité d'azote, équivalente à l'étape précédente, piégée dans la structure de l'amorphe. La cristallisation de GeTe conduit cette fois à la formation d'une phase cubique majoritaire incluant de l'azote en sites interstitiels. Cependant, dans ce cas, la quantité d'azote est bien supérieure à l'excédent de germanium. Du fait de la forte énergie de liaison de Ge-N (398 kJ/mol) par rapport à Ge-Te (151 kJ/mol), l'expulsion de la phase GeN lors de la cristallisation s'accompagne d'une déplétion en germanium de la structure GeTe. Au final, la structure cristalline GeTe présentera alors plus de lacunes en germanium et la phase GeN sera proportionnellement plus importante, en accord avec les résultats XPS. En outre, ce manque de germanium induit une diminution globale du paramètre de maille, ce que montre bien l'évolution des distances inter-réticulaires ainsi que le décalage des spectres Raman vers les hautes fréquences (**Fig. 4.17(b)**) typique de phénomènes de compression (forces dirigées vers l'intérieur). Une autre conséquence est que, localement, il apparaît une augmentation des unités octaédriques (composant majoritairement la structure cristalline) riches en Te de type  $\text{GeTe}_6$ , d'où l'évolution des spectres Raman obtenus à partir des échantillons cristallins. Un dernier phénomène à expliquer est la formation d'une phase cubique au lieu d'une phase rhomboédrique après recuit à 400°C. Si l'on se reporte au matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dopé N, B. Liu *et al* [Liu05] ont rapporté que pour de fortes concentrations d'azote, ils n'observaient plus la formation de la phase hexagonale stable, même après recuit à 500°C. Ils ont cependant montré que le paramètre de maille augmentait avec la concentration d'azote. Dans notre cas, le phénomène observé est la suppression de la phase rhomboédrique au profit de la phase cubique, accompagnée d'une diminution du paramètre de maille. Nous supposons que c'est l'effet combiné de l'azote en sites interstitiels et des lacunes de germanium qui ont pour conséquence une distorsion de la maille cristalline et favorise ainsi le réarrangement géométrique de la maille en une structure cubique.



**Fig. 4.23 :** Schématisation de la cristallisation d'une structure GeTe amorphe fortement dopée en azote en une structure GeTe cubique après recuit à 400°C.

Finalement, l'incorporation d'azote dans GeTe ne modifie pas fondamentalement le matériau. L'effet le plus visible est la formation d'une phase supplémentaire de type GeN amorphe qui se trouve vraisemblablement en joints de grains après cristallisation de GeTe. C'est la présence de cette phase qui explique en grande partie les modifications des propriétés de changement de phase observées en début de chapitre. En effet, l'augmentation de l'énergie d'activation provient de l'énergie supplémentaire à fournir par le système pour expulser cette phase GeN. En outre, la formation de GeN a un rôle de frein à la croissance des grains cristallins après nucléation, ce qui se traduit par une augmentation de la température de cristallisation. L'amélioration des performances à changement de phase même à fort dopage s'explique à l'aide des mêmes considérations que précédemment. Une autre conséquence est une diminution de la vitesse de cristallisation observée indirectement sur les caractéristiques R-V des matériaux N-GeTe intégrés où les cellules requièrent des temps d'écriture plus importants pour atteindre le contraste électrique maximal.

Cependant, une trop forte concentration en azote, typiquement supérieure à 4% affectera la structure cristalline de GeTe principalement en augmentant l'effet lacunaire en germanium. Il faut préciser que ces résultats sont issus de la cristallisation des matériaux venant d'être déposés, autrement dit du premier cycle de fonctionnement en raisonnant en termes de cellules intégrées. Or, si le matériau est lacunaire en germanium, donc excédentaire en tellure, il est probable qu'aux cycles de fonctionnement suivants, il se recristallise avec ségrégation de l'élément excédentaire, d'après ce qui a été dit au paragraphe 2.2. On peut alors supposer qu'au bout d'un certain nombre de cycles, il y ait une diminution du volume programmable entouré d'une phase riche en tellure, élément connu pour avoir une forte affinité avec les éléments métalliques comme le titane [Cabral07] couramment utilisés dans les dispositifs en microélectronique, d'où une endurance de la cellule plus faible.

Cette différence de comportement en fonction du dopage en azote n'est rendue possible, selon ce modèle, que par la présence d'un excédent de germanium lors de l'élaboration par PVD. On peut alors se demander ce qui se passerait en utilisant un matériau GeTe stœchiométrique ou un matériau présentant un excédent de germanium plus important comme ceux réalisés par co-pulvérisation au chapitre 3. En suivant le modèle proposé, l'ajout même de très faibles quantités d'azote dans le matériau stœchiométrique entraînerait un effet lacunaire en germanium alors qu'il apparaîtrait à des dopages plus élevés dans le second cas.

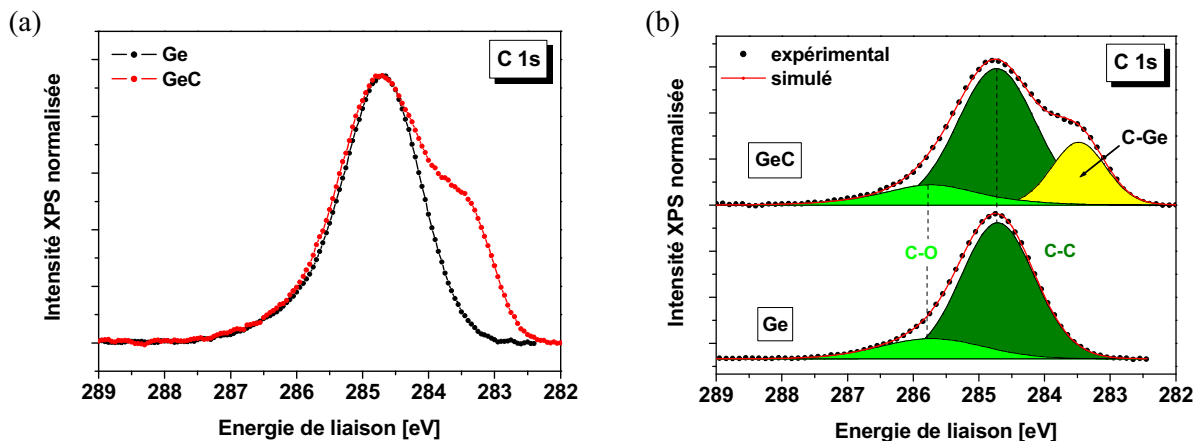
## 4.3- Formation d'un alliage GeTeC

### 4.3.1- Modification de l'environnement chimique de GeTe

#### 4.3.1.1- Analyse XPS des éléments simples

De la même façon que pour le dopage azote, nous commençons par étudier l'influence du carbone sur l'environnement de liaisons du germanium et du tellure pris séparément. Pour cela, du germanium et du tellure ainsi que leur carbure ont été déposés par pulvérisation ou par co-pulvérisation dans le cas des carbures sur substrat silicium puis analysés par XPS.

Intéressons-nous tout d'abord à la région C 1s du carbone pour les échantillons de germanium. La **Fig. 4.24(a)** montre les spectres XPS du carbone d'un échantillon de germanium seul et d'un échantillon de carbure de germanium. La différence la plus marquée est la présence d'un nouveau pic vers 283,5 eV dans le cas du carbure. La simulation des spectres, présentée en **Fig. 4.24(b)** révèle la présence de deux pics à 285,7 eV et à 284,7 eV sur les deux spectres. Ces deux pics sont attribués respectivement aux liaisons C-O et C-C présentes dans la couche de pollution surfacique. Dans le cas du carbure de germanium, le troisième pic apparaît à 283,5 eV et est attribué aux liaisons C-Ge

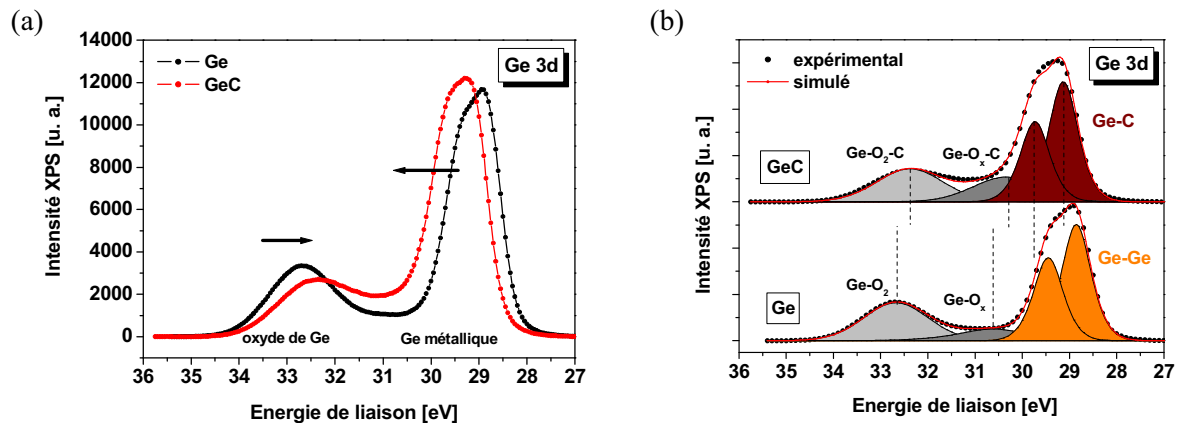


**Fig. 4.24 :** (a) Spectres XPS de la région C 1s obtenus à partir d'un échantillon de Ge et d'un échantillon de carbure de Ge. (b) Simulation des spectres XPS correspondants.

Concernant les régions du germanium, nous nous sommes ici limités à l'analyse des pics Ge 3d (puis Te 4d dans le cas du tellure) qui sont les régions les plus représentatives du matériau en volume, (cf paragraphe 4.2.1). Les spectres XPS du germanium et du carbure de germanium sont présentés en **Fig. 4.25(a)**. Pour le germanium seul, le pic vers 33 eV correspond à l'oxyde de germanium, alors que le pic vers 29 eV est dû au germanium métallique. En ajoutant du carbone, on constate que le pic d'oxyde est décalé vers les basses énergies, alors que le pic de germanium est lui décalé vers les hautes énergies. La simulation des spectres a été réalisée en utilisant trois contributions principales (**Fig. 4.25(b)**). La première est constituée des deux pics du doublet Ge 3d<sub>5/2</sub> et Ge 3d<sub>3/2</sub> respectivement à 28,8 eV et 29,4 eV pour le germanium. Les deuxième et troisième contributions à 30,7 eV et 32,7 eV pour le germanium correspondent respectivement au sous-oxyde type GeO<sub>x</sub> et à l'oxyde stable type GeO<sub>2</sub>. Dans le cas du carbure de germanium, les mêmes contributions ont été utilisées. Les largeurs à mi-hauteur des pics du doublet Ge 3d ont été fixées entraînant un décalage en énergie de +0,24 eV qui est donc significatif des liaisons Ge-C. Ce décalage vers les hautes énergies s'explique par la différence d'électronégativité entre le germanium (2,01 sur l'échelle de Pauling) et le carbone (2,55 sur l'échelle de Pauling). En ce qui concerne les pics correspondant aux oxydes, les contributions associées

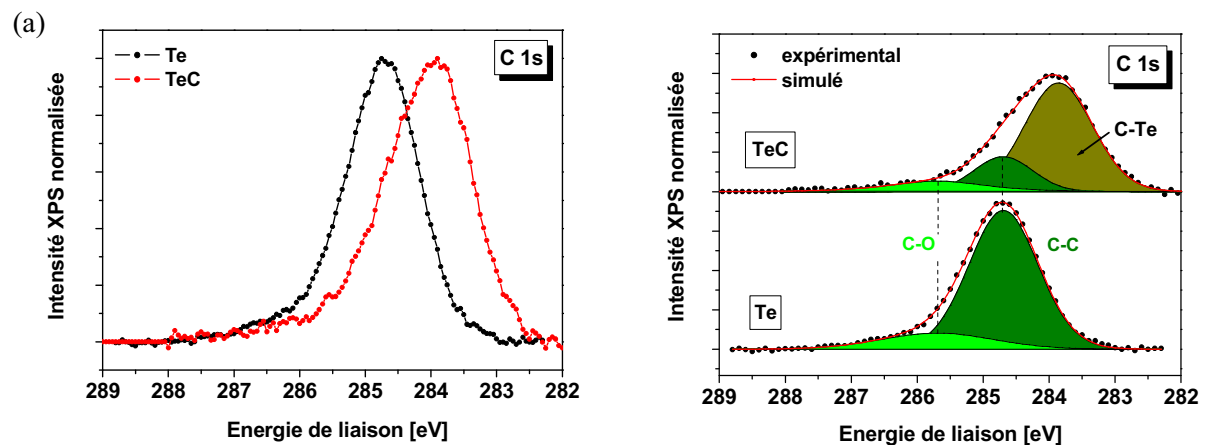
présentent un décalage en énergie de  $-0,3$  eV entre le germanium et le carbure. Ce décalage s'explique par des effets de second voisin avec le carbone. La différence d'électronégativité entre le germanium (2,01) et l'oxygène (3,44) induit un certain décalage vers les hautes énergies entre un composé type Ge-Ge-Ge et un composé type Ge-O-O. Cependant, si l'on substitue un oxygène par un carbone (Ge-O-O devient Ge-C-O), la différence d'électronégativité entre le germanium et le reste du composé sera plus faible, donc le décalage vers les hautes énergies moins important.

Contrairement à l'effet de la nitruration du germanium où la composante GeN était indépendante du germanium métallique et de son oxyde, il apparaît que l'ajout du carbone entraîne une carburation complète du germanium, aussi bien de la partie métallique que de la partie oxyde.



**Fig. 4.25 :** (a) Spectres XPS de la région Ge 3d obtenus à partir d'un échantillon de Ge et d'un échantillon de carbure de Ge. (b) Simulation des spectres XPS correspondants.

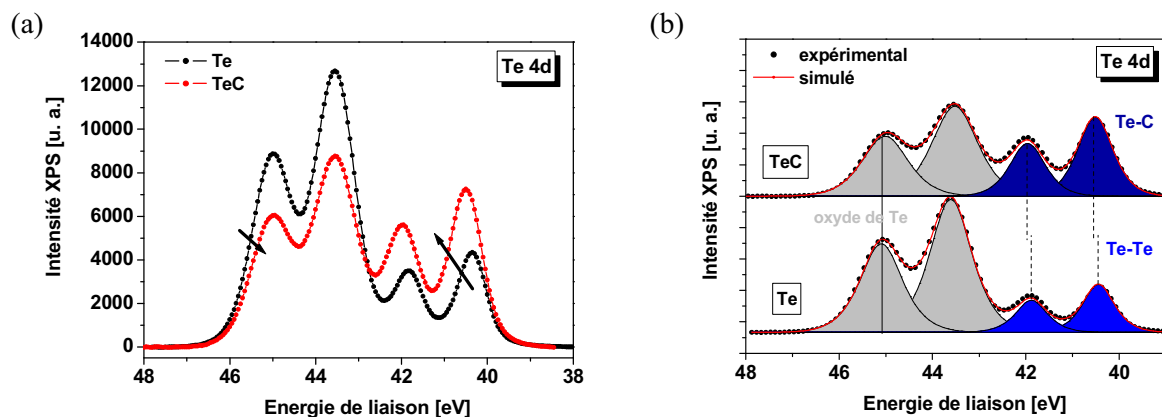
Les spectres de la région C 1s obtenus à partir des échantillons de tellure et de carbure de tellure sont présentés en **Fig. 4.26(a)**. On y voit que dans le cas du carbure, le pic semble être plus asymétrique et présente un décalage vers les basses énergies. La simulation des spectres (**Fig. 4.26(b)**) montre les deux pics caractéristiques des liaisons C-O et C-C de la couche de pollution surfacique respectivement à 285,7 eV et 284,7 eV. Dans le cas du carbure, une troisième contribution a été rajoutée à 283,9 eV et est attribuée aux liaisons C-Te. On peut remarquer que les positions des pics correspondant aux liaisons C-Te (283,9 eV) et C-Ge (283,5 eV) sont très semblables.



**Fig. 4.26 :** (a) Spectres XPS de la région C 1s obtenus à partir d'un échantillon de Te et d'un échantillon de carbure de Te. (b) Simulation des spectres XPS correspondants.

L'évolution du spectre XPS de la région Te 4d avec l'ajout de carbone est présentée en **Fig. 4.27(a)**. Les spectres présentent quatre pics correspondant au doublet Te  $4d_{5/2}$  et Te  $4d_{3/2}$  du tellure en configuration métallique entre 40 et 42 eV et au doublet Te  $4d_{5/2}$  et Te  $4d_{3/2}$  du tellure oxydé entre 43 eV et 45 eV. L'ajout du carbone induit une augmentation de l'intensité et un décalage vers les hautes énergies du doublet Te métallique accompagné d'une diminution et d'un léger décalage vers les basses énergies du doublet Te oxydé. La simulation des spectres (**Fig. 4.27(b)**) fait ressortir les deux doublets précédemment mentionnés. Elle confirme le décalage vers les hautes énergies du doublet correspondant au tellure métallique et vers les basses énergies du doublet correspondant au tellure oxydé. Comme dans le cas du carbure de germanium, le premier décalage s'explique par un environnement de liaisons Te-C, alors que le second est la conséquence d'un effet de second voisin dû à des composés type Te-C-O. A noter que la largeur à mi-hauteur des pics du doublet entre 40 eV et 42 eV a été fixée d'un matériau à l'autre.

Tout comme dans le cas du germanium, le carbone a un effet direct sur le tellure pour former un carbure de tellure. Pour rappel, l'effet de la nitruration du tellure n'est pratiquement pas visible sur l'environnement de liaisons chimiques du tellure.



**Fig. 4.27 :** (a) Spectres XPS de la région Te 4d obtenus à partir d'un échantillon de Te et d'un échantillon de carbure de Te. (b) Simulation des spectres XPS correspondants.

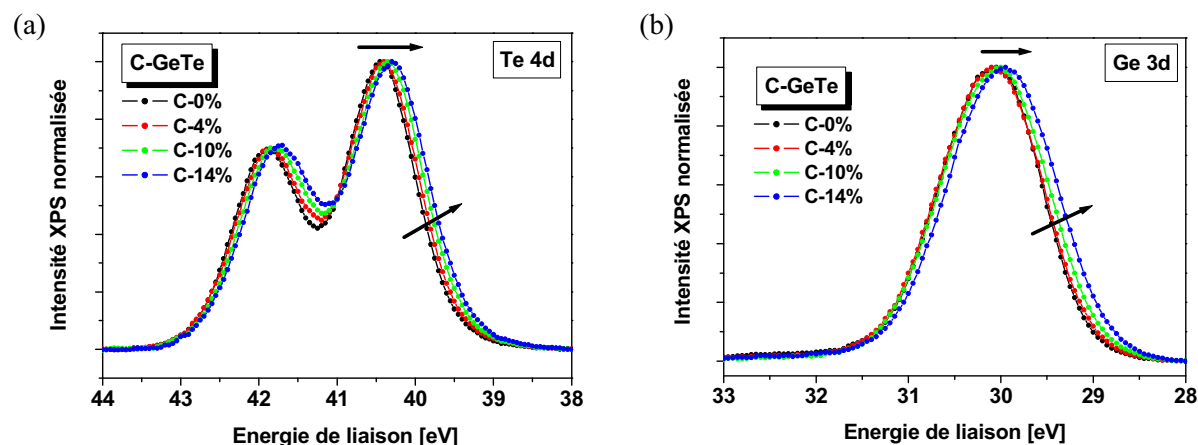
#### 4.3.1.2- Analyse XPS de GeTe dopé C en phase amorphe

Les matériaux GeTe dopés carbone (état amorphe) ont ensuite été analysés par XPS juste après élaboration afin de limiter les phénomènes d'oxydation. Les spectres des régions Te 4d et Ge 3d sont respectivement présentés en **Fig. 4.28(a)** et **4.28 (b)**. Concernant le région Te 4d, on constate que les spectres XPS sont décalés vers les basses énergies avec l'ajout de carbone, ce qui est contraire à ce qui a été observé dans le cas de l'élément simple. En outre, le doublet est de moins en moins marqué avec l'augmentation du taux de carbone, ce qui montre un environnement de liaisons plus varié. Les spectres de la région Ge 3d sont eux aussi décalés vers les basses énergies en augmentant la concentration de carbone, ce qui est contraire à ce qui a été observé dans le cas de l'élément simple. On constate de plus un élargissement du pic Ge 3d vers les basses énergies.

Une analyse détaillée des spectres de la région Te 4d est présentée en **Fig. 4.29(a)**. Deux doublets ont été nécessaires afin d'ajuster au mieux les spectres de GeTe dopés carbone : le premier situé à plus haute énergie et dont l'intensité, plus importante, est attribué aux liaisons Te-Ge, alors que le second, est attribué aux liaisons Te-C-Ge. La simulation a été réalisée en fixant les largeurs à mi-hauteur ainsi que la position du doublet Te-Ge d'un matériau à l'autre par rapport aux valeurs obtenues dans le cas de GeTe non dopé. Le décalage vers les basses énergies du doublet correspondant aux liaisons carbonées provient aussi d'un effet de second voisin. Alors que dans le cas du carbure de tellure, la position du pic attribué au composé Te-C-C est à 40,5 eV, si l'on substitue un carbone pour un

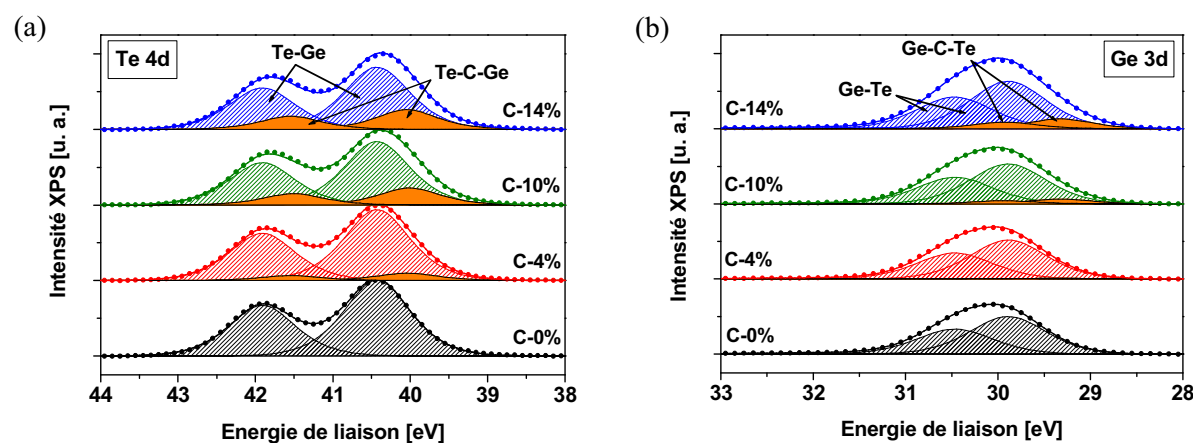


germanium, la position du pic du nouveau composé Te-C-Ge sera à une énergie plus faible, ce qui est cohérent avec l'énergie de 40 eV mesurée quel que soit le dopage carbone.



**Fig. 4.28** : Spectres XPS (a) de la région Te 4d et (b) de la région Ge 3d obtenus à partir d'échantillons GeTe amorphes avec différentes concentrations de carbone en état amorphe.

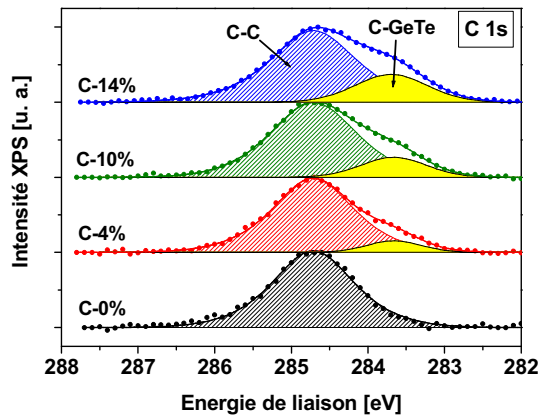
Les simulations des spectres de la région Ge 3d présentées en **Fig. 4.29(b)** ont nécessité l'utilisation de deux doublets pour GeTe dopé carbone. Le premier situé à plus haute énergie et dont l'intensité, plus importante, est attribué aux liaisons Ge-Te, alors que le second est attribué aux liaisons Ge-C-Te. De la même façon que pour la région Te 4d, les largeurs à mi-hauteur ainsi que la position du doublet Ge-Te ont été fixées. Pour décrire le décalage et l'élargissement des spectres vers les basses énergies, un nouveau doublet a été rajouté vers 29,2 eV et attribué aux liaisons Ge-C-Te. Le décalage en énergie est un effet de second voisin.



**Fig. 4.29** : Simulations des spectres XPS (a) de la région Te 4d et (b) de la région Ge 3d obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différentes concentrations de carbone en état amorphe.

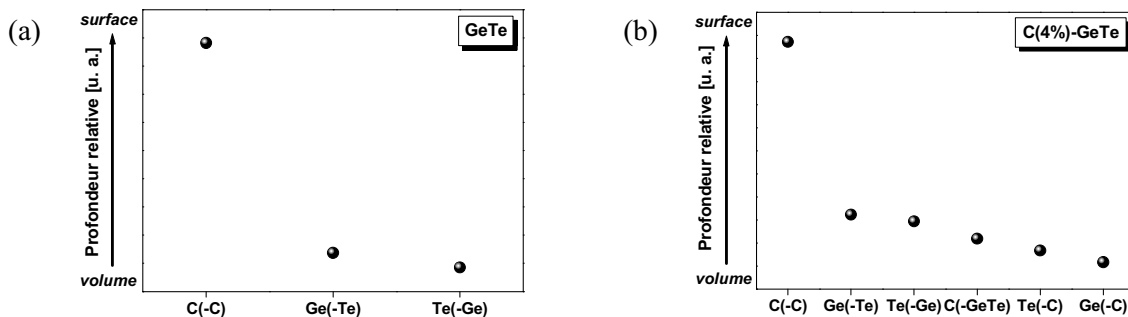
Afin de confirmer la présence de ces doublets attribués aux liaisons avec le carbone, la région C 1s a été analysée en fonction des concentrations en carbone. La simulation des spectres est présentée en **Fig. 4.30**. Quel que soit le dopage, les spectres présentent une contribution principale à 284,7 eV correspondant à la couche de pollution surfacique, la contribution relative aux liaisons C-O vers 286 eV n'a pas été représentée en raison de sa trop faible intensité. Lorsqu'on ajoute du carbone dans le matériau, une nouvelle contribution apparaît à 283,5 eV, dont l'intensité augmente avec la proportion de carbone. L'étude XPS des éléments simples a montré que le pic relatif aux liaisons C-Ge et C-Te se

trouvait à la même énergie et nous venons de voir que dans GeTe dopé carbone, une partie de chacun des éléments était lié au carbone. Ce pic à 283,5 eV est donc attribué aux liaisons du carbone avec le germanium et le tellure.



**Fig. 4.30 :** Simulations des spectres XPS de la région C 1s obtenus à partir d'échantillons GeTe en état amorphe avec différentes concentrations de carbone.

Une expérience PARXPS en résolution angulaire a été réalisée afin de confirmer que le pic de la région C 1s à 283,5 eV est bien attribué aux liaisons C-GeTe et doit donc être caractéristique du matériau en volume. L'acquisition des spectres des régions C 1s, Ge 3d et Te 4d a été effectuée sur huit angles de collection entre la surface de l'échantillon et sa normale. Les spectres ont ensuite été simulés en utilisant les mêmes contributions que celles précédemment détaillées et ajustés pour chacun des angles. La profondeur relative de chaque type de liaison caractérisé par un pic XPS est alors donnée par le rapport d'intensité d'un même pic entre le spectre enregistré à angle rasant et le spectre enregistré à un angle proche de la normale à la surface de l'échantillon. Plus ce rapport sera grand, plus le pic correspondant sera représentatif du matériau en surface de l'échantillon, et inversement. Les résultats pour GeTe non dopé et pour GeTe dopé à 4% de carbone sont présentés respectivement en **Fig. 4.31(a)** et en **Fig. 4.31(b)**. On note que le point correspondant aux liaisons C-C (pic positionné à 284,7 eV sur la **Fig. 4.27** et correspondant à la pollution surfacique) présente un écart important avec les autres points relatifs aux liaisons Ge-Te et C-GeTe. Cette différence est significative d'un environnement de liaisons plus présent en surface du matériau, alors que toutes les autres liaisons sont comparativement caractéristiques du matériau en volume. On trouve ainsi les liaisons C-GeTe (pic positionné à 283,5 eV sur la région C 1s) mais aussi les liaisons Ge-C et Te-C (doublets positionnés à 29,2 eV et 29,7 eV et à 40 eV et 41,5 eV respectivement sur les régions Ge 3d et Te 4d).

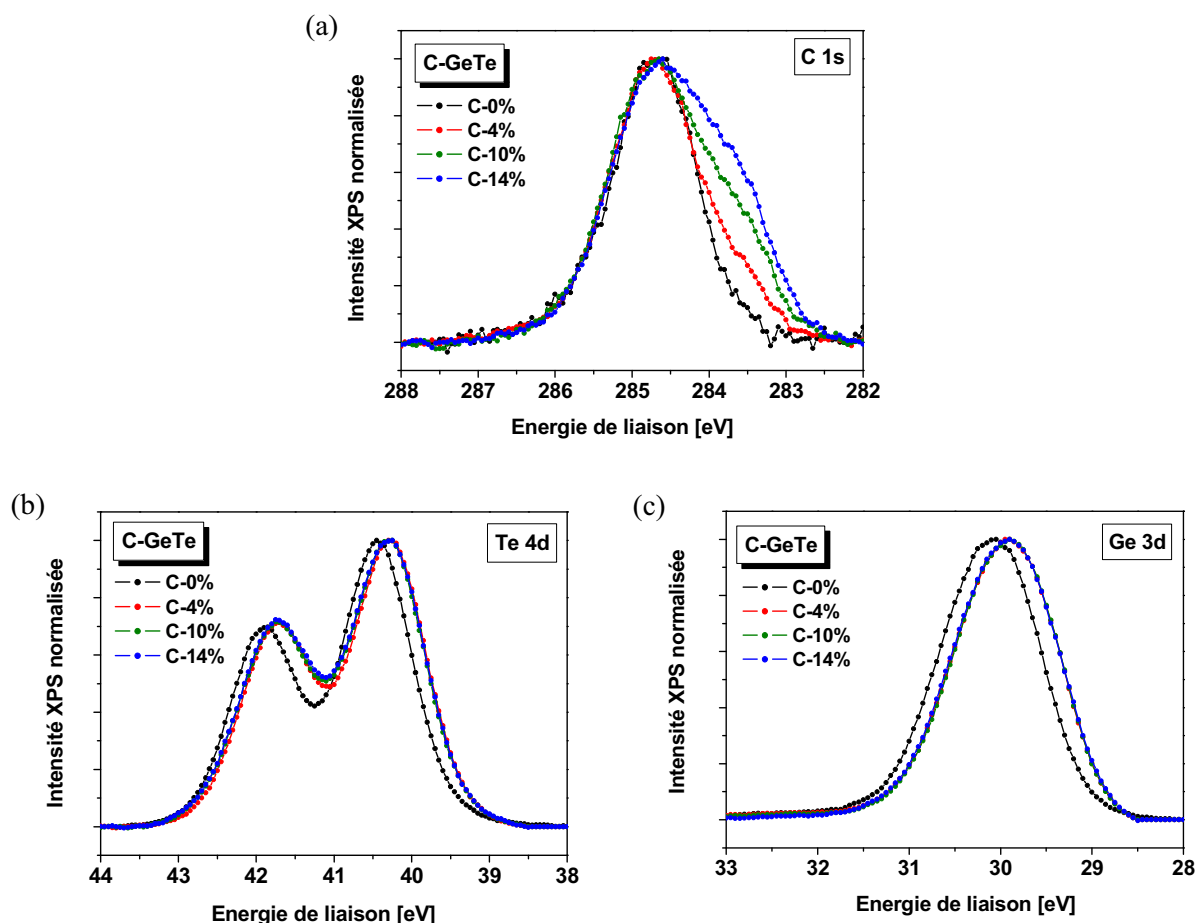


**Fig. 4.31 :** Profils relatifs en profondeur des liaisons chimiques correspondant aux pics issus de la simulation des données XPS angulaires pour (a) GeTe non dopé et (b) C(4%)-GeTe. Un écart relatif important entre deux points signifie que l'on change de « niveau ». Ainsi, les points en haut correspondent à des liaisons en extrême surface alors que les points en bas correspondent à des liaisons caractéristiques du matériau en volume.

Cette expérience montre donc bien la formation d'un alliage GeTeC en plus du composé binaire GeTe amorphe, dont la proportion relative augmente avec le taux de carbone.

#### 4.3.1.3- Analyse XPS de GeTe dopé C en phase cristalline

La même étude XPS a ensuite été réalisée à partir d'échantillons GeTe dopés carbone recuits sous atmosphère d'argon pendant 15 minutes à 400°C. Les matériaux sont donc sous forme cristalline puisque les températures de cristallisation restent inférieures à 400°C quel que soit le dopage (cf paragraphe 4.1.2). La **Fig. 4.32** présente les spectres XPS normalisés des régions C 1s, Te 4d et Ge 3d en fonction de la concentration en carbone. Tout d'abord, on peut voir que le spectre du carbone évolue de la même manière avec la teneur en dopant que pour les échantillons amorphes, à savoir un pic principal à 284,7 eV dû aux liaisons C-C de la couche de pollution surfacique et un pic à 283,5 eV provenant des liaisons C-GeTe et dont l'intensité augmente en fonction du dopage. Cependant, si l'on regarde les régions relatives au tellure et au germanium, on s'aperçoit que les spectres sont élargis et décalés vers les basses énergies de la même façon quelle que soit la concentration en carbone. Ce comportement est tout à fait différent de ce que l'on a observé dans le cas des matériaux amorphes et signifie qu'une fois cristallisé, le matériau GeTe dopé carbone présente le même environnement de liaisons chimiques quel que soit le dopage.



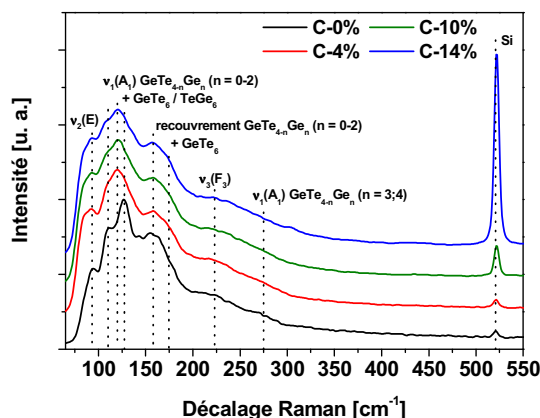
**Fig. 4.32 :** Spectres XPS (a) de la région C 1s, (b) de la région Te 4d et (c) de la région Ge 3d obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différentes concentrations de carbone après recuit à 400°C.

#### 4.3.1.4- Bilan

Cette étude XPS sur l'effet du carbone incorporé dans le matériau GeTe montre que, contrairement au dopage azote qui entraîne essentiellement la formation d'un nitrure de germanium, le carbone peut se trouver lié aussi bien avec le germanium qu'avec le tellure lorsque le matériau est à l'état amorphe. Il en résulte deux environnements de liaisons distincts, l'un composé de liaisons Ge-Te, l'autre composé de liaisons Ge-C et Te-C dont les proportions augmentent avec la concentration en carbone. L'autre différence notable par rapport au dopage azote est la modification importante des spectres XPS après cristallisation des matériaux. En effet, on retrouve les deux environnements de liaisons, mais les proportions semblent être les mêmes quel que soit le dopage en carbone (pas d'évolution graduelle du décalage en énergie sur les régions Te 4d et Ge 3d). Autrement dit, en faisant l'hypothèse de deux composés physiquement distincts GeTe et GeTeC, ils présenteraient la même composition quelle que soit la concentration en carbone. L'augmentation de l'intensité du pic correspondant aux liaisons du carbone avec Ge et Te sur la région C 1s signifie alors une quantité plus importante de ce carbure de GeTe avec l'augmentation de la teneur en carbone.

### 4.3.2- Caractérisation de la structure amorphe à l'ordre local

La structure amorphe des matériaux GeTe dopés carbone a été sondée par spectroscopie Raman. Les spectres Raman sont montrés en **Fig. 4.33** en fonction de la concentration en carbone. D'après ce qui a été dit dans le paragraphe 4.2.2 concernant le détail de la signature Raman de GeTe, les différents pics entre  $70 \text{ cm}^{-1}$  et  $350 \text{ cm}^{-1}$  ont été référencés selon les modes vibrationnels de GeTe. L'ajout du carbone semble entraîner pour seules modifications une différence d'intensité des pics du système B entre  $110 \text{ cm}^{-1}$  et  $130 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à un mélange de structures tétraédriques locales  $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$  riches en Te et de structures octaédriques. Cette différence est nettement visible selon que le matériau soit dopé ou pas et peut s'expliquer localement par la substitution d'un des deux éléments par du carbone. Pour le reste de la signature GeTe, on ne note que très peu d'évolutions entre les spectres. La différence la plus remarquable concerne le pic relatif au silicium du substrat vers  $520 \text{ cm}^{-1}$  qui montre une très forte augmentation de son intensité avec l'ajout de carbone. Plus le matériau est dopé en carbone, plus sa phase amorphe est optiquement transparente. On peut donc introduire une notion de degré de désordre de la matière qui augmente avec la proportion de carbone : le matériau présente un état plus désordonné.

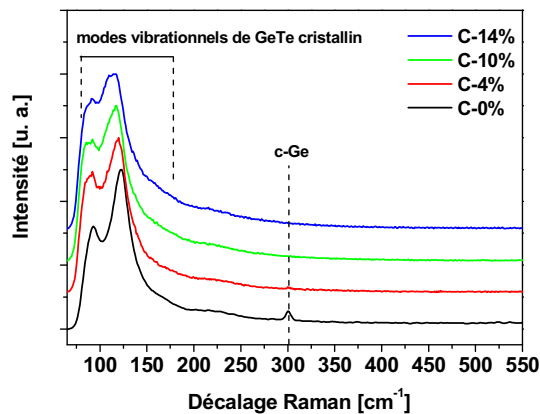


**Fig. 4.33** : Spectres Raman obtenus à partir d'échantillons GeTe à l'état amorphe avec différents dopage en carbone déposés sur silicium ( $\lambda_{\text{laser}} = 632,817 \text{ nm}$ ).

### 4.3.3- Etude structurale de la phase cristalline

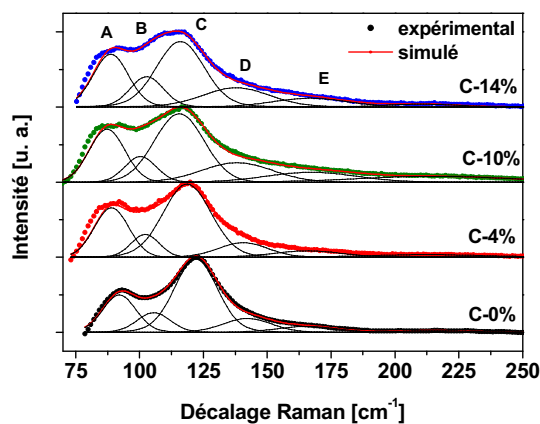
#### 4.3.3.1- Evolution de la structure cristalline à l'ordre local

Les spectres Raman des matériaux GeTe dopés carbone recuits à 400°C sont présentés en **Fig. 4.34**. L'absence du pic relatif au silicium du substrat à 520 cm<sup>-1</sup> indique que les matériaux sont bien dans un état cristallin. En outre, on constate que le pic attribué au germanium excédentaire cristallisé à 300 cm<sup>-1</sup> n'est plus visible dès lors que l'on incorpore du carbone dans le matériau, au même titre que dans le cas du dopage azote. Concernant les modes vibrationnels de GeTe à proprement dit entre 80 cm<sup>-1</sup> et 250 cm<sup>-1</sup>, peu de différences sont à relever par rapport au matériau non dopé. On note tout de même un décalage de la bande principale à 130 cm<sup>-1</sup> vers les faibles fréquences ainsi qu'une définition moins bonne entre les deux bandes à 90 cm<sup>-1</sup> et 130 cm<sup>-1</sup>.



**Fig. 4.34** : Spectres Raman obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différents dopage en carbone déposés sur silicium après recuit ( $\lambda_{\text{laser}} = 632,817 \text{ nm}$ ).

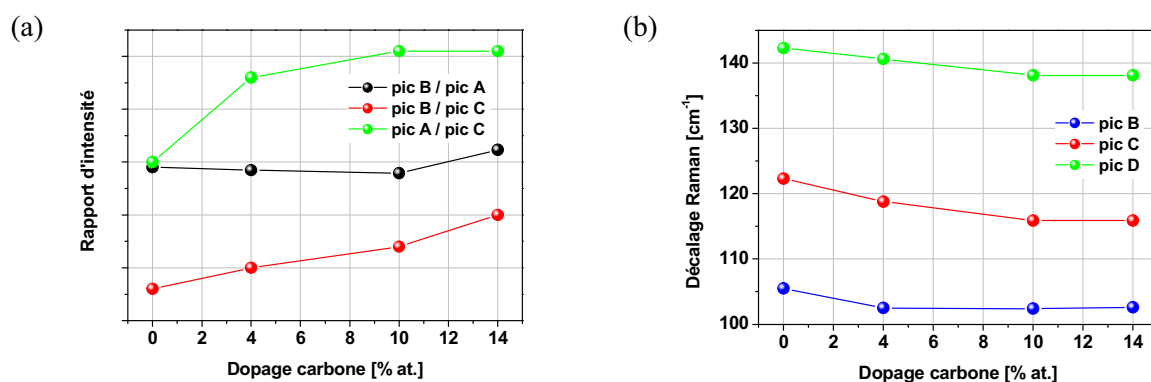
Pour rendre compte d'une modification de la structure cristalline à l'ordre local, les spectres Raman ont été simulés à l'aide de cinq contributions gaussiennes référencées de A à E par ordre croissant de fréquences à partir du matériau GeTe non dopé (**Fig. 4.35**). L'attribution de ces pics est faite suivant la même nomenclature qu'au paragraphe 4.2.3.



**Fig. 4.35** : Simulations des spectres Raman obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différents dopages en carbone après recuit. L'ajustement est significatif pour les fréquences supérieures à la fréquence de coupure du spectromètre (90 cm<sup>-1</sup>).

L'augmentation de la concentration de carbone induit essentiellement deux phénomènes :

- la diminution relative de l'intensité du pic C. En effet, si l'on trace l'évolution des rapports d'intensité entre les trois pics A, B et C (**Fig. 4.36(a)**), on constate que le rapport B/A reste à peu près constant quel que soit le dopage, alors que les rapports B/C et A/C augmentent en fonction de la teneur en carbone, d'où une diminution globale des composés octaédriques riches en germanium. Cependant, cette modification reste très faible en comparaison de ce qui a pu être observé dans le cas du dopage azote.
- le décalage de l'ensemble des modes vibrationnels vers les basses fréquences dès lors que l'on introduit du carbone dans le matériau (**Fig. 4.36(b)**). La structure cristalline locale est donc soumise à des effets de contraintes en tension. On note un effet de saturation pour des concentrations supérieures à 4% de carbone.



**Fig. 4.36** : Résultats de simulation des spectres Raman (échantillons cristallisés) : (a) variations des rapports d'intensité entre les pics A, B et C en fonction de la concentration en carbone. (b) Décalages en fréquence des pics B, C et D en fonction de la concentration en carbone.

En résumé, contrairement au dopage azote, la structure cristalline de GeTe n'est que peu perturbée par l'ajout du carbone. On observe un décalage des spectres vers les basses fréquences, signe possible d'effets de contraintes en tension sur la structure locale et donc de l'existence de carbone en sites interstitiels (la même conclusion a été tirée dans le cas du dopage azote). Enfin, si l'on admet l'existence d'un autre composé de type carbure de GeTe, celui-ci reste dans son état amorphe.

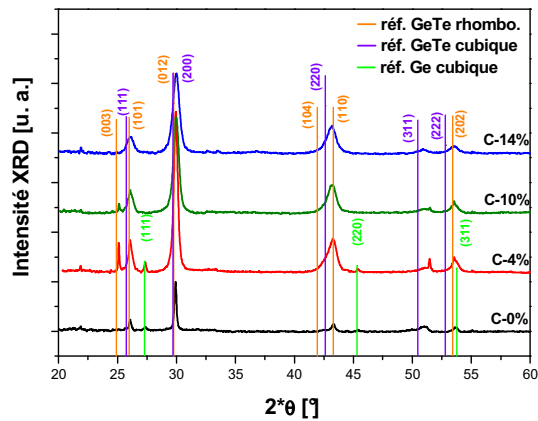
#### 4.3.3.2- Identification de la phase cristalline

D'après ce qui précède, la structure cristalline de GeTe est très semblable quelle que soit la concentration en carbone. Pour s'en convaincre, nous avons analysé les spectres de diffraction des quatre compositions étudiées après recuit à 400°C. Les réflexions théoriques de GeTe en phase rhomboédrique ( $\alpha$ -GeTe) [Goldack66] et en phase cubique ( $\beta$ -GeTe) [Lin01] ainsi que de Ge en phase cubique [Qadri83] sont montrées sur la **Fig. 4.37** comme références.

Pour 4% de carbone dans le matériau, le spectre de diffraction montre les pics de Bragg caractéristiques de la phase rhomboédrique  $\alpha$ -GeTe avec notamment une asymétrie prononcée du pic vers 43°, signe de la présence des deux contributions {104} et {110} typiques de la structure rhomboédrique de GeTe. En outre, l'existence de cette phase est confirmée par la présence de deux pics entre 25° et 26°. L'intensité importante du pic {003} à 25° par rapport au spectre relatif à GeTe non dopé est probablement due à un effet de texturation. Cependant, la présence des pics vers 51° et 58° suggère la coexistence de la phase cubique  $\beta$ -GeTe.

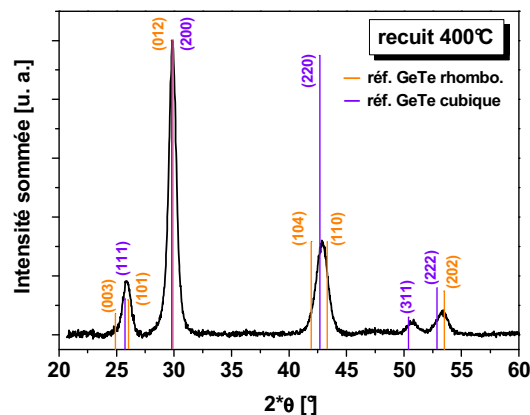
Pour de plus fortes concentrations de carbone (10% et 14%), la phase rhomboédrique laisse place à la phase cubique de GeTe. Cet effet est visible par le pic vers 43° qui devient de plus en plus symétrique

et par le pic  $\{003\}$  de la phase rhomboédrique à  $25^\circ$  qui disparaît complètement sur le spectre de C(14%)-GeTe.



**Fig. 4.37 :** Spectres XRD réalisés en configuration  $\theta/2\theta$  obtenus à partir d'échantillons GeTe avec différents dopages en carbone après recuit. Les réflexions théoriques de GeTe en phase rhomboédrique [Goldack66] et en phase cubique [Lin01] ainsi que de Ge en phase cubique [Qadri83] sont aussi montrées comme références.

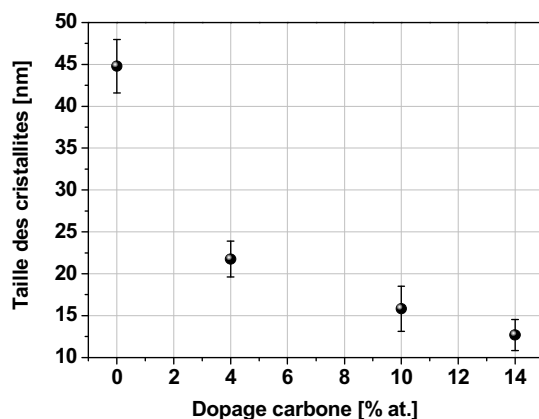
Pour clairement identifier la phase GeTe cubique, l'échantillon C(14%)-GeTe a été analysé par détecturation. Cette procédure de mesure révèle les différences relatives d'intensité des différents pics de diffraction en fonction de l'inclinaison  $\psi$  de l'échantillon et met en valeur l'orientation préférentielle des grains selon les plans cristallins. La somme de tous les spectres permet ainsi de moyenniser cet effet de texturation et de pouvoir comparer avec les diagrammes de poudre disponibles dans la littérature. La **Fig. 4.38** montre le résultat de détecturation obtenu à partir de C(14%)-GeTe. La structure identifiée est bien de type cubique avec la présence des simples pics  $\{111\}$  à  $26^\circ$  et  $\{220\}$  à  $43^\circ$  ce qui confirme le passage d'une configuration rhomboédrique dans le cas de GeTe non dopé vers une configuration cubique pour de fortes valeurs de dopage en carbone.



**Fig. 4.38 :** Résultat de détecturation : somme des spectres de diffraction réalisés à différentes inclinaisons  $\psi$  d'un échantillon GeTe dopé à 14% de carbone. Les réflexions théoriques de GeTe en phase rhomboédrique [Goldack66] et en phase cubique [Lin01] sont aussi montrées comme références.

#### 4.3.3.3- Calculs des tailles de cristallites

Les données expérimentales de diffraction nous ont ensuite permis de déterminer les tailles des cristallites grâce à la formule de Scherrer. Les calculs ont été réalisés à partir de la réflexion la plus intense à  $30^\circ$  correspondant aux plans  $\{012\}$  ou  $\{200\}$  selon la phase rhomboédrique ou cubique et qui présente l'avantage d'être quasiment à la même position, que l'on considère l'une ou l'autre des structures. La **Fig. 4.39** montre un très fort écart entre la taille des cristallites GeTe non dopé et celle des cristallites C(4%)-GeTe. Pour des concentrations de carbone plus importantes, on constate encore une diminution de la taille des grains cristallins, mais beaucoup moins importante. Autrement dit, l'incorporation de carbone dans GeTe induit une forte diminution des grains après cristallisation du matériau.



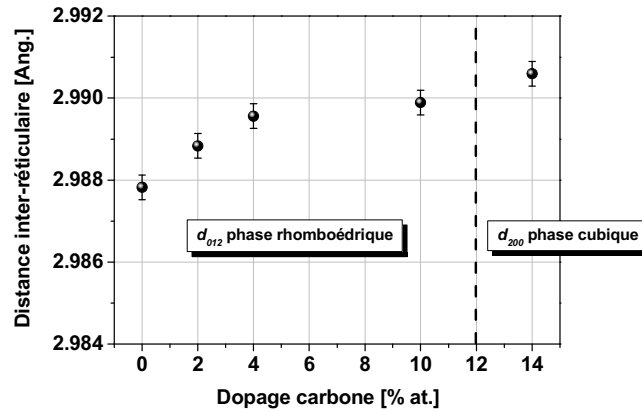
**Fig. 4.39 :** Evolution de la taille des grains cristallins en fonction de la concentration en carbone, déterminées à partir des spectres XRD (pic à  $30^\circ$ ) par la méthode de Scherrer.

#### 4.3.3.4- Modification des distances inter-réticulaires

Nous avons enfin déterminé les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  libres de contrainte pour chaque matériau recuit à  $400^\circ\text{C}$  selon la méthode exposée au paragraphe 2.5.2. Pour cela nous avons utilisé les variations de position du pic de diffraction vers  $30^\circ$ . Les distances inter-réticulaires sont présentées en **Fig. 4.40** en fonction de la concentration en carbone. Contrairement aux résultats obtenus avec l'incorporation d'azote dans GeTe (cf paragraphe 4.2.3.4), on constate ici que la distance inter-réticulaire ne fait qu'augmenter avec l'ajout de carbone : 4% de carbone entraîne une augmentation de  $d_{012}$  de  $0,00174 \text{ \AA}$  et 14% une augmentation de  $0,00277 \text{ \AA}$  (erreur calculée à  $0,00030 \text{ \AA}$ ). Cependant, si l'on relie l'évolution du paramètre de maille avec l'identification des phases cristallines réalisées précédemment, on peut noter une évolution en deux temps :

- Jusqu'à 10% de carbone, la phase GeTe rhomboédrique est toujours majoritaire. Or, la **Fig. 4.40** nous indique que  $d_{012}$  voit une nette augmentation entre GeTe non dopé et C(4%)-GeTe mais reste à peu près constant entre (C4%)-GeTe et (C10%)-GeTe. Etant donné que nous considérons une dimension de la maille cristalline libre de contrainte extérieure, cette augmentation peut être reliée à une distorsion de la maille induite par l'insertion de carbone en sites interstitiels. Cette hypothèse est appuyée par le décalage vers les basses fréquences des spectres Raman avec l'ajout de carbone. En outre, le fait que la distance inter-réticulaire est équivalente entre 4% et 10% de carbone semble indiquer que ce phénomène atteint rapidement une limite.
- Pour 14% de carbone, la phase GeTe cubique devient prépondérante. La nouvelle augmentation de la distance inter-réticulaire provient vraisemblablement du passage d'une structure rhomboédrique vers une structure cubique.



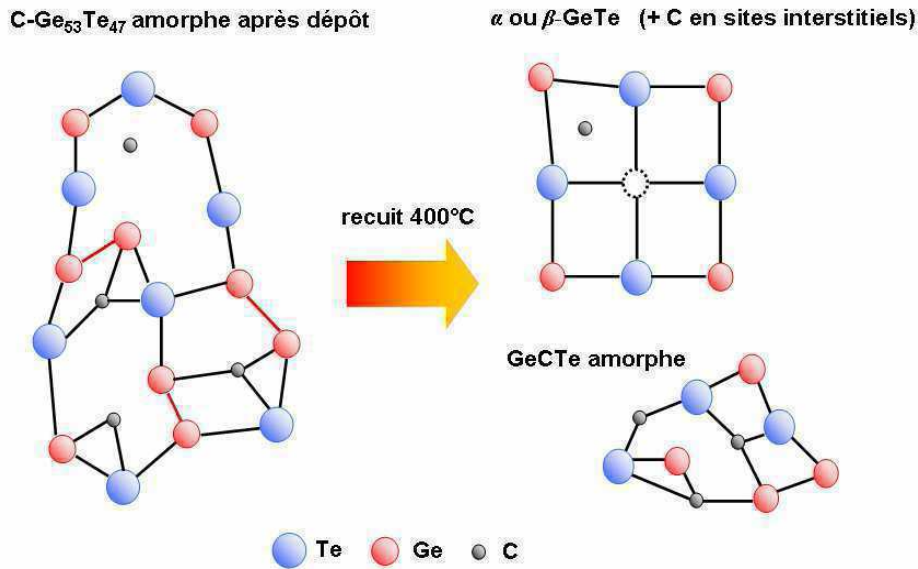


**Fig. 4.40** : Evolution des distances inter-réticulaires  $d_{012}$  et  $d_{200}$  libres de contraintes extérieures en fonction de la concentration en carbone.

#### 4.3.4- Localisation et rôle du carbone

Les caractérisations précédentes nous amènent à élaborer un scénario sur la cristallisation de GeTe dopé carbone (**Fig. 4.41**). Nous avons vu que le matériau GeTe non dopé pulvérisé à partir d'une cible  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  présentait un léger excédent de germanium dans son état amorphe et cristallisait en une structure rhomboédrique avec l'excédent de germanium lui-même cristallisé en une structure cubique expulsée aux joints de grains.

L'incorporation de carbone induit la formation de liaisons chimiques aussi bien avec le germanium qu'avec le tellure dans la phase amorphe, comme montré par XPS. On peut en outre émettre l'hypothèse que du carbone à l'état atomique soit piégé dans la structure amorphe bien que ceci n'ait pas été observé en raison de la présence d'une couche de pollution surfacique composée majoritairement de liaisons C-C. Le recuit à  $400^\circ\text{C}$  entraîne la cristallisation de GeTe en une phase rhomboédrique pour de faibles concentrations de dopant, inférieure à 10%, et en une phase cubique pour de plus fortes teneurs en carbone. La maille cristalline de GeTe se présente comme une succession d'atomes de germanium et de tellure avec une faible part de lacunes en germanium. Une partie du carbone piégé dans la structure amorphe se retrouve dans la structure cristalline en sites interstitiels ou à la place des lacunes de Ge induisant une distorsion de la maille d'où l'évolution des distances inter-réticulaires. En outre, les mesures XPS ont montré la présence d'un environnement de liaisons particulier de type Ge-C-Te. Etant donné que l'on conserve globalement la signature Raman de GeTe cristallin quelle que soit la concentration de carbone, on peut vraisemblablement supposer que la disparition du pic à  $300\text{ cm}^{-1}$  est signe que le composé carbure de GeTe, noté GeTeC se présente sous sa forme amorphe même après recuit à  $400^\circ\text{C}$ .



**Fig. 4.41 :** Schématisation de la cristallisation d'une structure GeTe amorphe dopée en carbone en une structure GeTe rhomboédrique ou cubique plus une phase carbure de GeTe amorphe après recuit à 400°C.

Ce carbure de GeTe est physiquement expulsé de la phase cristalline de GeTe au moment du recuit, ce qui a pour conséquence une réorganisation du matériau en grains de faibles dimensions riches en GeTe cristallin entouré d'une phase de carbure de GeTe ayant conservé son état amorphe. Ce phénomène s'accompagne ainsi d'une forte augmentation de l'énergie d'activation de cristallisation et de la température de cristallisation.

A notre connaissance, il n'existe que très peu d'informations dans la littérature concernant l'influence du carbone sur les matériaux à changement de phase utilisés dans cette étude. Cependant, un scénario proche de celui décrit précédemment se retrouve dans différents travaux portant sur le dopage SiO<sub>x</sub> de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. T.-Y. Lee *et al* [Lee06] et S. W. Ryu *et al* [Ryu08] mettent en évidence une séparation de deux domaines, l'un composé essentiellement de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> en phase métastable, l'autre de SiO<sub>x</sub> en phase amorphe après cristallisation de matériaux Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> dopés SiO<sub>x</sub> élaborés par co-pulvérisation à partir de cibles Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> et SiO<sub>x</sub>. En outre, il a été montré que ces matériaux intégrés en dispositifs PCRAM permettent une nette diminution du courant d'amorphisation nécessaire pour faire basculer la cellule vers l'état *RESET* [Lee09]. Cette observation s'explique très bien par deux effets. D'une part la résistance électrique plus importante due à la phase SiO<sub>x</sub> amorphe permet un chauffage par effet Joule plus efficace. D'autre part la nano-structuration du matériau à changement de phase cristallisé (arrangement en petits grains cristallins séparés par une phase SiO<sub>x</sub> amorphe) implique un volume de matériau à amorphiser plus faible, et donc une énergie à fournir moins importante.

Dans le même ordre d'idée, de très fortes réductions du courant d'amorphisation ont ainsi pu être mesurées sur des dispositifs PCRAM intégrant Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> dopé SiO<sub>x</sub> (65% de réduction), SiN<sub>x</sub> (50%) et carbone (40%) [Czubatyj06]. Dans le cas du matériau GeTe dopé carbone intégré en cellule PME1, nous avons bien observé une diminution de 30% du courant d'amorphisation [Beneventi10b], ce qui appuie le modèle exposé précédemment. En effet, la faible dimension de ces grains cristallins permet d'obtenir un courant d'amorphisation plus faible lorsque le matériau est intégré en dispositif PCRAM. Mais surtout, la forte résistance des composés de type carbure, donc du carbure de GeTe entraînerait un chauffage par effet Joule plus efficace. Cette dernière hypothèse demande toutefois à être vérifiée par des mesures de résistance thermique.

## 4.4- Conclusion sur le dopage azote et carbone de GeTe

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence du dopage azote et carbone dans le matériau GeTe. Dans un premier temps, l'évaluation des propriétés optiques et électriques a permis de mettre en valeur la nette amélioration des caractéristiques de changement de phase en incluant un de ces deux éléments, à savoir une très forte augmentation de la température de cristallisation et de l'énergie d'activation. L'estimation du temps de stabilité des différents matériaux a montré que N(10%)-GeTe pouvait potentiellement conserver sa phase amorphe pendant 10 ans à 145°C et jusqu'à 10 ans à 210°C pour C(4%)-GeTe, ce qui permettrait d'atteindre les spécifications des dispositifs fonctionnant à hautes températures demandant 10 ans de rétention de l'information à 150°C. Nous avons en outre pu vérifier que ces matériaux intégrés dans des dispositifs électriques tests permettaient d'obtenir un effet mémoire à changement de phase, malgré une diminution de la vitesse de cristallisation et du contraste électrique entre les deux états *SET* et *RESET*.

Afin de comprendre le rôle de l'azote lors de la cristallisation, une étude détaillée des matériaux GeTe dopés azote a été réalisée. Il s'avère que l'incorporation d'azote lors du dépôt de GeTe entraîne essentiellement la formation de liaisons chimiques avec le germanium. Cependant, la structure amorphe globale reste semblable à celle du matériau non dopé. Après recuit des matériaux, nous avons observé la cristallisation du matériau en une structure caractéristique de GeTe cristallin non dopé, ce qui nous a permis d'en déduire que le nitrure de germanium était expulsé de la phase cristalline pour se retrouver vraisemblablement aux joints de grains. Nous avons enfin vu que la concentration de dopant avait une influence considérable sur la structure cristalline. Un faible dopage en azote permet en effet de stabiliser l'excédent de germanium inhérent à notre dépôt par pulvérisation en formant un nitrure de germanium amorphe et chimiquement stable. Ce phénomène expliquerait l'augmentation de la température de cristallisation et de l'énergie d'activation. Cependant, une trop forte concentration d'azote entraîne une déplétion de germanium dans la phase cristalline, d'où, au final, un matériau actif excédentaire en tellure, ce qui peut se traduire, dans un dispositif mémoire, par une séparation de phase après un certain nombre de cycles, et donc par une diminution de l'endurance avec la teneur en azote.

Une étude équivalente a été menée avec les matériaux GeTe dopés carbone. Dans ce cas, nous avons observé que le carbone se liait tout aussi bien avec le germanium qu'avec le tellure lors du dépôt formant ainsi deux environnements de liaisons chimiques, l'un composé de liaisons Ge-Te et l'autre de liaisons Ge-C-Te. Après recuit, nous avons constaté que la structure cristalline était la même que celle du matériau non dopé quelle que soit la concentration en carbone. En comparant nos résultats à des études réalisées sur  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  dopé  $\text{SiO}_x$ , nous avons déterminé que la cristallisation du matériau engendrait l'expulsion du carbure de GeTe de la phase cristalline qui elle-même se réarrangeait en grains cristallins de petites dimensions entourés par le carbure en phase amorphe. Ce carbure présente la même stœchiométrie quel que soit le dopage et est la cause non seulement de l'augmentation de la température de cristallisation et de l'énergie d'activation, mais aussi d'une diminution du courant nécessaire à la ré-amorphisation du matériau lorsqu'il est intégré. Ce phénomène s'explique par la petite taille des grains cristallins et potentiellement par une résistance électrique élevée du carbure amorphe. Cependant, un dopage trop important implique que ce composé GeC<sub>2</sub>Te se trouve proportionnellement trop important par rapport à GeTe et rend la cristallisation plus difficile, d'où un temps de fonctionnement des cellules tests très important.

Pour finir il est important de souligner que par cette étude, nous avons pu comprendre les effets sur les propriétés de changement de phase de GeTe des éléments azote et carbone. Ces deux éléments (particulièrement le carbone) sont présents dans les molécules de précurseurs que nous utilisons pour le dépôt par PE-MOCVD et peuvent ainsi se retrouver dans le film déposé.

- [Andrikopoulos06] K. S. Andrikopoulos *et al*, *J. Phys : Cond. Matt.* **18**, 965 (2006)
- [Bastiani09] R. De Bastiani *et al*, *Phys. Rev. B*, **80**, 245205 (2009)
- [Beneventi10a] G. Betti Beneventi *et al*, *Proc. IMW* (2010), pp. 21-24.
- [Beneventi10b] G. Betti Beneventi *et al*, *Paper Accepted for Proc. ESSDERC* (2010)
- [Cabral07] C. Cabral *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 051908 (2007)
- [Czubatyj06] W. Czubatyj *et al*, *Proc. E/PCOS*, 143-152 (2006)
- [Edwards06] A. H. Edwards *et al*, *Phys. Rev. B* **73**, 045210 (2006)
- [Fantini10] A. Fantini *et al*, *Paper Accepted for Proc. IEDM* (2010)
- [Goldack66] J. Goldack *et al*, *J. Chem. Phys.* **44**, 3323 (1966)
- [Hu07] D. Z. Hu *et al*, *J. Appl. Phys.* **102**, 113507 (2007)
- [Jeong00] T. H. Jeong *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000), pp. 2775-2779.
- [Jung07] M.-C. Jung *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 083514 (2007)
- [Kim06] K. Kim *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243520 (2006)
- [Kolobov03] A. V. Kolobov *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3 (2003)
- [Lai05] Y. Lai *et al*, *J. Electron. Mater.* **34**, 2 (2005)
- [Lee06] T.-Y. Lee *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163503 (2006)
- [Lee09] T.-Y. Lee *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 243103 (2009)
- [Lin01] H.-C. Lin *et al*, *ICCD Grant-in-aid* (2001)
- [Liu05] B. Liu *et al*, *Thin Solid Films*, **478** (2005), pp. 49-55.
- [Luo04] M. Luo & M. Wuttig, *Advanced Materials*, **16**, 439 (2004)
- [Maeda04] K. Maeda *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3181 (2004)
- [Mazzarello10] R. Mazzarello *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 085503 (2010)
- [Moulder92] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (1992). ISBN 0-9627026-2-5.
- [Park08] I.-M. Park *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 3 (2008), pp. 1491-1495.
- [Philipp72] H. R. Philipp, *J. Non-Cryst. Solids*, **8-10**, 627 (1972)
- [Privitera04] S. Privitera *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 15 (2004)
- [Qadri83] S. B. Qadri *et al*, *J. Appl. Phys.* **54**, 3609 (1983)
- [Robertson07] J. Robertson *et al*, *Thin Solid Films*, **515** (2007), pp. 7538-7541.
- [Ryu08] S. W. Ryu *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 142110 (2008)
- [Scofield76] J. H. Scofield, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **8** (1976)
- [Shelby09] R. M. Shelby & S. Raoux, *J. Appl. Phys.* **105**, 104902 (2009)
- [Soukup96] L. Soukup *et al*, *Surf. Coat. Technol.* **78** (1996), pp. 280-283.
- [Sun08] Z. Sun *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 241908 (2008)
- [Taylor78] J. A. Taylor *et al*, *J. Electron. Spectroscop. Relat. Phenom.* **13**, 435 (1978)
- [Washington09] J. S. Washington *et al*, *MRS Symp. Proc.* (2009) 1160-H13-08
- [Welnic07] W. Welnic *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 236403 (2007)
- [Zallen83] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, J. Wiley & Sons Inc, New York (1983). ISBN 0-471-29941-3.



# Chapitre 5

## Elaboration par PE-MOCVD de couches minces amorphes ou cristallines de GeTe

---

<b>5.1- Développement du procédé de dépôt MOCVD .....</b>	<b>169</b>
5.1.1- Choix du matériau et des précurseurs .....	169
5.1.2- Elaboration des éléments simples .....	170
5.1.3- Elaboration du matériau binaire .....	173
5.1.4- Bilan sur le procédé d'élaboration de GeTe par MOCVD.....	178
<b>5.2- Mise en œuvre de l'assistance plasma .....</b>	<b>180</b>
5.2.1- Définition des conditions plasma.....	180
5.2.2- Elaboration du matériau binaire par PE-MOCVD.....	180
5.2.3- Elaboration en plasma d'hydrogène seul .....	186
5.2.4- Elaboration PE-MOCVD à basse température .....	189
5.2.5- Bilan sur le procédé PE-MOCVD.....	192
<b>5.3- Reproductibilité et nettoyage de la chambre.....</b>	<b>194</b>
5.3.1- Mise en évidence de l'instabilité du procédé.....	194
5.3.2- Développement du procédé de nettoyage plasma .....	195
5.3.3- Reconditionnement de la chambre .....	198
5.3.4- Bilan sur le nettoyage de la chambre par plasma.....	202
<b>5.4- Intégration du procédé dans la fabrication des PCRAM.....</b>	<b>203</b>
5.4.1- Influence de la nature du substrat .....	203
5.4.2- Etude de conformité .....	205
5.4.3- Bilan .....	208
<b>5.5- Conclusion .....</b>	<b>209</b>
5.5.1- Rôle du plasma d'hydrogène .....	209
5.5.2- Synthèse du chapitre .....	210



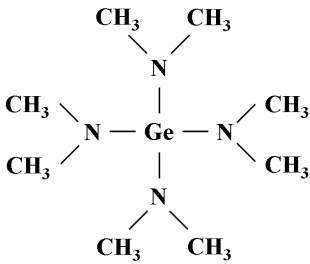
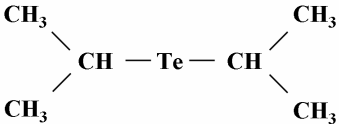
La réalisation de cellules mémoire PCRAM confinées nécessite le dépôt du matériau actif par voie chimique. Le dépôt chimique en phase vapeur requiert le contrôle des réactions de dissociation des précurseurs à la surface du substrat afin d'obtenir un matériau à la stœchiométrie souhaitée tout en limitant l'incorporation d'éléments contaminants. Dans ce chapitre, nous exposons le développement du procédé d'élaboration de matériau à changement de phase par MOCVD réalisé à l'aide du réacteur AltaCVD. Le matériau est déposé par MOCVD ou par MOCVD avec assistance plasma. Afin d'améliorer la reproductibilité des dépôts, un procédé de nettoyage plasma de la chambre de dépôt est mis en œuvre. Enfin, la qualité du film mince de matériau à changement de phase est évaluée en termes d'intégration en cellule PCRAM.

## 5.1- Développement du procédé de dépôt MOCVD

### 5.1.1- Choix du matériau et des précurseurs

Comme détaillé dans la section 2.2.6 du chapitre 2, le réacteur AltaCVD est configuré durant cette étude pour une utilisation simultanée de deux précurseurs permettant ainsi l'élaboration de matériaux binaires. Ceci est compatible avec le développement d'un film de composition  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  par MOCVD, matériau dont nous avons démontré l'intérêt pour les applications embarquées dans le chapitre 3.

Le choix des précurseurs doit répondre aux critères de la MOCVD à injection : les précurseurs doivent être liquides permettant un stockage dans les réservoirs à température ambiante. L'état liquide des précurseurs permet une utilisation sans dilution dans un solvant ce qui évite une contamination supplémentaire due à la décomposition du solvant. Actuellement, il n'existe que très peu de précurseurs commerciaux, la plupart sont encore en développement (cf paragraphe 1.4.2.3 du chapitre 1). Toutefois, M. Longo *et al* [Longo08] ont récemment élaboré le matériau GeTe par MOCVD à l'aide de précurseurs métallo-organiques germanium-diméthylamide et di-isopropyl-telluride présentant des températures d'évaporation supérieures à la température ambiante. Notre choix s'est porté sur ces produits commerciaux standards et non pyrophoriques. Une description des molécules est donnée en **Tab. 5.1**. Les éléments en présence potentiellement contaminants sont l'azote, le carbone et l'hydrogène. Mis à part le cas de l'hydrogène qui n'a pas été étudié, ces éléments peuvent potentiellement améliorer les propriétés de changement de phase de GeTe pour des applications embarquées, comme cela a été montré dans le chapitre 4.

	$\text{Ge}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	$\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$
Formule chimique :		
Température d'évaporation :	203°C (à 14 Torr)	49°C (à 14 Torr)

**Tab. 5.1 :** Représentation et caractéristiques principales des molécules de précurseurs de germanium et de tellure utilisées dans le procédé d'élaboration de GeTe par MOCVD.



## 5.1.2- Elaboration des éléments simples

Chacun des précurseurs a été testé séparément afin de déterminer les paramètres d'injection optimum dans le réacteur AltaCVD.

### 5.1.2.1- Dépôt de couches minces de germanium

Dans un premier temps, seul le précurseur de germanium a été injecté. L'objectif est de déterminer un domaine de valeurs pour les différents paramètres d'injection afin de réaliser une couche mince de germanium par MOCVD. Le substrat utilisé est une plaquette de silicium avec son oxyde natif (épaisseur estimée à deux nanomètres). Une première optimisation de la couche a été obtenue avec les paramètres suivants (Tab. 5.2).

Paramètres d'injection :	tps dépôt [s]	$f_{inj}$ (Ge) [Hz]	$t_{ON}$ liq. [ms]	$t_{ON}$ mél. [ms]	$P_{inj}$ [Torr]
	300	0,5	5	50	2,5
Paramètres de dépôt :	$T_{sub}$ [°C]	$T_{douce}$ [°C]	$D_{Ar}$ [sccm]	P [Torr]	
	350	150	50	8	

Tab. 5.2 : Paramètres utilisés pour l'élaboration d'un film mince de germanium.

avec  $T_{sub}$  la température du substrat,  $T_{douce}$  la température de la douche de répartition,  $D_{gaz}$  le débit de gaz procédé (de l'argon dans ce cas) et  $P$  la pression de la chambre de dépôt.  $f_{inj}$  correspond à la fréquence d'injection,  $t_{ON}$  liq. le temps d'ouverture du premier injecteur liquide,  $t_{ON}$  mél. le temps d'ouverture du second injecteur de mélange et  $P_{inj}$  la pression de la chambre de pré-mélange. Cette pression est par la suite toujours fixée à 2,5 Torr que ce soit pour l'injecteur Ge ou pour l'injecteur Te. La Fig. 5.1 montre la séquence d'injection entre l'injecteur liquide et l'injecteur mélange. A noter le temps incompressible de 2 ms entre la fermeture de l'injecteur liquide et l'ouverture de l'injecteur mélange.

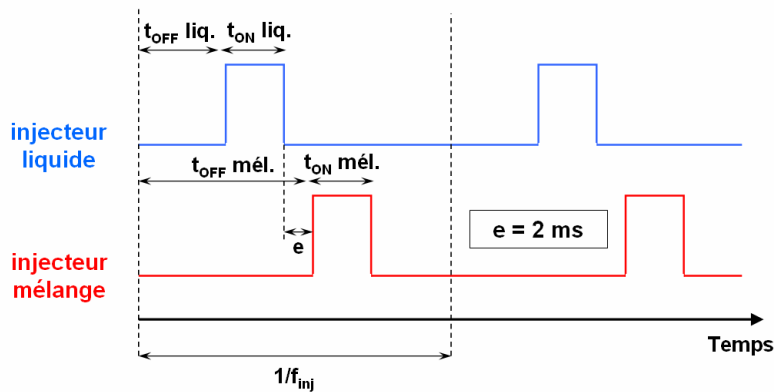
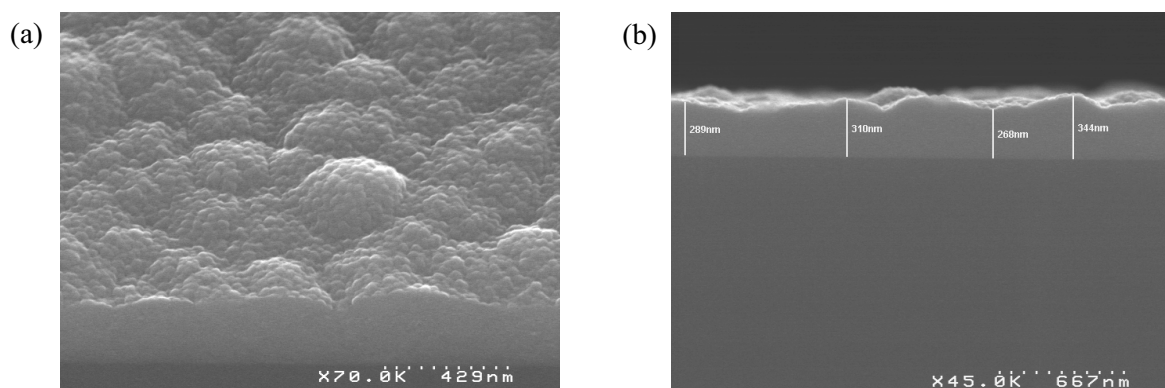


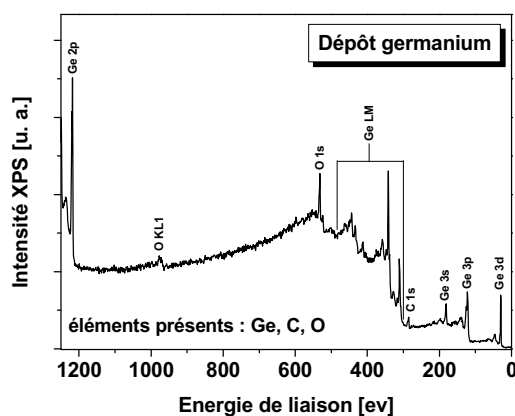
Fig. 5.1 : Séquence d'ouverture des injecteurs liquide et mélange sur le réacteur AltaCVD.

Les images MEB (Fig. 5.2) montrent une croissance de type granuleuse avec une forte coalescence, ce qui se traduit par une rugosité très importante. Les estimations d'épaisseur réalisées par MEB (Fig. 5.2) montrent une croissance d'environ 300 nm pour cinq minutes de dépôt, soit une vitesse de dépôt d'environ 1 nm/s. L'épaisseur est cependant très inhomogène.



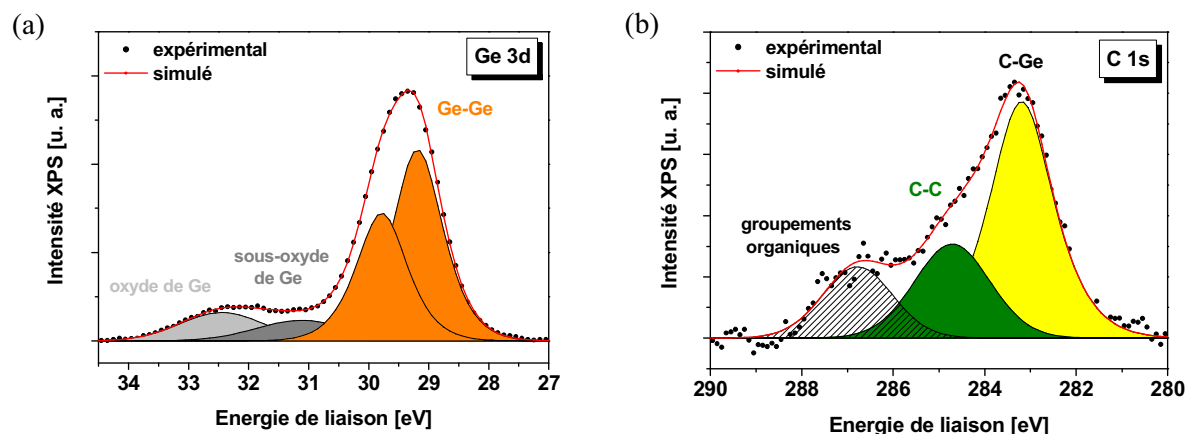
**Fig. 5.2 :** Images MEB de la surface et de la tranche d'un dépôt de germanium élaboré selon les paramètres donnés en **Tab. 5.2**.

L'analyse XPS du dépôt (**Fig. 5.3**) confirme la décomposition effective du précurseur de germanium : on retrouve les pics XPS principaux de Ge (Ge 3d ; 3p ; 3s ; 2p) ainsi que les pics Auger (référencés Ge LMi). L'oxygène provient d'une fine couche d'oxyde natif de germanium dû au temps de stockage de la plaque entre le dépôt et la mesure (1 nuit).



**Fig. 5.3 :** Spectre XPS du dépôt de germanium élaboré selon les paramètres donnés en **Tab. 5.2**.

La simulation du spectre de germanium de la région Ge 3d (**Fig. 5.4(a)**) met en évidence le doublet Ge  $3d_{5/2}$  et Ge  $3d_{3/2}$  respectivement à 29,2 eV et 29,8 eV, énergies correspondant au carbure de germanium ou au nitrure de germanium comme présenté au chapitre 4, ainsi que deux autres contributions à 31,1 eV et 32,4 eV correspondant aux oxydes de germanium. La simulation de la région C 1s (**Fig. 5.4(b)**) fait apparaître la présence de trois contributions à 283 eV, 284,7 eV et 286,8 eV. La contribution à 283 eV est attribuée à du carbone lié au germanium, en accord avec la présence de carbure de germanium observé sur le spectre de la région Ge 3d. La contribution à 284,7 eV est classiquement due à la fine couche de pollution organique en extrême surface [Gross92]. La dernière contribution à 286,7 eV est attribuée à des groupements organiques provenant de la décomposition partielle du précurseur de germanium. L'élément N est difficilement identifiable dans ce cas car, d'une part sa section efficace de photoémission est très faible (d'où une intensité du pic N 1s faible) et d'autre part, la position du pic N 1s est située dans la région des pics Auger du germanium. Toutefois, en considérant la molécule de précurseur, ces groupements organiques sont de type N-CH<sub>3</sub>, ce qui explique le décalage vers les hautes énergies du doublet Ge 3d.



**Fig. 5.4 :** Simulation des spectres XPS (a) de la région Ge 3d et (b) de la région C 1s d'un dépôt de germanium réalisé avec les paramètres donnés en **Tab. 5.2**.

Il apparaît que le dépôt de germanium seul dans ces conditions implique une décomposition partielle du précurseur avec une contamination carbonée importante. Le film est fortement inhomogène en épaisseur. Cependant, les données obtenues ont permis de vérifier que le dépôt est effectif pour des températures de substrat de 350°C et de douche de 150°C et pour une pression de 8 Torr. Nous considérerons donc ce point de fonctionnement comme un point de départ correct pour le développement du composé binaire GeTe.

#### 5.1.2.2- Dépôt de couches minces de tellure

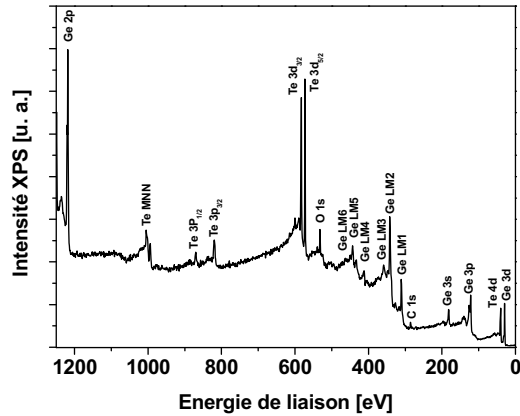
De la même façon que pour le germanium, le précurseur de tellure a été testé afin d'élaborer une couche mince de tellure. Nous avons vérifié que la décomposition du précurseur de tellure est possible dans les mêmes conditions que le point optimisé pour Ge (**Tab. 5.3**). Le substrat utilisé est une plaquette de silicium avec son oxyde natif.

Paramètres d'injection :	tps dépôt [s]	$f_{inj}$ (Te) [Hz]	$t_{ON}$ liq. [ms]	$t_{ON}$ mél. [ms]	$P_{inj}$ [Torr]
	300	0,5	5	50	2,5
Paramètres de dépôt :	$T_{sub}$ [°C]	$T_{douche}$ [°C]	$D_{Ar}$ [sccm]	P [Torr]	
	350	150	50	8	

**Tab. 5.3 :** Paramètres utilisés pour l'élaboration d'un film mince de tellure.

Aucun dépôt n'a pu être observé avec ce jeu de paramètres : les mesures XPS n'ont pas permis de détecter la moindre trace de tellure. Il apparaît que le tellure seul ne se dépose pas sur silicium dans ces conditions de dépôt. Une pré-couche de germanium a toutefois permis la croissance d'une couche de tellure. Ce phénomène a déjà été observé par B. J. Choi et al [Choi09] où les auteurs ont mis en évidence que la croissance du tellure sur SiO<sub>2</sub> était impossible sans un effet catalytique induit par l'ajout d'un autre précurseur (Ge ou Sb).

Un test de dépôt de tellure a alors été réalisé sur un dépôt de germanium. L'analyse XPS (**Fig. 5.5**) montre que du tellure a bien été déposé avec la présence des pics Te 4d, Te 3d et Te 3p ainsi que des pics Auger Te MN en plus des pics de germanium déjà décrits précédemment.



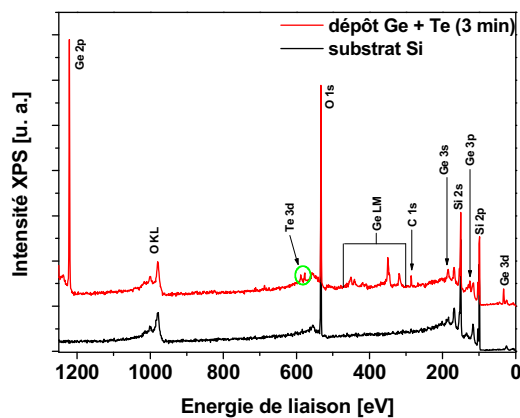
**Fig. 5.5 :** Spectre XPS d'un dépôt de tellure réalisé sur un dépôt initial de 300 nm de germanium en utilisant les paramètres de dépôt donnés en **Tab. 5.3**.

### 5.1.3- Elaboration du matériau binaire

Les deux précurseurs ont été injectés simultanément pour élaborer un matériau binaire GeTe. Dans la suite du développement du procédé d'élaboration, les analyses XPS ont été réalisées de façon quasi *in situ* en utilisant le module de transfert sous vide présenté en section 2.2.6 du chapitre 2. Ce type d'expérience permet de s'affranchir de l'oxygène présent dans l'air ambiant mais n'empêche pas l'apparition d'une légère couche de pollution carbonée de surface qui se dépose inévitablement même sous vide secondaire (typiquement à la pression de la chambre de mesure XPS à  $10^{-7}$  mbar).

#### 5.1.3.1- Nécessité d'utiliser un prétraitement de surface

Les premiers dépôts de matériau binaire GeTe ont été réalisés en faisant fonctionner les deux injecteurs simultanément avec les mêmes paramètres (injection et dépôt) que pour les tests préliminaires en éléments simples (paramètres donnés en **Tab. 5.2** et en **Tab. 5.3**). L'analyse XPS d'un premier dépôt de trois minutes sur substrat silicium montre la forte prédominance de germanium (**Fig. 5.6**). Seule une très faible trace de tellure est relevée grâce à la présence du doublet Te 3d. A noter l'intensité très importante du pic d'oxygène semblable à celle obtenue sur substrat silicium. On constate par ailleurs la présence des pics du silicium Si 2p et Si 2s.



**Fig. 5.6 :** Spectres XPS du substrat de silicium (courbe noire) et du dépôt réalisé par injection simultanée des précurseurs de germanium et de tellure.

Partant de la constatation que la décomposition du précurseur de tellure doit être amorcée par des réactions spécifiques de surface, en accord avec les observations précédentes, un traitement d'activation de la surface a été proposé. Dans la littérature [Longo08], un pré-dépôt de Ge est proposé. Si cette dernière solution semble favoriser l'incorporation du tellure, elle peut être néfaste pour le fonctionnement des dispositifs mémoires de faibles dimensions puisque cette couche de germanium va se retrouver à l'interface critique entre l'électrode inférieure et le matériau à changement de phase, zone où se produit la transition de phase.

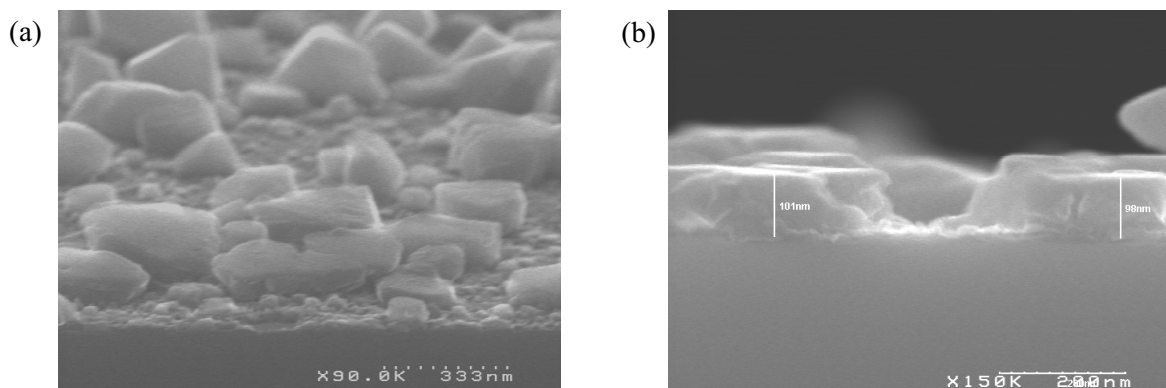
Nous proposons plutôt une préparation de surface du silicium adaptée. Un plasma d'hydrogène a été appliqué sur le substrat juste avant l'étape de dépôt à proprement dite. On crée ainsi des liaisons hydrogénées susceptibles de favoriser l'adsorption des éléments actifs des précurseurs une fois décomposés.

Les conditions du plasma d'hydrogène de prétraitement sont :

- puissance RF = 300 W
- débit  $H_2$  = 100 sccm
- pression = 3 Torr
- temps = 300 secondes

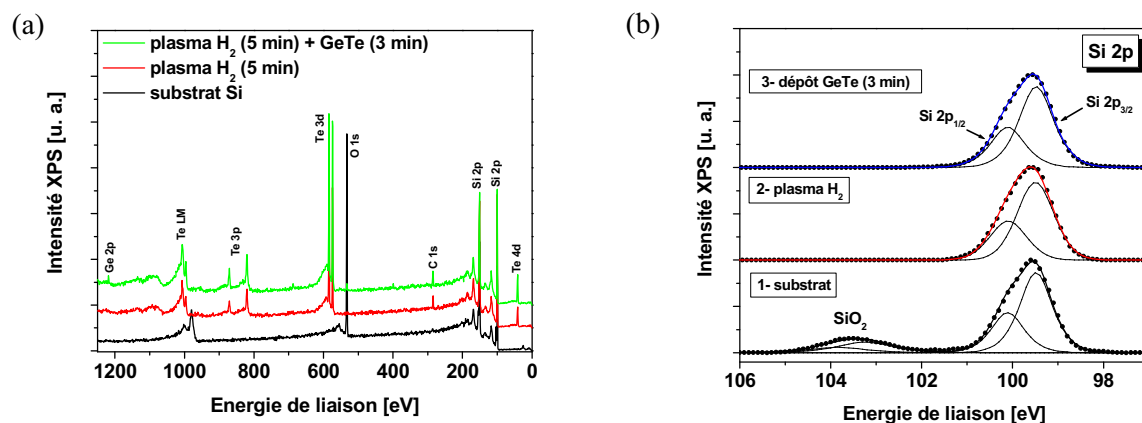
Ces conditions ont été conservées pour la suite du développement du procédé d'élaboration.

Un dépôt de dix minutes réalisé dans ces conditions (plasma d'hydrogène pendant cinq minutes suivi de l'étape de dépôt) montre une croissance en îlots (**Fig. 5.7**). Par contre, on note que la hauteur de ces grains respecte une moyenne d'une centaine de nanomètres. La morphologie de ce film peut s'expliquer par la nucléation puis par la croissance de grains cristallins de  $Ge_xTe_y$ , ce qui est défavorable à la croissance d'un film homogène.



**Fig. 5.7 :** Images MEB de la surface et de la tranche d'un dépôt de 10 minutes avec injection simultanée des précurseurs Ge et Te suite à un plasma  $H_2$ .

Pour comprendre le rôle du plasma de traitement, nous avons réalisé des mesures XPS du substrat vierge (courbe noire), après plasma d'hydrogène (courbe rouge) et après plasma d'hydrogène suivi d'un dépôt GeTe d'une trentaine de nanomètres (courbe verte) **Fig. 5.8(a)**. L'effet le plus remarquable du plasma d'hydrogène est de réduire l'interface  $SiO_2$  du substrat comme montré par les simulations des régions Si 2p (**Fig. 5.8(b)**), ce qui s'accompagne de la disparition du pic d'oxygène. De façon inattendue, on note l'apparition de pics caractéristiques du tellure à hauteur de 5% et du carbone à hauteur de 11% (composantes vers 283 eV et vers 287 eV correspondant au carbone de contamination dans le matériau). La présence de tellure s'explique par un début de croissance provenant des espèces déposées sur les parois de l'enceinte suite au précédent dépôt et gravées par plasma d'hydrogène.



**Fig. 5.8 :** (a) Spectres XPS du substrat de silicium vierge, après plasma  $H_2$  et après plasma  $H_2$  puis injection des précurseurs Ge et Te. (c) Simulation des spectres XPS de la région Si 2p pour les trois expériences précédentes.

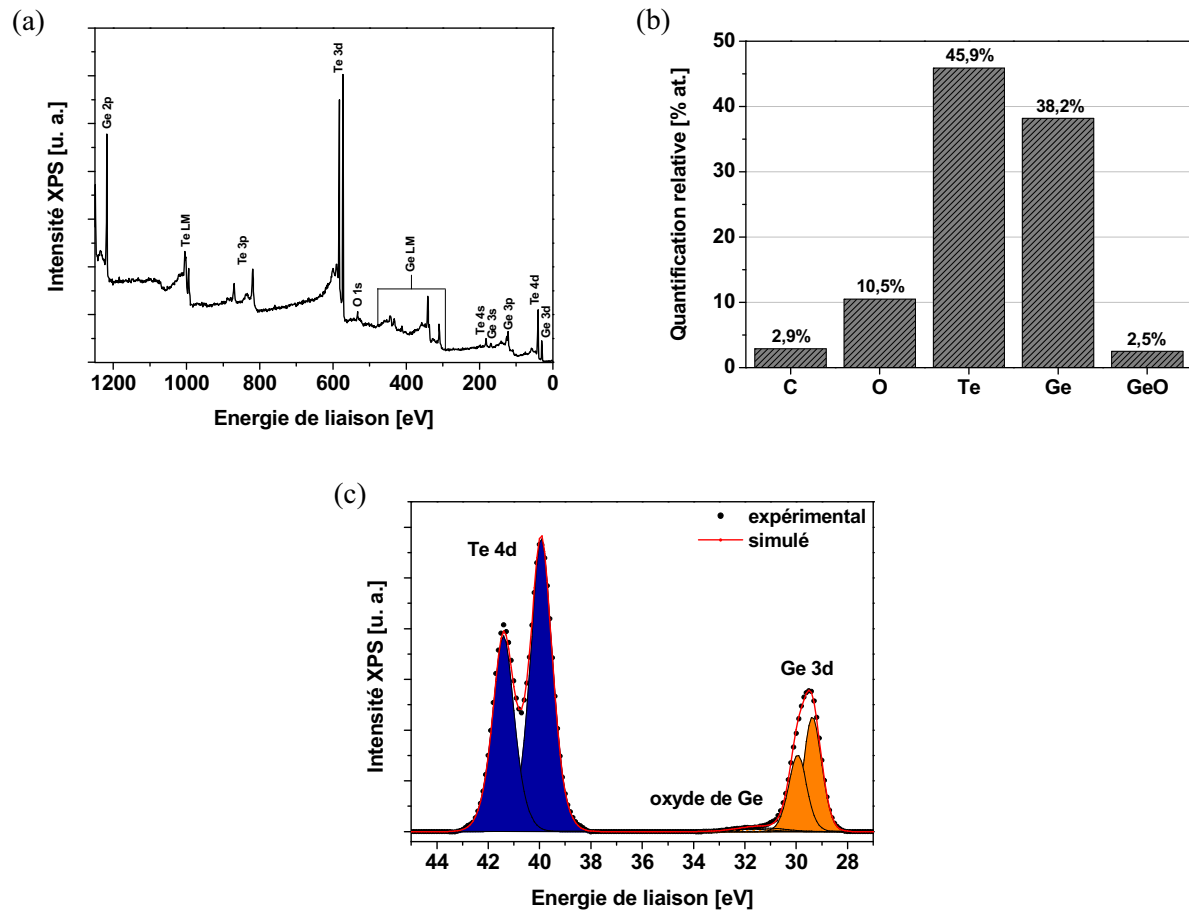
Le dépôt de GeTe pendant trois minutes conduit en la nette augmentation de la proportion de tellure et en l'apparition du germanium (**Fig. 5.7(a)**). Cependant, la forte intensité des pics relatifs au silicium confirme que le dépôt GeTe n'est pas recouvrant, laissant des zones où le substrat est visible. Enfin, il est important de souligner que malgré des quantités de précurseur injectées équivalentes entre le germanium et le tellure, le germanium semble s'incorporer très difficilement en présence du tellure. La croissance du tellure est donc favorisée d'une part par les liaisons Si-H du substrat après traitement et d'autre part par un effet catalytique dû à la présence de germanium ou des ligands.

### 5.1.3.2- Influence de la température du substrat

Un des paramètres-clé dans le développement d'un procédé CVD est la température du substrat qui influe énormément sur la qualité du film déposé. Dans notre cas, une des solutions pour diminuer l'aspect granuleux du dépôt serait de diminuer la température du substrat afin d'élaborer le matériau amorphe. Cependant, en dessous de  $300^\circ\text{C}$ , aucun dépôt n'a pu être décelé (mesures XPS) ; deux tests ont pour cela été effectués à  $250^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$  avec les paramètres précédents à une pression de 8 Torr. A  $300^\circ\text{C}$ , nous pouvons observer la présence de grains de dimension moyenne d'environ 200 nm, de façon très localisée. La température du substrat a donc été définie à  $350^\circ\text{C}$ .

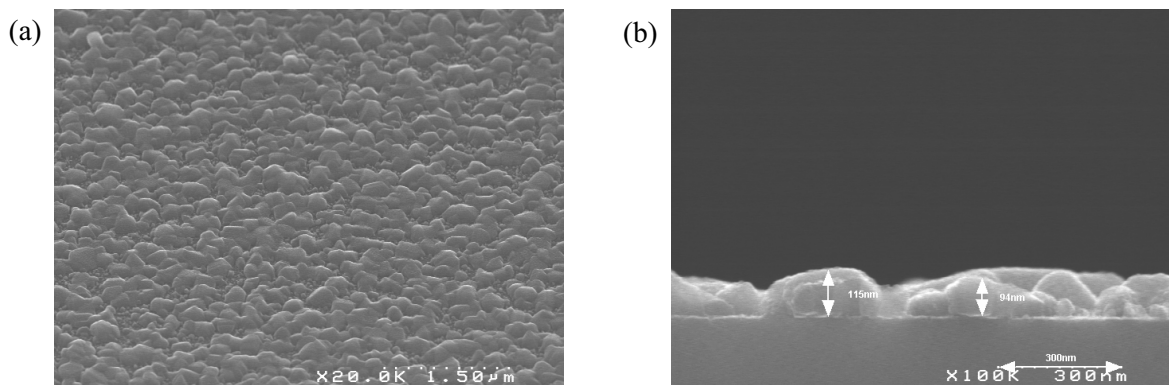
### 5.1.3.3- Contrôle de la stœchiométrie

Comme nous avons pu le voir à la section 2.2 du chapitre 2, le contrôle de la stœchiométrie du matériau GeTe est essentiel afin d'éviter toute séparation de phase lors de la cristallisation du matériau. L'objectif est d'obtenir un matériau GeTe stœchiométrique. Pour équilibrer les taux de germanium et de tellure, un dépôt a été réalisé dans les mêmes conditions que précédemment mais en doublant la fréquence d'injection du germanium par rapport à celle du tellure ( $f_{\text{inj}}(\text{Ge}) = 1 \text{ Hz}$  et  $f_{\text{inj}}(\text{Te}) = 0,5 \text{ Hz}$ ). Le matériau ainsi déposé a alors été analysé par XPS après passage à l'atmosphère ambiante. Par rapport au dépôt précédent, on constate que la proportion de germanium est cette fois beaucoup plus importante (**Fig. 5.9(a)**). La quantification relative des éléments en présence (**Fig. 5.9(b)**) nous donne un rapport Ge / Te d'environ 0,83. En outre, on peut voir que le taux de carbone est inférieur aux tests précédents avec une proportion d'environ 3%. La simulation des spectres XPS des régions Ge 3d et Te 4d révèle la présence des doublets caractéristiques des liaisons Ge-Te (**Fig. 5.9(c)**). Cependant, le décalage d'environ 0,4 eV vers les basses énergies par rapport à la référence PVD suggère un environnement de liaisons avec le carbone (cf chapitre 4).



**Fig. 5.9 :** (a) Spectre XPS d'un dépôt GeTe en utilisant des fréquences d'injection de 1 Hz pour le germanium et de 0,5 Hz pour le tellure. (b) Quantification relative issue de la simulation XPS des éléments en présence. (c) Simulation du spectre XPS des régions Ge 3d et Te 4d.

Pour ces conditions de fréquences d'injection, les images MEB de la **Fig. 5.10(a)** montrent un film beaucoup plus homogène avec une densité de grains beaucoup plus importante présentant un début de coalescence. La hauteur moyenne de ces grains est d'une centaine de nanomètres (**Fig. 5.10(b)**). La morphologie du film est tout à fait comparable à celle obtenue par A. Abrutis *et al* [Abrutis09] et R.-Y. Kim *et al* [Kim08] pour des dépôts de GeTe par MOCVD.

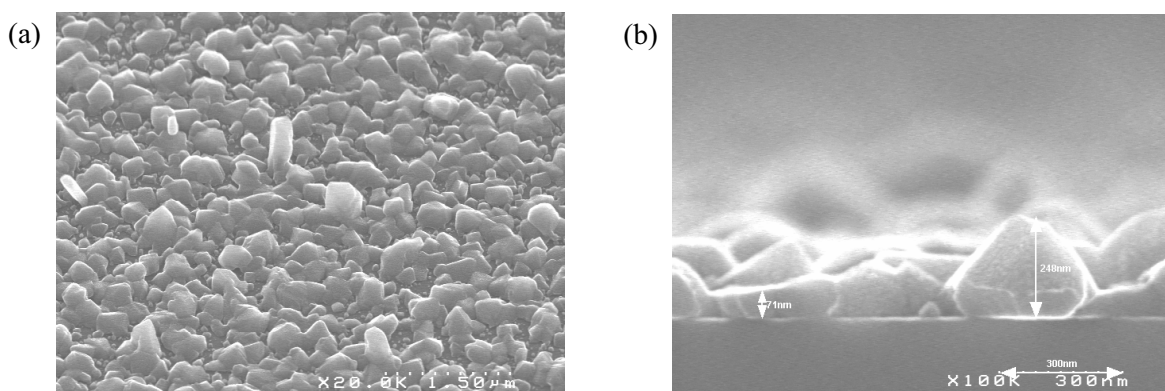


**Fig. 5.10 :** Images MEB de la surface et de la tranche d'un dépôt GeTe en utilisant des fréquences d'injection de 1 Hz pour le germanium et de 0,5 Hz pour le tellure.

Dans l'objectif de réduire la vitesse de croissance et d'améliorer la morphologie de la couche, les fréquences d'injection des deux précurseurs ont été diminuées par rapport au dépôt précédent ( $f_{inj}(\text{Ge}) = 0,4 \text{ Hz}$  et  $f_{inj}(\text{Te}) = 0,2 \text{ Hz}$ ). Les autres paramètres restent identiques, sauf le temps de dépôt qui, lui, a été multiplié par deux. L'analyse XPS après passage à l'atmosphère ambiante révèle une quantification des éléments très similaire à celle obtenue précédemment avec un rapport Ge / Te proche de 0,8.

Toutefois les images MEB montrent une morphologie très différente avec des grains beaucoup plus gros et de hauteurs très variables comprises entre 70 nm et 250 nm (**Fig. 5.11 (a) et (b)**).

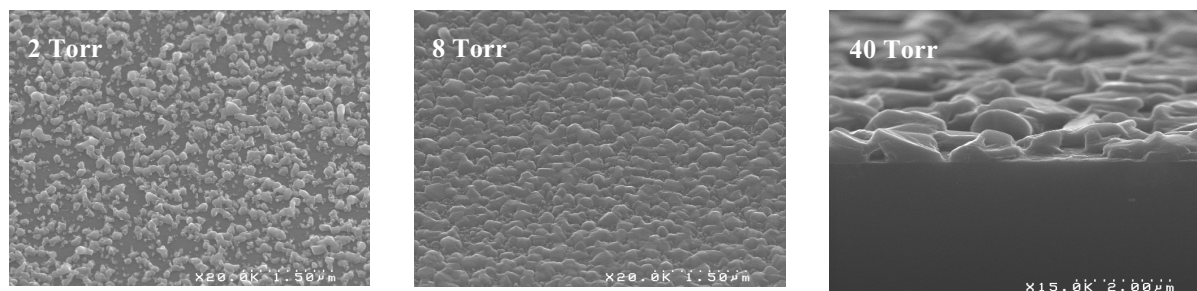
On met ainsi en évidence deux régimes de croissance relativement distincts, l'un, à faibles fréquences d'injection, favorisant la croissance des grains et conduisant à un dépôt fortement inhomogène. L'autre régime, à plus hautes fréquences d'injection, semble plutôt favoriser la nucléation des grains à la surface du substrat. Il en résulte un dépôt toujours granuleux, mais avec des grains plus petits et beaucoup plus denses, de dimension moyenne d'une centaine de nanomètres. Ce dernier régime semble être plus favorable à l'obtention d'un film recouvrant.



**Fig. 5.11 :** Images MEB (a) de la surface et (b) de la tranche d'un dépôt GeTe en utilisant des fréquences d'injection de 0,4 Hz pour le germanium et de 0,2 Hz pour le tellure.

#### 5.1.3.4- Influence de la pression de la chambre de dépôt

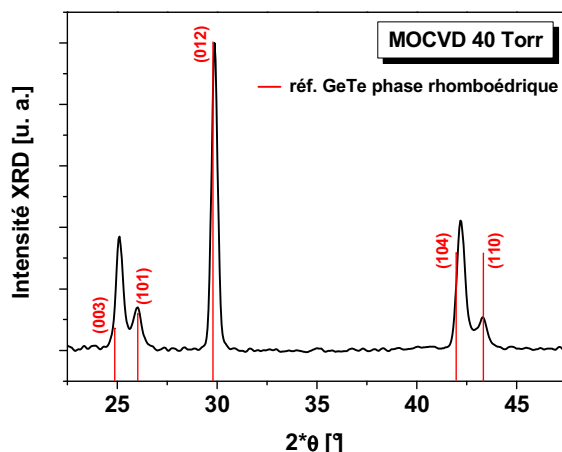
Nous avons étudié l'influence de la pression. Différents dépôts ont alors été réalisés en modifiant la pression de la chambre de dépôt, tous les autres paramètres étant fixés. La **Fig. 5.12** présente la morphologie des films élaborés à 2 Torr, 8 Torr et 40 Torr. A faible pression, le dépôt est granuleux et très éparpillé par rapport à celui à 8 Torr. Par contre, le dépôt à haute pression présente des grains beaucoup plus larges avec un diamètre d'environ 1  $\mu\text{m}$  contre 300 nm dans le cas du dépôt à 8 Torr avec un recouvrement important.



**Fig. 5.12 :** Images MEB des dépôts GeTe réalisés à 2 Torr, 8 Torr et 40 Torr.



L'analyse cristalline du matériau déposé à 40 Torr par diffraction des rayons X est présentée en **Fig. 5.13**. Les pics de diffraction sont caractéristiques de la phase GeTe cristalline rhomboédrique. L'acquisition du spectre a été faite à angle rasant, d'où des variations d'intensité des pics par rapport au diagramme de poudre [Goldack66] dues à des effets de texturation des grains cristallins. Il apparaît que le matériau déposé est un alliage GeTe cristallin *a priori* stœchiométrique puisque présentant une unique phase cristalline [Bletskan05]. Il ne faut cependant pas exclure la présence de phases amorphes de types GeTe(NCH), Ge(NCH) ou Te(CH).



**Fig. 5.13** : Spectre XRD réalisé à angles rasants à partir d'un dépôt GeTe élaboré à 40 Torr. Les réflexions issues du diagramme de poudre de GeTe en phase rhomboédrique [Goldack66] sont aussi montrées comme référence.

#### 5.1.4- Bilan sur le procédé d'élaboration de GeTe par MOCVD

En accord avec la littérature [Longo08] [Abrutis09], l'élaboration de GeTe par MOCVD en utilisant des précurseurs germanium-diméthylamide et di-isopropyl-telluride présente trois principales difficultés : (i) l'obtention d'un film continu de faible rugosité, (ii) l'incorporation de Te dans la couche et (iii) la maîtrise de la stœchiométrie du matériau déposé.

La mise en place d'un traitement de surface par plasma hydrogène a rendu possible l'élaboration du matériau binaire GeTe sans apport préalable de Ge. Le contrôle des fréquences d'injection a permis d'ajuster les compositions. Globalement, la morphologie du film reste très granuleuse quels que soient les paramètres de dépôt, ce qui est rédhibitoire pour des applications microélectroniques. Le dépôt morphologiquement le plus acceptable a été réalisé à 40 Torr pour une température de substrat de 350°C. Le matériau ainsi déposé est un alliage GeTe en phase cristalline rhomboédrique. Les paramètres utilisés sont résumés en **Tab. 5.4**.

Paramètres d'injection :	$f_{inj} \text{ (Ge) [Hz]}$	$f_{inj} \text{ (Te) [Hz]}$	$t_{ON} \text{ liq. [ms]}$	$t_{ON} \text{ mél. [ms]}$	$P_{inj} \text{ [Torr]}$
	1	0,5	2	50	2,5
Paramètres de dépôt :	$T_{sub} \text{ [°C]}$	$T_{douche} \text{ [°C]}$	$D_{Ar} \text{ [sccm]}$	$P \text{ [Torr]}$	
	350	150	50	40	

**Tab. 5.4** : Paramètres d'élaboration de GeTe par MOCVD.

Une solution pour améliorer l'homogénéité du film est de pouvoir élaborer le matériau dans sa phase amorphe. La température de cristallisation d'un matériau GeTe de référence est d'environ 180°C, comme nous l'avons vu au chapitre 3. Ceci implique donc de baisser la température de dépôt à des températures inférieures à 200°C. Or, avec un procédé MOCVD utilisant les précurseurs employés dans cette étude, il paraît difficile de faire croître le matériau GeTe en dessous de 300°C. L'assistance d'un plasma pendant le procédé doit permettre de diminuer la température de déposition. Nous avons donc travaillé à la mise en œuvre de l'assistance plasma au dépôt, ce qui fait l'objet de la section suivante.

## 5.2- Mise en œuvre de l'assistance plasma

Un aspect important à prendre en compte dans le développement d'un procédé d'élaboration par PE-MOCVD est la contamination carbonée induite par une trop forte décomposition des précurseurs. En effet, en MOCVD classique, les précurseurs sont décomposés à la surface du substrat grâce à l'énergie thermique. Les composés organiques volatils issus de la réaction sont alors évacués par le système de pompage. Or, en utilisant une assistance plasma pendant le dépôt, les précurseurs sont majoritairement décomposés dans le milieu réactionnel par chocs inélastiques avec les ions du plasma. Une trop forte puissance peut ainsi induire une décomposition totale de la molécule, y compris des groupements organiques, ce qui peut conduire à l'incorporation d'une forte quantité de carbone dans le matériau déposé. Pour éviter ce phénomène, l'idée est d'utiliser de faibles puissances et d'introduire dans le milieu réactionnel un gaz réducteur, dans notre cas de l'hydrogène pour reformer des composés organiques volatils.

### 5.2.1- Définition des conditions plasma

La première étape pour la mise en œuvre de l'assistance plasma est de définir la nature des gaz à utiliser lors de l'étape de dépôt afin d'assurer une bonne dissociation des molécules de précurseurs et d'assurer la bonne recombinaison des sous-produits de réaction en des composés volatils facilement évacuables par le système de pompage. Pour cela nous avons décidé d'utiliser un mélange Ar / H<sub>2</sub>, l'argon étant un gaz neutre connu pour être un élément dissociateur. L'hydrogène est utilisé comme agent réducteur pour éliminer les composés organiques issus de la dissociation des précurseurs métallo-organiques.

Des tests préliminaires sur l'amorçage du plasma Ar / H<sub>2</sub> ont montré que le plasma s'allume pour une puissance RF de 50 W sous une pression de 5 Torr. Mais, afin d'obtenir une décomposition des précurseurs à faibles températures de substrat nous avons fixé la puissance RF à 200 W.

### 5.2.2- Elaboration du matériau binaire par PE-MOCVD

#### 5.2.2.1- Influence de la température de dépôt

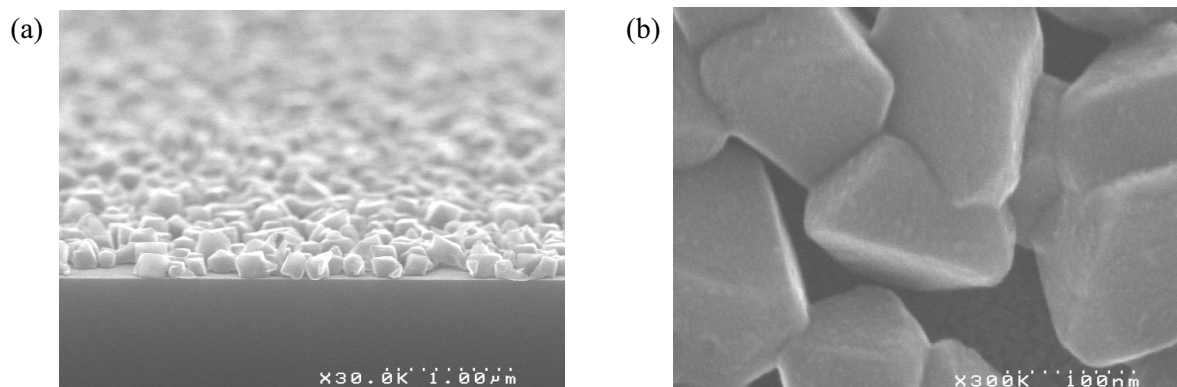
La faisabilité du dépôt avec assistance plasma a été vérifiée dans un premier temps en conservant une température de substrat de 350°C. L'étape de prétraitement au plasma d'hydrogène a été conservée, faute de quoi aucun dépôt n'est possible même en configuration PE-MOCVD. Les paramètres de dépôt utilisés sont présentés en **Tab. 5.5**.

Paramètres d'injection :	tps dépôt [s]	f <sub>inj</sub> (Ge) [Hz]	f <sub>inj</sub> (Te) [Hz]	t <sub>ON liq.</sub> [ms]	t <sub>ON mél.</sub> [ms]
	300	1	0,5	2	50
Paramètres de dépôt :	P <sub>RF</sub> [W]	T <sub>sub</sub> [°C]	T <sub>douche</sub> [°C]	D <sub>Ar</sub> + D <sub>H2</sub> [sccm]	P [Torr]
	200	350	150	50 + 50	5

**Tab. 5.5** : Modification des paramètres d'élaboration de GeTe pour la mise en œuvre de l'assistance plasma.

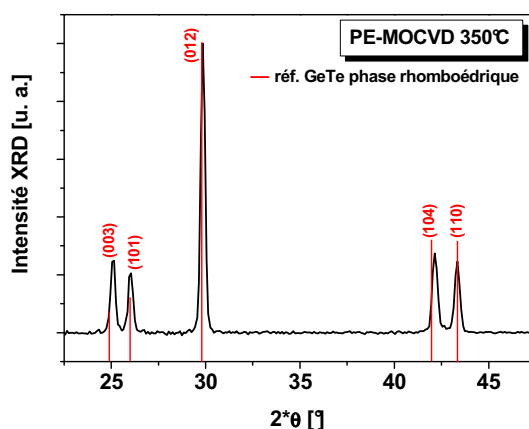
Les images MEB de la **Fig. 5.14(a)** et **(b)** montrent un dépôt toujours très granuleux mais avec une forte densité de grains, sans toutefois être complètement recouvrant. En zoomant sur ces grains on

constate que, contrairement aux dépôts obtenus en MOCVD classique, les grains sont facettés et présentent des formes parfaitement géométriques, signe d'un matériau très cristallin.



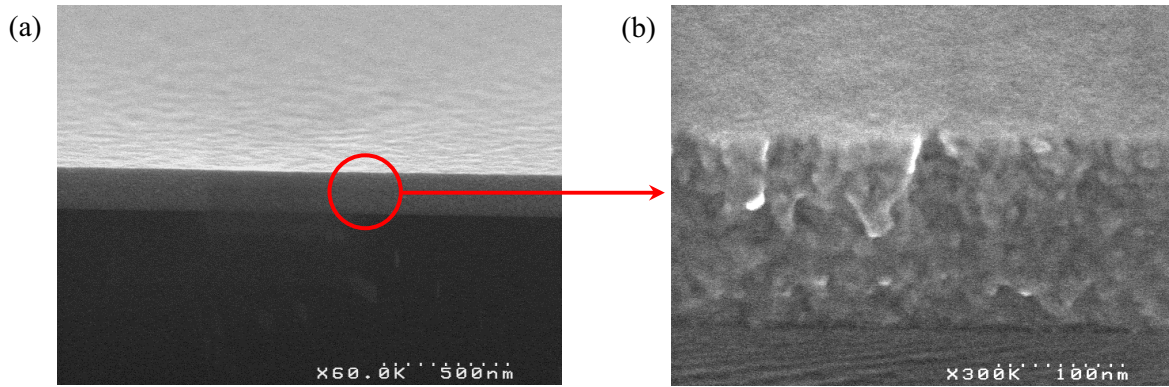
**Fig. 5.14 :** Images MEB d'un dépôt GeTe réalisé par PE-MOCVD en utilisant les paramètres du **Tab. 5.5**.

L'analyse cristalline du matériau par diffraction de rayons X (**Fig. 5.15**) montre la présence de la phase cristalline GeTe rhomboédrique. En outre, il faut souligner que le spectre de diffraction obtenu est très similaire au diagramme de poudre donné comme référence en termes d'intensités de pics (l'acquisition du spectre s'est faite en configuration à angle rasant), d'où un matériau totalement polycristallin. Pour des mêmes paramètres de dépôt, l'assistance plasma permet ainsi l'élaboration d'un matériau moins texturé, ce qui est cohérent avec un apport d'énergie supplémentaire à l'énergie thermique lors des réactions de croissance.



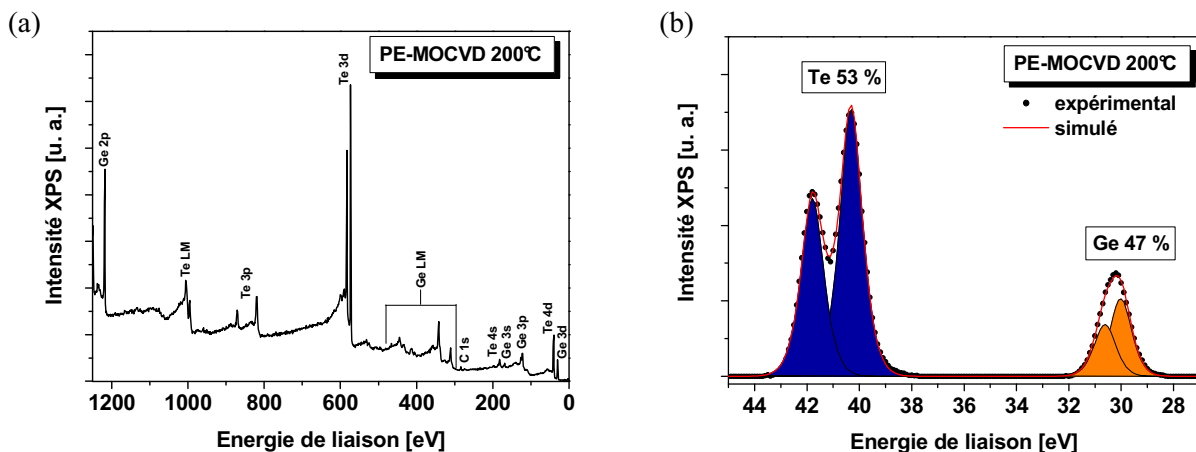
**Fig. 5.15 :** Spectre XRD réalisé à angle rasant à partir d'un dépôt GeTe élaboré par PE-MOCVD à 350°C. Les réflexions issues du diagramme de poudre de GeTe en phase rhomboédrique [Goldack66] sont aussi montrées comme référence.

Nous avons dans un deuxième temps réalisé un dépôt à basse température dans le but d'élaborer le matériau GeTe directement en phase amorphe. Les paramètres de dépôts sont exactement les mêmes que précédemment mis à part la température du substrat qui a été réduite à 200°C. A noter qu'aucun dépôt n'est possible en configuration MOCVD seule à cette température, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 5.1.3.4. Le film ainsi réalisé est présenté au travers des images MEB de la **Fig. 5.16**. On peut voir une couche complètement homogène d'une épaisseur d'environ 150 nm. La surface semble très peu rugueuse. La coupe en tranche montre des agglomérats d'une dizaine de nanomètres dans le matériau en volume.



**Fig. 5.16 :** Images MEB d'un dépôt GeTe élaboré par PE-MOCVD à 200°C.

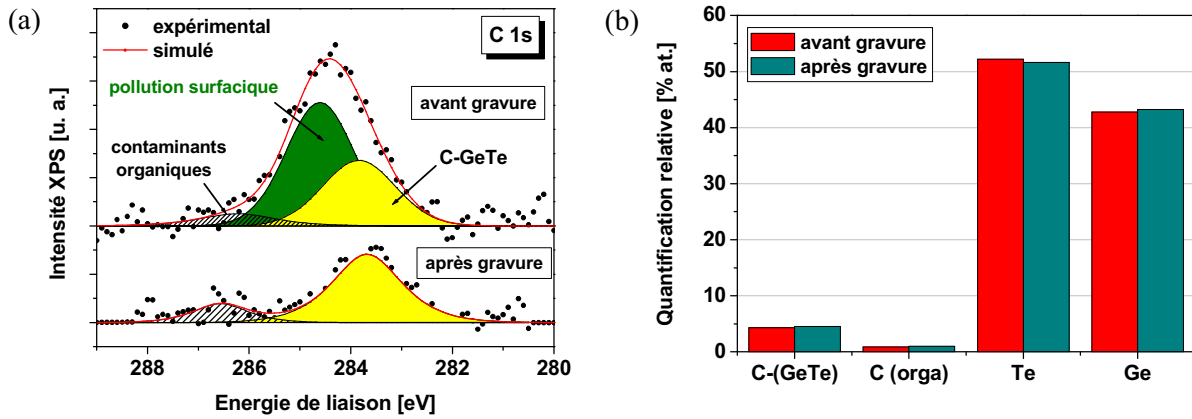
Le matériau déposé a été analysé par XPS sans passage à l'atmosphère ambiante. Les pics XPS du germanium aussi bien que les pics du tellure sont présents avec une intensité relativement importante (**Fig. 5.17(a)**). On remarque de plus l'absence du pic d'oxygène (O 1s vers 530 eV) et du pic d'azote (N 1s vers 390 eV). L'intensité du pic du carbone (C 1s vers 280 eV) est très faible ce qui semble indiquer une bonne décomposition des précurseurs. La simulation du spectre des régions Ge 3d et Te 4d fait ressortir les doublets Ge 3d<sub>5/2</sub> et Ge 3d<sub>3/2</sub> ainsi que Te 4d<sub>5/2</sub> et Te 4d<sub>3/2</sub> à des énergies typiques des liaisons Ge-Te-C (**Fig. 5.17(b)**). Enfin, la quantification des éléments nous donne un rapport Ge / Te de 0,88.



**Fig. 5.17 :** (a) Spectre XPS d'un dépôt GeTe élaboré par PE-MOCVD à 200°C et (b) simulation des spectres XPS des régions Ge 3d et Te 4d indiquant la quantification relative des deux éléments Ge et Te.

L'analyse XPS précédente a été complétée par l'étude de la région C 1s du carbone. La **Fig. 5.18(a)** présente la simulation du spectre XPS correspondant au matériau venant d'être déposé (simulation référencée « avant gravure »). Trois composantes apparaissent à 283,5 eV ; 284,7 eV et 286,6 eV. Afin de différencier clairement le carbone de contamination du carbone de pollution surfacique, la surface analysée a été soumise à une légère abrasion ionique aux ions Ar<sup>+</sup>. Le courant d'émission et la tension d'accélération ont été fixés respectivement à 0,5 μA et 0,5 kV (minimum permis par l'équipement) afin de limiter tout dégât sur le matériau occasionné par le bombardement ionique. La simulation XPS de la région C 1s après gravure montre toujours la présence des contributions à 283,5 eV et 286,6 eV. Par contre, le pic à 284,7 eV a totalement disparu ce qui signifie bien qu'il est directement relié à des liaisons carbonée présentes en extrême surface. On en déduit que les deux autres pics sont dus à du carbone provenant de la décomposition des précurseurs. En accord avec ce qui a été dit précédemment, le pic à 283,5 eV est attribué aux liaisons C-GeTe, alors que le pic à 286,6

eV correspond à des groupements organiques dans la couche. La quantification des différents pics simulés (**Fig. 5.18(b)**) montre des valeurs très similaires avant et après gravure. On note que le taux de carbone relié aux groupements organiques ne représente qu'environ 1% du matériau. Le carbone lié au GeTe représente quant à lui moins de 5% du matériau ce qui peut être acceptable pour nos applications (un taux de carbone trop important dans le matériau GeTe entraîne une vitesse de cristallisation plus lente et une cristallisation partielle à température de recuit donnée, cf chapitre 4).



**Fig. 5.18 :** (a) Simulations des spectres XPS de la région C 1s d'un dépôt GeTe élaboré par PE-MOCVD à 200°C avant et après abrasion ionique. (b) Quantification relative issue de la simulation XPS des éléments en présence.

#### 5.2.2.2- Mise en évidence de la transition de phase des matériaux déposés

Afin d'évaluer la qualité du matériau à changement de phase élaboré à 200°C, nous avons évalué la température de cristallisation par réflectivité optique pour différentes compositions présentant un rapport Ge / Te proche de 0,5. Différents dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions mais en variant légèrement la fréquence d'injection du précurseur de germanium afin d'obtenir différentes stœchiométries. Les compositions ont systématiquement été mesurées par XPS, Le **Tab. 5.6** donne la stœchiométrie de GeTe en fonction des fréquences d'injection des deux précurseurs :

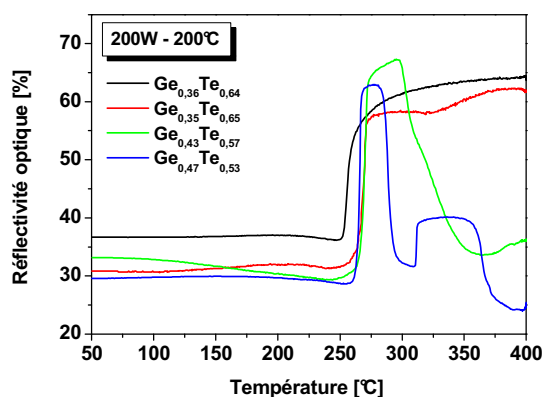
$f_{inj} (Ge)$	$f_{inj} (Te)$	composition XPS
1	0,5	$Ge_{0,47}Te_{0,53}$
0,8	0,5	$Ge_{0,43}Te_{0,57}$
0,6	0,5	$Ge_{0,36}Te_{0,66}$
0,5	0,5	$Ge_{0,35}Te_{0,65}$

**Tab. 5.6 :** Composition déterminées par XPS des matériaux élaborés par PE-MOCVD en fonction des fréquences d'injection des précurseurs de germanium et de tellure.

La **Fig. 5.19** présente l'évolution de la réflectivité optique de ces différents matériaux en fonction de la température. Pour les basses températures, les matériaux présentent des comportements optiques absorbant, caractéristiques de l'état amorphe avec des valeurs de réflectivité inférieures à 40%, ce qui est comparable à la valeur obtenue à partir d'un échantillon GeTe amorphe réalisé par PVD. Nous pensons donc que ces matériaux sont amorphes bien que nous n'ayons pas eu le temps de le vérifier. Alors qu'un GeTe de référence élaboré par PVD présente une transition cristalline vers 180°C, les matériaux réalisés par PE-MOCVD présentent une augmentation brutale de la réflectivité vers 250°C. Ceci est globalement en accord avec le taux de carbone lié à GeTe dans le matériau (environ 5%).

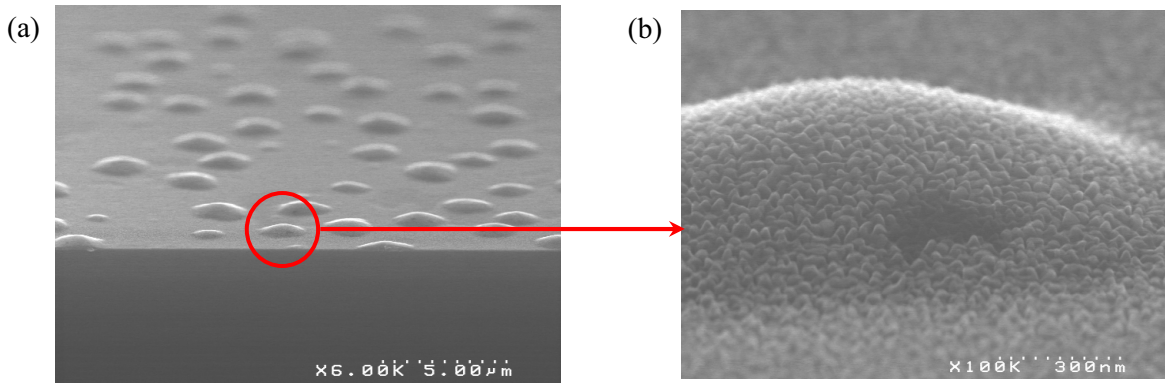
Pour rappel, un matériau GeTe dopé à 4% de carbone réalisé par pulvérisation cristallise vers 300°C, comme montré lors de l'étude du dopage carbone au chapitre 4. En comparant les deux taux de carbones, on constate qu'il existe une différence de 50°C en plus pour la température de cristallisation de GeTe dopé à 4% de carbone par PVD par rapport à celle de GeTe avec 5% de carbone par PE-MOCVD. Ce phénomène est probablement lié au fait que, par PE-MOCVD, le carbone n'est pas libre mais lié à des groupements. La transition cristalline d'un matériau élaboré par PE-MOCVD serait alors moins perturbée à taux de carbone équivalent.

Les courbes de réflectivité optique indiquent cependant que certains matériaux élaborés ne peuvent être utilisés pour les applications PCRAM. Après cristallisation, on peut noter que les deux matériaux proches de la composition stœchiométrique, montrent un comportement optique très atypique avec une brusque chute de la réflectivité pour décroître à nouveau vers des valeurs proches du matériau amorphe, à des températures 50°C supérieures à la température de cristallisation. Cet état optiquement absorbant est conservé après retour à la température ambiante et s'accompagne d'une forte dégradation visuelle de la surface de l'échantillon. Il paraît peu probable que ce comportement traduise un retour du matériau à l'état amorphe pour des températures autour de 300°C. L'aspect visuel laiteux peut être une conséquence d'une forte augmentation de la rugosité, d'où une dispersion du faisceau laser incident ce qui entraîne une diminution de la réflectivité.



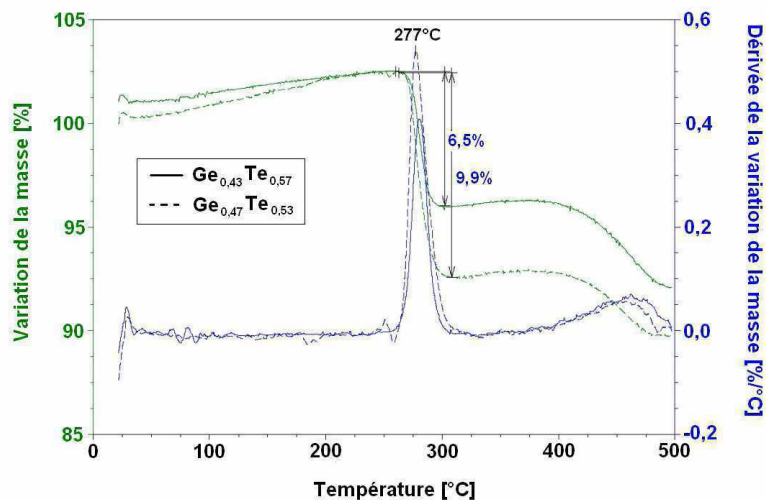
**Fig. 5.19 :** Evolution de la réflectivité optique en fonction de la température (rampe 20°C/min) des matériaux réalisés en utilisant les paramètres donnés en **Tab. 5.7**.

Les images MEB de l'échantillon  $\text{Ge}_{0,47}\text{Te}_{0,53}$  après mesure par réflectométrie, donc après recuit à 400°C, (**Fig. 5.20(a)** et **(b)**) illustrent parfaitement cette dégradation visuelle avec l'apparition de « bulles » de diamètres relativement importants (entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ ) à la surface du matériau. L'agrandissement d'une de ces formations, on note qu'elles sont ouvertes. On note, par ailleurs, que la rugosité sur l'ensemble de la surface du film a nettement augmenté, conséquence de la cristallisation du matériau.



**Fig. 5.20 :** Images MEB de la surface du dépôt de  $Ge_{0,47}Te_{0,53}$  après mesure par réflectométrie (recuit à  $400^{\circ}C$  sous atmosphère d'argon).

Pour comprendre l'origine de la formation de ces bulles et donc de l'instabilité thermique des matériaux « riches » en germanium, nous avons soumis les deux échantillons de composition  $Ge_{0,43}Te_{0,57}$  et  $Ge_{0,47}Te_{0,53}$  en état amorphe à une analyse thermogravimétrique (TGA pour *ThermoGravimetric Analysis*). Cette expérience consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon de matériau en fonction de la température sous atmosphère de gaz inerte (argon). La **Fig. 5.21** montre une diminution brutale de la masse à  $275^{\circ}C$  pour  $Ge_{0,47}Te_{0,53}$  et  $286^{\circ}C$  pour  $Ge_{0,43}Te_{0,57}$ , ce qui correspond aux températures pour lesquelles nous avons observé une chute de la réflectivité optique. Cette perte de masse est équivalente à 9,9% pour le premier matériau et 6,5% pour le second. Il est exclu que ce soit le germanium qui dégage puisque sa température d'évaporation est supérieure à  $900^{\circ}C$  à pression atmosphérique [Lide09]. Concernant le tellure, sa température d'évaporation est d'environ  $440^{\circ}C$  à pression atmosphérique [Lide09], ce qui est proche de la température atteinte lors du recuit mais nettement supérieur aux températures auxquelles se produit la perte de masse. Les derniers éléments en présence susceptibles de dégager sont donc les groupements organiques liés aux ligands incorporés dans le film. En effet, ces groupements issus de la décomposition des précurseurs peuvent se retrouver piégés dans le matériau s'ils ne sont pas correctement éliminés pendant la phase de dépôt. La quantité de carbone correspondant a été évaluée à 1% pour le matériau  $Ge_{0,47}Te_{0,53}$  (**Fig. 5.18(b)**). Or, il est connu que les composés organiques présentent des températures d'évaporation relativement faibles, dans notre cas, lors du recuit ces composés dégagent en formant des bulles dans le matériau qui « éclatent ».



**Fig. 5.21 :** Evolution de la masse d'échantillons de matériaux  $Ge_{0,43}Te_{0,57}$  et  $Ge_{0,47}Te_{0,53}$  en fonction de la température (courbe verte) mesurée par TGA. La dérivée en fonction de la température (courbe bleue) permet d'évaluer la température à laquelle se produit la perte de masse.



L'atmosphère réductrice lors de l'étape de dépôt ne semble pas assez importante pour éliminer efficacement les contaminants carbonés puisque les films de composition proches du stœchiométrique présentent des instabilités lors du recuit. Les conditions de procédé doivent donc être modifiées.

### 5.2.3- Elaboration en plasma d'hydrogène seul

Afin de rendre les matériaux stables thermiquement tout en conservant une composition proche du stœchiométrique, une solution est d'éliminer au maximum le carbone provenant des ligands incorporés dans la couche. Pour cela il faut donc améliorer la recombinaison chimique des résidus organiques lors de la phase de dépôt et, par conséquent, d'augmenter la quantité d'espèces réductrices dans le milieu réactionnel.

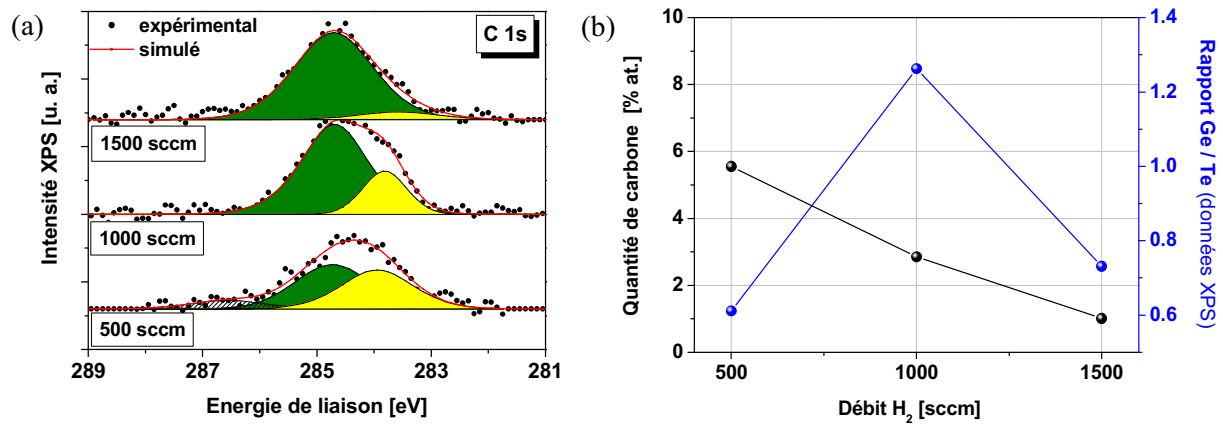
#### 5.2.3.1- Influence du débit d'hydrogène

Par la suite, seul l'hydrogène a été utilisé comme gaz procédé. Différents tests ont été effectués pour des débits d'hydrogène compris entre 500 sccm et 1500 sccm. A noter qu'une faible quantité d'argon (une dizaine de sccm) est toujours incorporée dans le milieu réactionnel en tant que gaz vecteur par les injecteurs de mélange. Les fréquences d'injection des deux précurseurs ont été ramenées à 0,4 Hz afin de diminuer la vitesse de croissance et d'obtenir une surface de film plus homogène, Pour compenser la difficulté d'incorporation du germanium, le temps d'ouverture de l'injecteur liquide du précurseur de germanium a été augmenté à trois millisecondes. Les nouveaux paramètres de dépôt sont résumés en **Tab. 5.7**.

<b>Paramètres d'injection :</b>	<b>tps dépôt [s]</b>	<b>f<sub>inj</sub> [Hz]</b>	<b>t<sub>ON liq. (Ge)</sub> [ms]</b>	<b>t<sub>ON liq. (Te)</sub> [ms]</b>	<b>t<sub>ON mél.</sub> [ms]</b>
	300	0,4	3	2	50
<b>Paramètres de dépôt :</b>	<b>P<sub>RF</sub> [W]</b>	<b>T<sub>sub</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>douche</sub> [°C]</b>	<b>D<sub>H2</sub> [sccm]</b>	<b>P [Torr]</b>
	200	200	150	500 - 1500	5

**Tab. 5.7 :** Modifications des paramètres de dépôt pour l'optimisation des dépôts GeTe par PE-MOCVD.

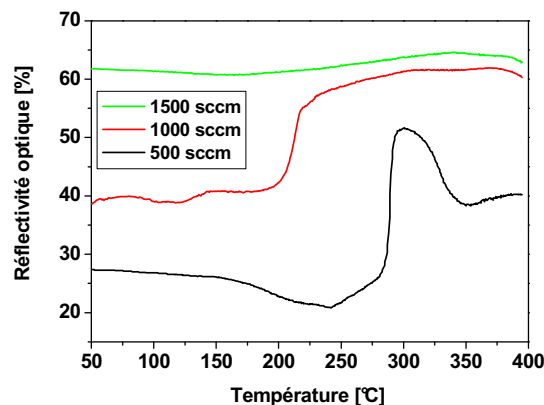
Les dépôts réalisés pour les différents débits d'hydrogène ont été analysés par XPS de façon quasi *in situ*. Les simulations des spectres de la région C 1s en fonction du débit d'hydrogène sont présentées en **Fig. 5.22(a)**. En supposant un taux de carbone lié à la pollution surfacique équivalent sur chaque dépôt (le temps de transfert sous vide entre la chambre de dépôt et l'XPS est le même), on remarque que l'intensité de la contribution à 283,5 eV attribuée au carbone lié à GeTe diminue considérablement avec l'augmentation du débit d'hydrogène. La contribution à 286,6 eV, correspondant au carbone dans les composés organiques, disparaît pour un débit de 1000 sccm d'hydrogène. Cette tendance est confirmée par la quantification des éléments (**Fig. 5.22(b)**) où le taux de carbone global diminue de 5,5% pour 500 sccm d'hydrogène (4,5% dus aux liaisons C-GeTe et 1% pour les groupements organiques) à 2,9% pour 1000 sccm puis à 1% pour 1500 sccm. Le rapport Ge / Te n'est pas une fonction linéaire du débit d'hydrogène. On remarque un maximum avec une sur-stoichiométrie en germanium pour un débit de 1000 sccm. Cette évolution résulte probablement de deux phénomènes différents de part et d'autre de ce maximum. L'augmentation du rapport de 0,61 pour 500 sccm à 1,26 pour 1000 sccm peut s'expliquer par une meilleure dissociation du précurseur de germanium avec élimination des résidus organiques, ce qui irait dans le sens des observations précédentes, à savoir que ce sont les matériaux présentant la plus forte teneur en germanium qui sont instable thermiquement. La diminution du rapport Ge / Te à 0,74 pour un débit de 1500 sccm d'hydrogène est probablement due à un état cristallin différent du matériau déposé comme nous allons le voir par la suite.



**Fig. 5.22 :** (a) Simulation des spectres XPS de la région C 1s de dépôts GeTe par PE-MOCVD en utilisant 500 sccm, 1000 sccm et 1500 sccm d'hydrogène. (b) Contamination carbonée et rapport Ge/Te issues de la simulation XPS des éléments en présence en fonction du débit d'hydrogène.

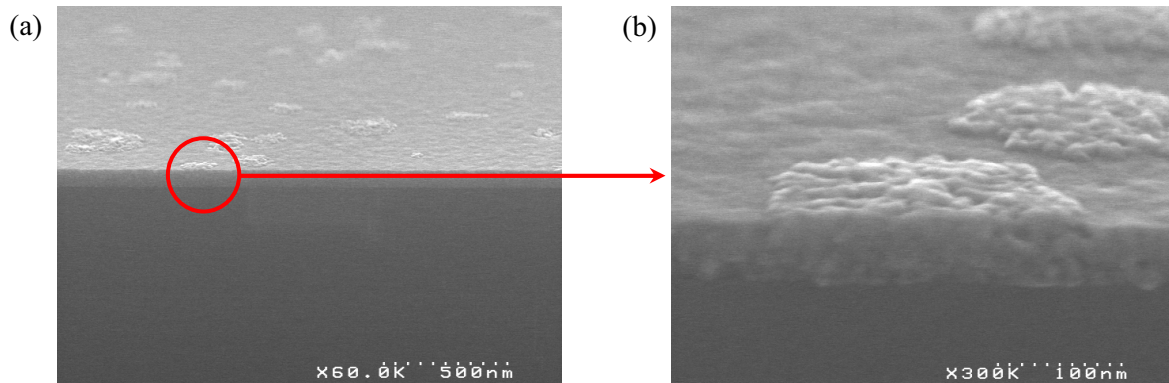
### 5.2.3.2- Evaluation des propriétés d'usage pour applications PCRAM

Les échantillons élaborés à partir des trois conditions de débit d'hydrogène ont été soumis à une analyse de la réflectivité optique en fonction de la température (**Fig. 5.23**). Concernant le matériau élaboré avec un débit de 500 sccm, l'évolution de la réflectivité optique est semblable à ce que l'on a pu observer précédemment, avec une transition cristalline abrupte se produisant vers 280°C suivie d'une diminution de la réflectivité vers 310°C jusqu'à un état intermédiaire entre la valeur de réflectivité à l'état amorphe et la valeur maximale à l'état cristallin. Pour 1000 sccm, l'effet le plus marquant est température de cristallisation vers 220°C, valeur nettement inférieure à celle du matériau élaboré avec 500 sccm, puis un état cristallin optiquement réfléchissant stable jusqu'à 400°C. Enfin, le comportement optique de l'échantillon réalisé avec 1500 sccm d'hydrogène est tout à fait remarquable puisque la valeur de la réflectivité optique reste constante tout le long du recuit à une valeur élevée correspondant à un état cristallin du matériau. Cette valeur est similaire à celle de l'échantillon cristallisé élaboré avec un débit de 1000 sccm. La cause de la cristallinité du matériau ainsi élaboré provient de la forte diminution du pourcentage de carbone incorporé dans le matériau (environ 1%). La température de cristallisation d'un tel matériau est donc attendue proche de celle du matériau GeTe de référence sans carbone, soit 185°C. Or la température de dépôt est de 200°C, donc supérieure à la température de cristallisation du matériau, d'où un dépôt cristallin.



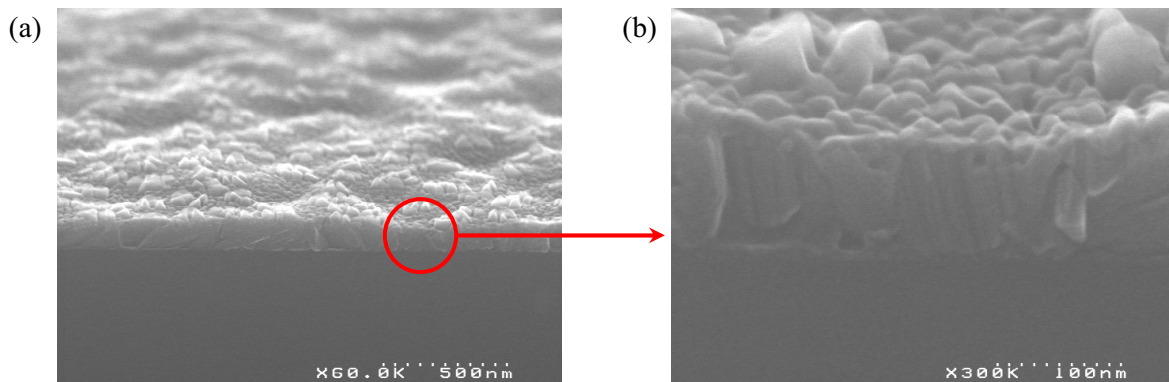
**Fig. 5.23 :** Evolution de la réflectivité optique en fonction de la température (rampe 20°C/min) des matériaux GeTe élaborés en utilisant 500 sccm, 1000 sccm et 1500 sccm d'hydrogène.

L'observation du film réalisé avec 1000 sccm (échantillon non recuit) nous indique que le dépôt est parfaitement recouvrant (**Fig. 5.24**). On peut toutefois apercevoir des petits « îlots » disséminés à la surface. Un agrandissement de ces formations nous montre une augmentation locale de la rugosité, avec un matériau qui semble plus ordonné sous forme de grains, en volume. Ces zones sont attribuées à un début de cristallisation du matériau. En effet, la température du substrat lors du dépôt (200°C) est très proche de la température de cristallisation du matériau élaboré, mesurée à 220°C. Même si la majeure partie du film est en état amorphe, il n'est pas exclu que pendant le temps de dépôt, il y ait localement nucléation puis croissance de grains cristallins. Cette hypothèse expliquerait alors pourquoi la valeur de réflectivité mesurée pour l'échantillon après dépôt est supérieure de 60% au niveau de réflectivité d'un matériau GeTe totalement amorphe.



**Fig. 5.24 :** Images MEB de la surface du dépôt GeTe réalisé avec 1000 sccm d'hydrogène.

La **Fig. 5.25** présente les images MEB de l'échantillon réalisé avec 1500 sccm (échantillon non recuit). On peut voir que le film est recouvrant sur la surface du substrat mais présente une morphologie très différente du dépôt précédent avec une rugosité beaucoup plus importante. Un zoom sur la tranche du film montre un matériau structuré de façon colonnaire en volume, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'un matériau déposé à l'état cristallin. Cette observation est d'autant plus remarquable que l'on a pu voir qu'il était, de façon générale, très difficile en MOCVD classique d'obtenir un matériau en état cristallin qui soit parfaitement recouvrant sur toute la surface du substrat.



**Fig. 5.25 :** Images MEB de la surface du dépôt GeTe réalisé avec 1500 sccm d'hydrogène.

### 5.2.3.3- Bilan

Le rôle de l'hydrogène semble déterminant dans l'élaboration d'un matériau GeTe présentant de bonnes propriétés de tenue en température. L'augmentation du débit d'hydrogène lors de l'étape de dépôt favorise la réduction des ligands organiques issus de la décomposition des précurseurs, limitant ainsi leur incorporation dans le film. Pour une température de dépôt de 200°C, donc légèrement supérieure à la température de cristallisation d'un matériau GeTe de référence, un débit de 1000 sccm d'hydrogène permet d'obtenir un matériau GeTe amorphe présentant environ 3% de carbone lié à GeTe qui cristallise vers 220°C. Un débit de 1500 sccm permet d'élaborer un matériau GeTe directement cristallin. L'intérêt d'élaborer un matériau directement cristallin pour les applications PCRAM est important puisque, pour pouvoir être fonctionnelle, une cellule mémoire PCRAM doit se présenter avec son matériau actif en matrice cristalline avant toute étape de programmation. Habituellement, le dépôt du matériau à changement de phase se fait par pulvérisation cathodique, d'où un matériau initialement amorphe, ce qui nécessite une étape de recuit supplémentaire pour cristalliser le matériau. Or, en raison du changement important de la masse volumique entre le matériau amorphe et le matériau cristallin, cette étape est susceptible d'entraîner des effets de délamination aux interfaces les plus fragiles, d'où une destruction de l'ensemble des dispositifs de la plaquette. Dans le cas du point de procédé avec un débit de 1500 sccm, il serait donc possible de supprimer cette étape de recuit ce qui allègerait le procédé de fabrication et éviterait toute dégradation des lignes métalliques supérieures suite à ce recuit.

Cependant, afin d'évaluer la conformité du film GeTe déposé par cette méthode, nous avons choisi d'optimiser le procédé d'élaboration avec des matériaux déposés amorphes.

## 5.2.4- Elaboration PE-MOCVD à basse température

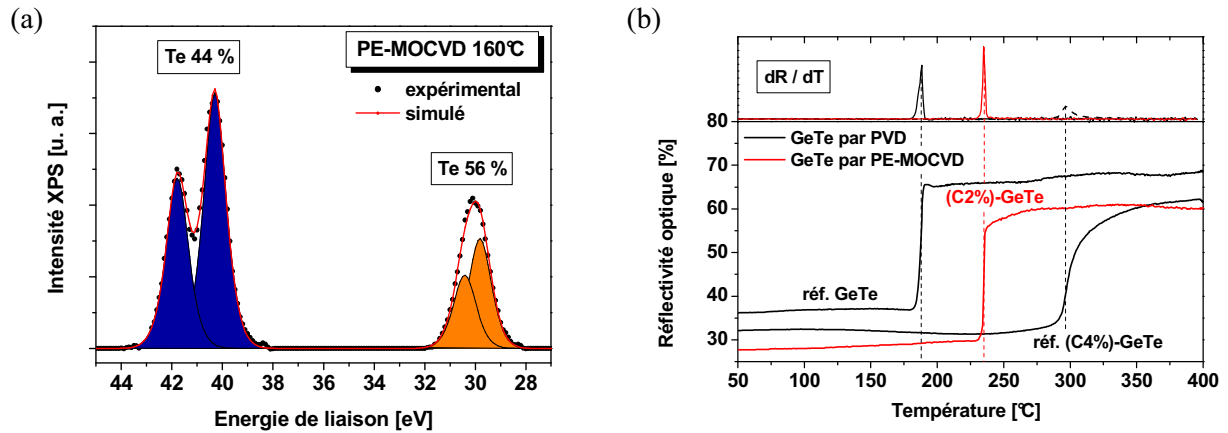
Nous avons vu précédemment que le film élaboré avec un débit d'hydrogène de 1000 sccm présentait probablement un début de cristallisation dû à une température de substrat proche de la température de cristallisation du matériau. Afin d'obtenir un matériau complètement amorphe nous avons donc diminué la température du substrat à 160°C, valeur inférieure à la température de cristallisation du composé GeTe de référence. Une température de substrat inférieure à cette valeur limiterait la part de décomposition des précurseurs due aux réactions thermiques à la surface du substrat et ainsi limiter au maximum l'incorporation de carbone.

### 5.2.4.1- Propriétés de transition de phase

Le matériau ainsi élaboré a été analysé par XPS. La simulation des spectres de la région Ge 3d et Te 4d révèle des doublets du germanium et du tellure aux énergies caractéristiques des liaisons Ge-Te (**Fig. 5.26(a)**). La quantification des éléments donne un rapport Ge/Te de 1,27 ce qui est très proche du rapport obtenu à partir du matériau GeTe réalisé par pulvérisation cathodique (rapport de 1,23 calculé à partir des mesures RBS données à la section 3.3.1 du chapitre 3). A noter que ce léger excédent de germanium peut être très important, en particulier dans le cas d'un dopage azote afin d'améliorer la capacité de rétention de l'information du matériau comme évoqué dans le chapitre 4.

La mesure de réflectivité optique en fonction de la température (**Fig. 5.26(b)**) montre que le matériau est bien amorphe après dépôt avec une valeur de réflectivité de 28%. On remarque que la transition cristalline est très abrupte, signe d'une vitesse de cristallisation très élevée. La température de cristallisation, déterminée par la position du pic de la dérivée, est égale à 235°C, ce qui reste supérieure à la température de cristallisation de GeTe de référence mais qui n'est pas surprenant outre mesure puisque la quantification XPS révèle un taux de carbone correspondant aux liaisons du carbone avec les éléments Ge et Te (contribution à 283,5 eV) d'environ 2%. L'azote n'est pas identifiable sur les spectres XPS. Par ailleurs, en comparant la variation de réflectivité optique à celles obtenues à partir des matériaux GeTe et GeTe dopé à 4% de carbone (matériaux élaborés par PVD), on constate que la transition du matériau élaboré par PE-MOCVD se situe entre celle de GeTe et de (C4%)-GeTe.

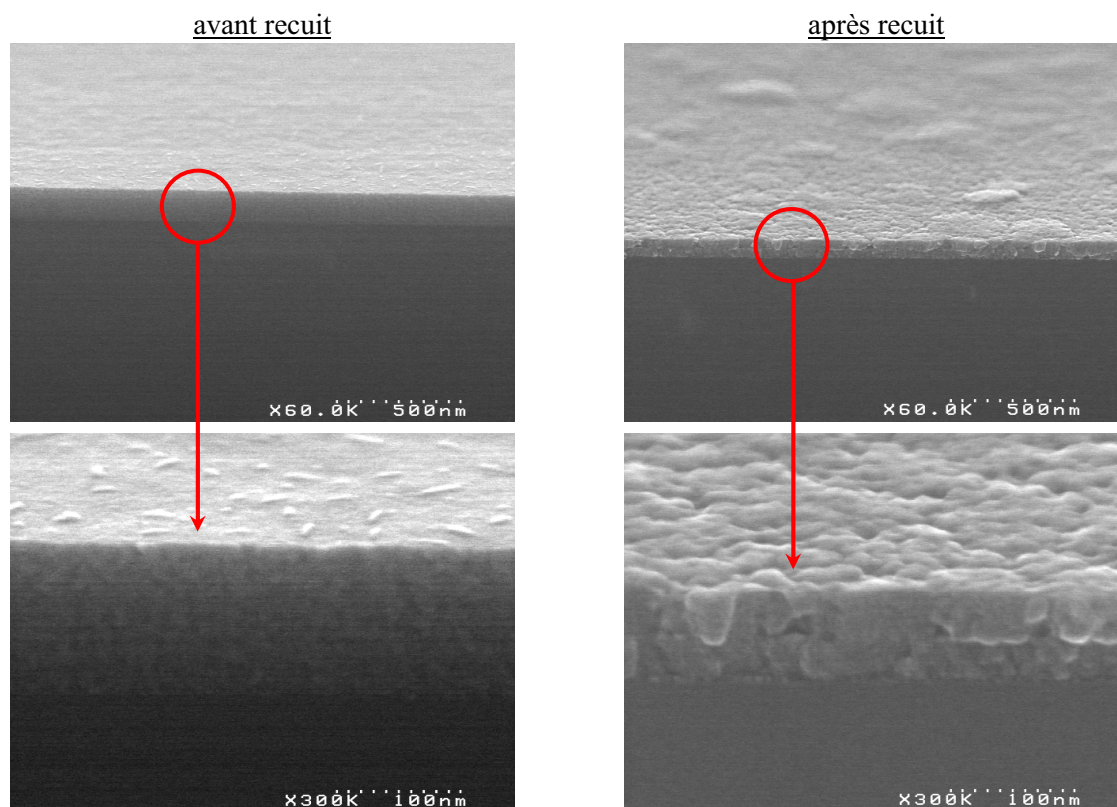
Enfin, il est à noter que le matériau reste stable jusqu'à 400°C. Il n'y a pas de dégazage de produits organiques au-delà de la température de cristallisation du matériau.



**Fig. 5.26 :** (a) Simulation des spectres XPS de la région Ge 3d et Te 4d du dépôt GeTe élaboré par PE-MOCVD à 160°C en utilisant 1000 sccm d'hydrogène. La quantification relative des deux éléments est indiquée en encadrés. (b) Evolution de la réflectivité optique en fonction de la température (rampe 20°C/min) du même dépôt (courbe rouge indiquant la quantification XPS pour le carbone). L'évolution de réflectivité des matériaux GeTe et (C4%)-GeTe élaborés par PVD est donnée pour comparaison (courbes noires).

#### 5.2.4.2- Morphologie du dépôt

La Fig. 5.27 illustre la qualité du film ainsi déposé avant et après recuit. La couche est parfaitement homogène sur la surface du substrat avec une très faible rugosité. Après recuit, on observe une augmentation de la rugosité avec une structuration du matériau ce qui est cohérent avec un matériau cristallin. Le film reste parfaitement recouvrant.

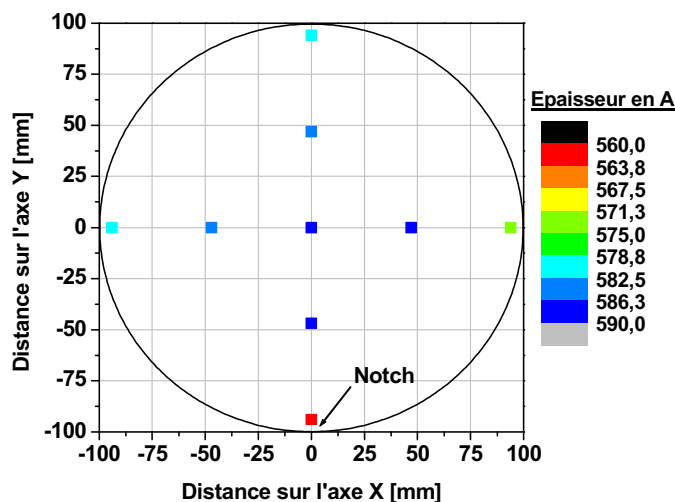


**Fig. 5.27 :** Images MEB de la surface du dépôt GeTe élaboré par PE-MOCVD à 160°C en utilisant 1000 sccm d'hydrogène avant et après recuit à 400°C sous atmosphère d'argon.

#### 5.2.4.3- Uniformité en épaisseur

Enfin nous avons contrôlé l'uniformité en épaisseur du dépôt à l'aide de mesures ellipsométriques. La réponse optique a dans un premier temps été simulée à partir d'un matériau GeTe de référence déposé amorphe par pulvérisation cathodique à l'aide d'une loi de dispersion de type Tauc-Lorentz [Jellison96] comme expliqué dans la section 3.1.2 du chapitre 3, puis implémentée dans un ellipsomètre automatique de modèle KLA Tencor UV 1280 pour ne simuler que l'épaisseur. La **Fig. 5.28** donne la distribution en épaisseur sur neuf points de mesure sur l'ensemble d'une plaquette de silicium 200 mm. On peut constater une très bonne uniformité en épaisseur avec une différence de seulement un nanomètre entre les points de mesure. L'épaisseur moyenne calculée est de 58,1 nm avec un écart-type de 1,6%. Seuls deux points juxtaposés, situés en bord de plaque présentent une épaisseur plus faible. Ceci provient de la configuration de l'équipement. Le problème pourrait être résolu en ajoutant un débit de gaz neutre sous le porte-substrat.

La différence des moindres carrés entre les données expérimentales et le modèle simulé est égale à 0,123 (moyenne sur les neuf points) avec un écart-type de 4,5%, ce qui montre que la réponse optique du matériau déposé est tout à fait similaire à celle de GeTe de référence en phase amorphe.



**Fig. 5.28 :** Distribution en épaisseur sur l'ensemble de la plaquette de silicium 200 mm mesurée par ellipsométrie sur un dépôt GeTe élaboré par PE-MOCVD à 160°C. Le repère (« notch ») de la plaquette est situé à l'extrémité inférieure.

### 5.2.5- Bilan sur le procédé PE-MOCVD

La mise en œuvre d'une assistance plasma au dépôt de GeTe à 200°C, en utilisant un mélange argon et hydrogène, a permis d'élaborer des films recouvrant complètement la surface du substrat silicium avec une vitesse de dépôt d'environ 0,2 nm/s. La différence d'épaisseur du dépôt sur l'ensemble de la plaquette 200 mm est ainsi inférieure à 2%. La composition du matériau élaboré est proche du stœchiométrique avec une faible contamination carbonée. Cependant, il s'avère que le matériau présente une température de cristallisation bien plus élevée que le composé GeTe de référence élaboré par pulvérisation cathodique et connaît une forte dégradation morphologique à hautes températures. Cette instabilité thermique est principalement due à des ligands organiques issus d'une mauvaise décomposition des précurseurs et incorporés dans le film. Ces composés organiques possédant une faible température d'évaporation ont tendance à dégazer lors du recuit et donc à endommager le matériau.

Ce problème a pu être résolu par l'incorporation d'une plus grande quantité d'éléments réducteurs dans le milieu réactionnel, en l'occurrence en augmentant le débit d'hydrogène. La qualité du matériau a ainsi pu être nettement améliorée puisque, pour une même température de dépôt proche de la température de cristallisation, il est possible d'élaborer le matériau en état amorphe ou cristallin en contrôlant la quantité de carbone par le débit d'hydrogène.

Une optimisation des paramètres de dépôt a été possible à basse température (160°C). Elle a permis l'élaboration d'un matériau  $\text{Ge}_{0,56}\text{Te}_{0,44}$  amorphe parfaitement recouvrant sur le substrat et présentant un taux de carbone de l'ordre de 2%. Ce carbone est directement lié aux éléments Ge et Te, le comportement du matériau peut ainsi être comparé à ceux des matériaux GeTe dopés carbone étudiés dans le chapitre 4. L'élément azote, présent dans les ligands de la molécule de précurseur de germanium, n'est, quant à lui, pas décelable par XPS. La transition cristalline est parfaitement abrupte, signe d'une cristallisation rapide et a lieu à 235°C, température qui se situe entre la température de cristallisation de GeTe de référence (180°C) et GeTe dopé à 4% de carbone (300°C) élaborés par PVD.

De ces études, nous pouvons déduire plusieurs paramètres du procédé permettant la mise au point d'un film GeTe aux caractéristiques précises :

- La nature cristalline ou amorphe du matériau élaboré peut être obtenue par variation de la température de dépôt ou du débit d'hydrogène introduit dans le milieu réactionnel lors de l'étape de dépôt.
- La composition du matériau GeTe et le taux de carbone incorporé dans le film est ajustable grâce aux débits de précurseurs et d'hydrogène.

Le rôle de l'hydrogène sera discuté plus en détails dans le dernier paragraphe de ce chapitre.



### 5.3- Reproductibilité et nettoyage de la chambre

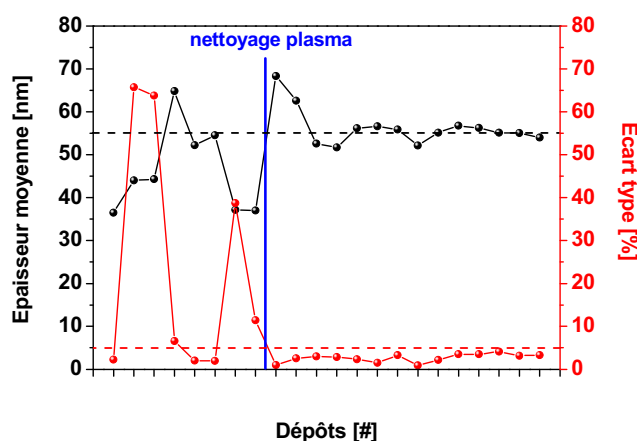
Un inconvénient majeur du dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma est d'engendrer un dépôt sur toutes les surfaces de la chambre d'élaboration. En effet, les réactions de décomposition n'ayant plus lieu uniquement à la surface du substrat mais au sein du plasma, les différents éléments décomposés ont donc la possibilité de partir dans toutes les directions et de se déposer sur la première surface rencontrée. Ceci modifie donc les conditions lors du dépôt et peut entraîner une dérive du procédé. Il est donc essentiel de pouvoir nettoyer la chambre de façon *in situ*, c'est-à-dire sans remise à l'air puisque les précurseurs (et leurs résidus) sont considérés comme toxiques.

#### 5.3.1- Mise en évidence de l'instabilité du procédé

De nombreux dépôts ont été nécessaires à l'optimisation des paramètres d'élaboration. Nous avons pu constater qu'après un certain nombre de dépôts, les différentes grandeurs mesurées (composition, stabilité thermique, uniformité en épaisseur) ne suivaient plus aucune tendance logique en fonction de la valeur des paramètres d'élaboration.

La **Fig. 5.35** présente l'épaisseur moyenne d'une série de films élaborés ainsi que l'écart type mesuré entre les neuf points de mesure sur une plaquette 200 mm. Sur la figure, les huit premiers points font déjà suite à une série d'une vingtaine de dépôts. On observe sur ces huit points une très forte dispersion de l'épaisseur moyenne ainsi que de l'écart type, malgré des paramètres de dépôt équivalents. Un nettoyage plasma de la chambre entre les dépôts 8 et 9 permet de stabiliser ces deux grandeurs sur les quinze dépôts suivants.

Cet exemple illustre donc bien la dérive du procédé d'élaboration au fil du temps, qui peut cependant être corrigée grâce à la mise en œuvre régulière d'un procédé de nettoyage plasma de la chambre de dépôt. Nous allons maintenant déterminer la procédure et les paramètres du nettoyage plasma.



**Fig. 5.29 :** Evolution de l'épaisseur moyenne des dépôts GeTe par PE-MOCVD et de l'écart-type calculé sur neuf points de mesure.

### 5.3.2- Développement du procédé de nettoyage plasma

L'objectif d'un plasma de nettoyage est de graver les espèces déposées sur les parois du réacteur et de les éliminer par recombinaisons chimiques en espèces volatiles qui seront éliminées par le système de pompage. Ainsi les plasmas à base de gaz fluorés sont particulièrement indiqués pour ce genre de procédé puisque le fluor est un des éléments chimiques les plus électronégatifs, ce qui favorise les recombinaisons chimiques.

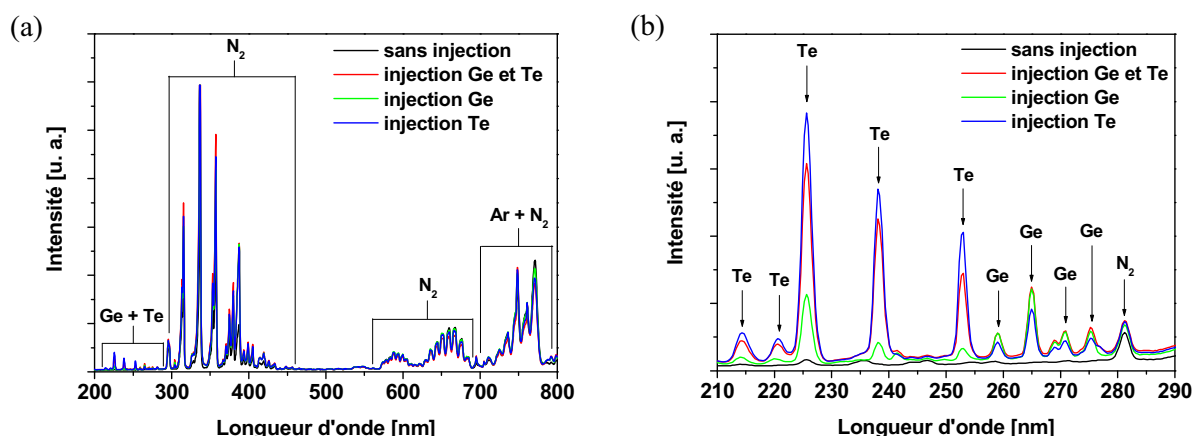
#### 5.3.2.1- Identification des raies d'émission optique

Afin de comprendre les mécanismes de gravure et d'optimiser les paramètres de nettoyage, les plasmas ont été analysés par spectroscopie d'émission optique.

N'ayant que très peu d'informations sur la désexcitation radiative des éléments germanium et tellure ionisés, nous avons dans un premier temps identifié les raies d'émission optique de ces éléments au sein d'un plasma de gaz neutre Ar / N<sub>2</sub>. La **Fig. 5.36(a)** montre les spectres d'émission sur le domaine de longueurs d'onde visibles entre 200 nm et 800 nm pour un plasma seul, un plasma avec injection des précurseurs de germanium et de tellure, un plasma avec uniquement injection de germanium et un plasma avec uniquement injection de tellure. Ces spectres présentent différents groupements de raies caractéristiques des systèmes argon (principalement entre 700nm et 800 nm) et azote (principalement entre 300 nm et 450 nm, entre 550 nm et 700 nm et entre 700 nm et 800 nm) [Pearse65]. Entre 200 nm et 300 nm il apparaît des raies visibles seulement lors de l'injection des précurseurs et donc correspondant aux éléments Ge et Te.

La **Fig. 5.36(b)** présente un agrandissement du spectre d'émission entre 210 nm et 290 nm. On constate que sans injection, une seule raie correspondant à la molécule N<sub>2</sub> est clairement visible vers 281 nm. L'injection simultanée des deux précurseurs fait apparaître tout un système de raies sur ce domaine, en plus de la raie de N<sub>2</sub> à 281 nm. L'injection de Ge seul montre une prédominance des raies entre 260 nm et 280 nm alors que l'injection de Te seul engendre une prédominance des raies entre 210 nm et 250 nm. A noter que les raies d'émission des deux éléments sont toujours visibles, même si l'un des précurseurs est injecté seul. Ceci s'explique par la présence des deux éléments sur les parois de la chambre qui sont légèrement gravés et réintroduits dans le plasma par bombardement ionique.

Cette expérience nous a donc permis de définir un domaine de longueur d'onde utile pour le suivi des éléments germanium et tellure pendant le nettoyage.



**Fig. 5.30 :** Spectres d'émission optique (a) entre 200 nm et 800 nm et (b) entre 210 nm et 290 nm d'un plasma Ar / N<sub>2</sub> réalisé dans le réacteur AltaCVD après plusieurs dépôt GeTe.

### 5.3.2.2- Définition des conditions plasma

Le procédé de nettoyage de la chambre consiste en un plasma Ar / NF<sub>3</sub>. L'argon est utilisé pour augmenter l'efficacité d'ionisation du plasma, le débit a été fixé initialement à 500 sccm. Le gaz NF<sub>3</sub> permet d'assurer l'introduction de fluor dans le milieu réactionnel par voie gazeuse avec un minimum de danger en cas de fuite de la ligne de gaz. Le débit a été fixé initialement à 150 sccm. La puissance RF appliquée entre la douchette et le porte-substrat est de 800 W.

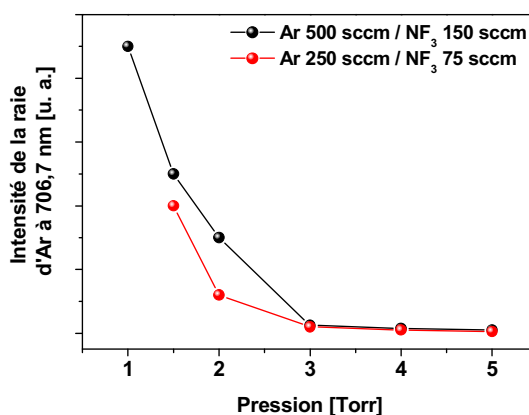
La première expérience réalisée a été de vérifier que le plasma de nettoyage n'interagissait pas avec le matériau constitutif du réacteur, autrement dit que le procédé de nettoyage ne gravait pas l'aluminium des parois ou de la douchette. Pour cela, nous avons introduit dans le réacteur une plaquette de silicium recouverte par un dépôt d'aluminium d'une épaisseur de 60 nm que nous avons soumis à un plasma Ar / NF<sub>3</sub>. La plaquette a ensuite été analysée par XRR.

Les résultats de simulation XRR avant et après plasma de nettoyage sont présentés en **Tab. 5.8**. On peut constater que le film d'aluminium présente les mêmes propriétés physiques avant et après plasma avec une épaisseur et une densité équivalente, ce qui montre que l'aluminium n'a été ni gravé ni modifié pendant le traitement plasma. En outre, la valeur de rugosité reste constante, ce qui prouve que rien n'a été déposé en surface.

	épaisseur [nm]	densité [g/cm <sup>3</sup> ]	rugosité [nm]
avant plasma	59,7	2,8	6
après 630 sec. de plasma	59,9	2,8	5,8

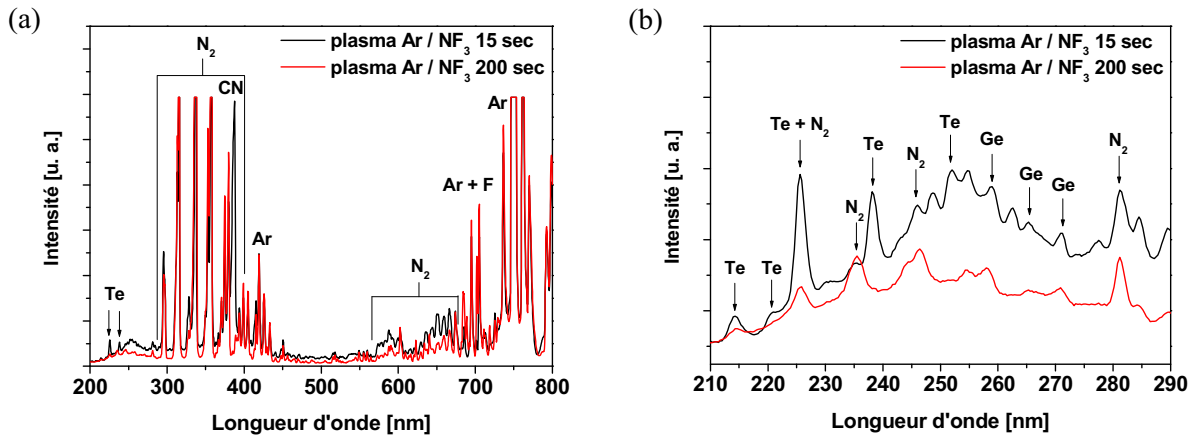
**Tab. 5.8 :** Propriétés physiques du dépôt d'aluminium issues de la simulation des spectres XRR avant et après plasma Ar / NF<sub>3</sub>.

Afin d'optimiser les paramètres du procédé, le plasma a été étudié en fonction de la pression (**Fig. 5.37**). On observe une augmentation importante de l'intensité lumineuse en dessous de 3 Torr. En considérant que la température électronique reste comparable sur ce domaine de pression, on peut en déduire que, plus la pression est faible, plus le plasma est dense. Nous avons donc décidé de réduire de moitié les débits, fixés initialement à 500 sccm pour l'argon et à 150 sccm pour NF<sub>3</sub>, et d'utiliser la pression la plus faible possible pour laquelle le plasma est stable : 1,5 Torr. Les expériences suivantes ont montré que l'intensité est quasi linéaire avec la puissance RF. La puissance RF a été réduite à 500 W pour éviter des dommages sur le porte-substrat et la douchette. Cela facilite également la mesure spectroscopique car le plasma est moins lumineux, ce qui évite la saturation du capteur CCD dont le temps d'intégration est déjà au minimum (20 ms).



**Fig. 5.31 :** Evolution de l'intensité d'un plasma Ar / NF<sub>3</sub> en fonction de la pression (raie Ar 706,7 nm).

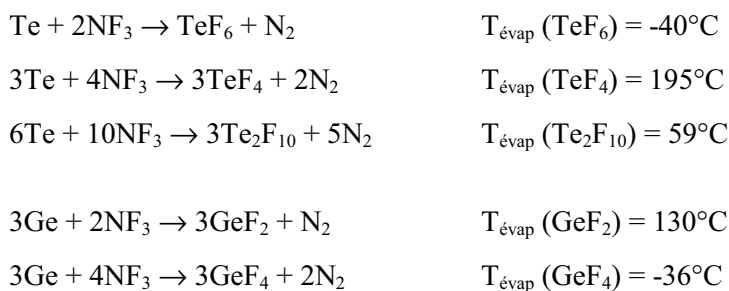
Nous avons cherché à identifier les raies visibles du spectre du plasma Ar / NF<sub>3</sub> (1,5 Torr, 500 W, 350 sccm de débit total) dans le but de suivre l'évolution des espèces présentes dans l'enceinte au cours du nettoyage. La **Fig. 5.38(a)** montre les spectres d'émission optique du plasma de nettoyage entre 200 nm et 800 nm après 15 secondes puis après 200 secondes. Les systèmes de raies principaux sont identifiés comme appartenant à l'argon et au fluor entre 700 nm et 800 nm, pour l'argon vers 425 nm et à la molécule N<sub>2</sub> entre 300 nm et 400 nm et entre 550 nm et 700 nm [Pearse65]. La **Fig. 5.38(b)** représente le domaine entre 210 nm et 290 nm où apparaissent les raies de Ge et de Te. Après 200 secondes, les raies principales de Te ont totalement disparues. L'effet est clairement visible sur les raies à 221 nm, à 238 nm et à 252 nm. Cependant, les raies du germanium sont toujours présentes après 200 secondes même si leur intensité a globalement diminuée. Il semble donc que le plasma fluoré ne soit efficace que sur le tellure.



**Fig. 5.32 :** Spectres d'émission optique entre (a) 200 nm et 800 nm et (b) 210 nm et 290 nm d'un plasma Ar / NF<sub>3</sub> après 15 secondes (courbe noire) et après 200 secondes (courbe rouge) réalisé dans le réacteur AltaCVD après plusieurs dépôts GeTe.

### 5.3.2.3- Mécanismes de gravure fluorée

D'après les données thermodynamiques des composés fluorés à base de tellure et de germanium [Lide09], les mécanismes de gravure fluorée envisagés sont les suivants :



La température des parois de la chambre étant fixée à 90°C, les composés TeF<sub>6</sub>, Te<sub>2</sub>F<sub>10</sub> et GeF<sub>4</sub> peuvent en théorie facilement dégazer et être éliminés dans le système de pompage. Le composé GeF<sub>2</sub> qui est présent sur la douche de répartition peut aussi dégazer puisque la température de celle-ci a été au minimum de 130°C pendant nos tests. Cependant, il faut noter que le germanium est toujours présent dans le plasma, même après 200 secondes. L'explication la plus probable provient de l'azote libéré au cours des réactions de fluoration qui peut lui-même venir nitrurer le germanium en raison de leur forte affinité chimique, rendant ainsi la gravure du germanium beaucoup plus difficile. L'étape de nettoyage au plasma fluoré permet donc d'éliminer une grande partie des résidus du dépôt mais reste incomplet. Nous allons voir comment finaliser le nettoyage et éliminer le germanium.

### 5.3.3- Reconditionnement de la chambre

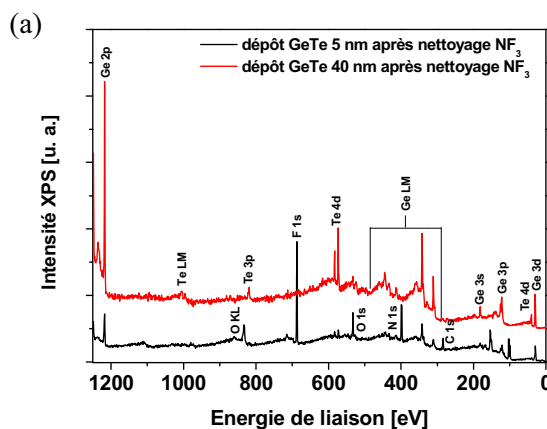
#### 5.3.3.1- Influence du plasma de nettoyage sur les dépôts

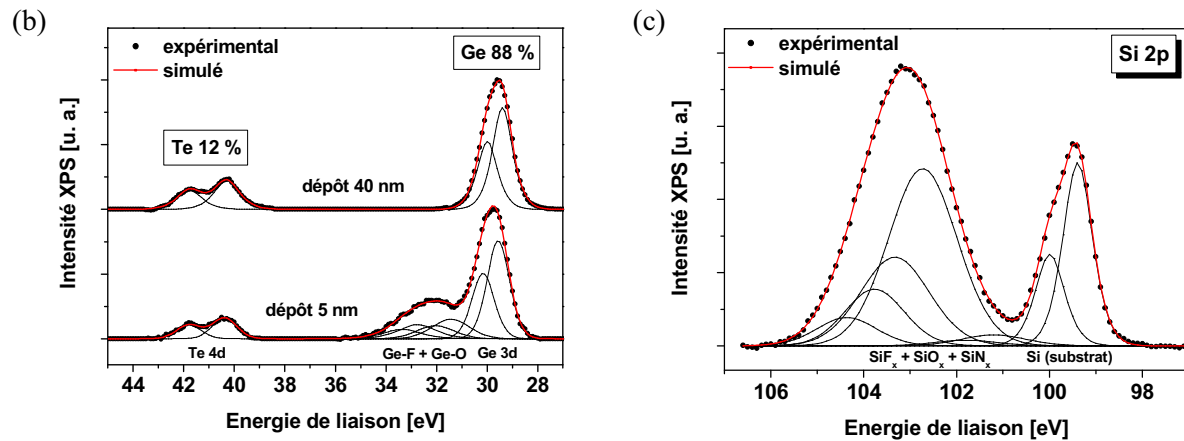
Comme nous l'avons vu précédemment, le nettoyage plasma permet de corriger la dérive du procédé de dépôt, cependant il est important de regarder en détail l'influence du plasma de nettoyage sur les dépôts suivants et de vérifier qu'il n'engendre pas de contamination supplémentaire. Pour cela, nous avons effectué une analyse XPS quasi *in situ* d'un dépôt de GeTe d'une épaisseur estimée à 5 nm et d'un dépôt d'épaisseur estimée à 40 nm réalisés tout de suite après un nettoyage plasma de 300 secondes.

La **Fig. 5.39(a)** montre les spectres XPS de ces deux dépôts GeTe. Sur le spectre du dépôt 5nm, on constate la présence importante de fluor (F 1s vers 690 eV) et d'azote (N 1s vers 390 eV), des traces de germanium et de tellure sont visibles. A noter la présence inattendue du pic d'oxygène O 1s vers 530 eV. On rappelle que l'étape de dépôt est systématiquement précédée d'une étape de préparation de surface à l'aide d'un plasma d'hydrogène dont nous avons vu qu'un des effets était de graver l'interface SiO<sub>2</sub> du substrat de silicium. Concernant le dépôt de 40 nm, les pics de fluor, d'azote et d'oxygène ont disparus, mais on voit que le germanium est largement prédominant par rapport au tellure alors que les paramètres de dépôt devraient permettre de réaliser un composé proche du stœchiométrique (Ge<sub>0,56</sub>Te<sub>0,44</sub> mesuré précédemment au paragraphe 5.2.4.1).

Les simulations des spectres des régions Ge 3d et Te 4d réalisées à partir des deux dépôts confirment les observations précédentes (**Fig. 5.39(b)**). En effet, le film de 5 nm est composé à 88% de germanium et seulement à 12% de tellure. La simulation fait apparaître plusieurs contributions du pic de germanium : outre le pic principal dû aux liaisons avec le tellure, on voit la présence de deux doublets supplémentaires à plus hautes énergies ; l'un probablement dû aux liaisons avec l'oxygène et l'autre attribué aux liaisons avec le fluor. L'origine de germanium fluoré provient directement du substrat.

La **Fig. 5.38(c)** montre la simulation de la région Si 2p réalisée à partir du dépôt 5 nm. En conditions normales, on ne devrait voir que le doublet du silicium du substrat vers 99 eV puisque la surface a été soumise à un plasma d'hydrogène. Or, on voit clairement que le pic majoritaire se situe vers 103 eV, il se décompose au minimum en trois composantes attribuées aux liaisons Si-O d'une part (confirmé par la présence du pic d'oxygène) et de liaisons Si-F ou Si-N d'autre part (l'augmentation de l'intensité du pic à 103 eV par rapport au spectre d'un substrat de référence ne peut s'expliquer que par la présence de nouvelles contributions).





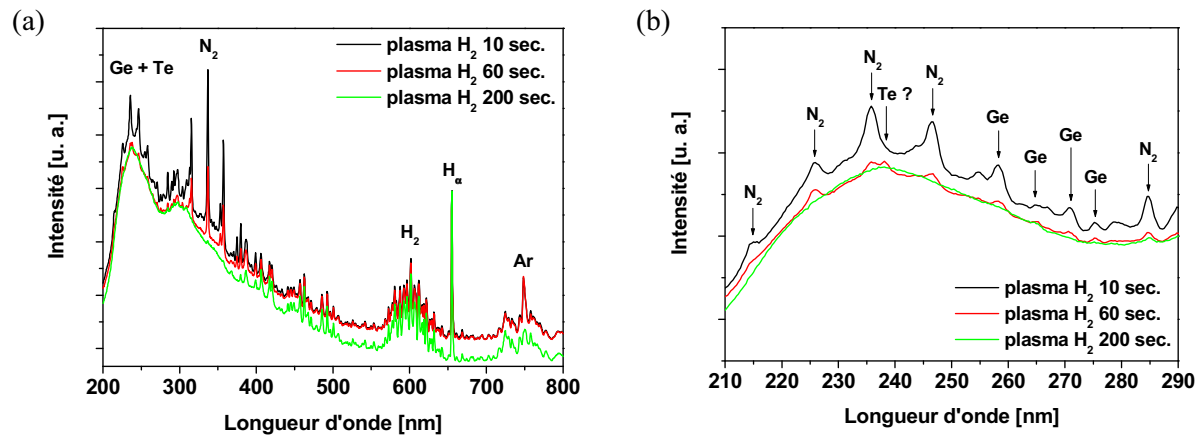
**Fig. 5.33 :** (a) Spectres XPS d'un substrat silicium après 30 secondes de dépôt (courbe noire) et après 180 secondes de dépôts (courbe rouge) consécutives à un plasma de nettoyage Ar / NF<sub>3</sub>. (b) Simulation des spectres de la région Ge 3d et Te 4d et quantification relative des deux éléments. (c) Simulation du spectre XPS de la région Si 2p après 30 secondes de dépôt.

Le plasma de nettoyage entraîne donc d'importants résidus de fluor dans le réacteur qui vont passiver la surface du substrat de silicium dès l'amorçage du plasma de traitement hydrogène, empêchant ainsi l'hydrogénation correcte de la surface, d'où la présence de liaisons Si-O, voire Si-O-F. Lors des premiers instants de l'étape de dépôt, seul le germanium vient s'accrocher à la surface. Le tellure s'incorpore alors difficilement en raison d'une mauvaise préparation de la surface. Le germanium est ensuite lui-même passivé avec le fluor, empêchant la formation de liaisons Ge-Te. Il en résulte un matériau beaucoup plus riche en germanium avec une interface de type Ge-F avec le substrat.

### 5.3.3.2- Ajout d'un plasma hydrogène après le plasma de nettoyage

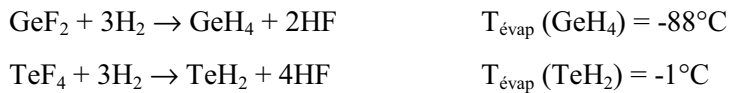
Il est indispensable d'éliminer les résidus fluorés provenant du plasma de nettoyage. Pour cela nous avons ajouté une étape supplémentaire après le plasma fluoré appelée étape de « reconditionnement » de la chambre à l'aide d'un plasma d'hydrogène. En effet, l'introduction d'hydrogène permettrait de recombinaison le fluor avec de l'hydrogène pour former des composés de type hydrures de fluor volatils. Un débit de 500 sccm d'hydrogène a donc été introduit dans l'enceinte à 3 Torr pendant 300 secondes à la suite du plasma Ar / NF<sub>3</sub>. La puissance RF appliquée entre la douchette et le porte-substrat est de 300 W.

Les spectres d'émission optique entre 200 nm et 800 nm après 10 secondes, 60 secondes et 200 secondes de plasma d'hydrogène sont présentés en **Fig. 5.40(a)**. Les systèmes de raies principaux ont été identifiés comme provenant de l'argon résiduel entre 700 nm et 800 nm, de N<sub>2</sub> entre 300 nm et 400 nm et de l'hydrogène vers 600 nm avec la raie principale H<sub>α</sub> à 656 nm. Sur le domaine de longueurs d'onde entre 210 nm et 290 nm, seules les raies de germanium sont présentes après 10 secondes (**Fig. 5.40(b)**). Les raies entre 200 nm et 250 nm sont principalement identifiées comme appartenant à la molécule N<sub>2</sub>. Après 60 secondes de plasma H<sub>2</sub>, seule la raie principale de Te à 238 nm est visible, l'intensité des raies a nettement diminuée. Après 200 secondes, on ne distingue plus que le fond continu. Le spectre sur toute la gamme de longueur d'onde ne présente plus que les systèmes de raies de l'hydrogène.



**Fig. 5.34 :** Spectres d'émission optique entre (a) 200 nm et 800 nm et (b) 210 nm et 290 nm d'un plasma  $H_2$  après 15 secondes (courbe noire), 60 secondes (courbes rouge) et après 200 secondes (courbe verte) consécutives à un plasma de nettoyage Ar /  $NF_3$ .

Le plasma d'hydrogène permet donc d'éliminer les résidus d'azote et d'argon issu du plasma de nettoyage. Comme aucune raie caractéristique du fluor n'est visible, nous supposons que le fluor a bien été éliminé en même temps que l'azote. Un second intérêt de cette étape de reconditionnement est de permettre un nettoyage complet des éléments persistants Te et surtout Ge. Nous supposons que ces éléments sont présents sur les parois lors de l'amorçage du plasma d'hydrogène sous forme de composés fluorés  $GeF_2$  et  $TeF_4$ . En effet, leurs températures d'évaporation sont les plus élevées parmi celles des autres composés fluorés (respectivement  $130^\circ C$  et  $195^\circ C$ ). Les mécanismes de gravure hydrogénés envisagés sont les suivants :



Les températures d'évaporation très basses des deux composés hydrogénés  $GeH_4$  et  $TeH_2$  [Lide09] permettent donc d'envisager une élimination efficace par dégazage, même à la faible pression du réacteur.

### 5.3.3.3- Suivi *in situ* du nettoyage de la chambre

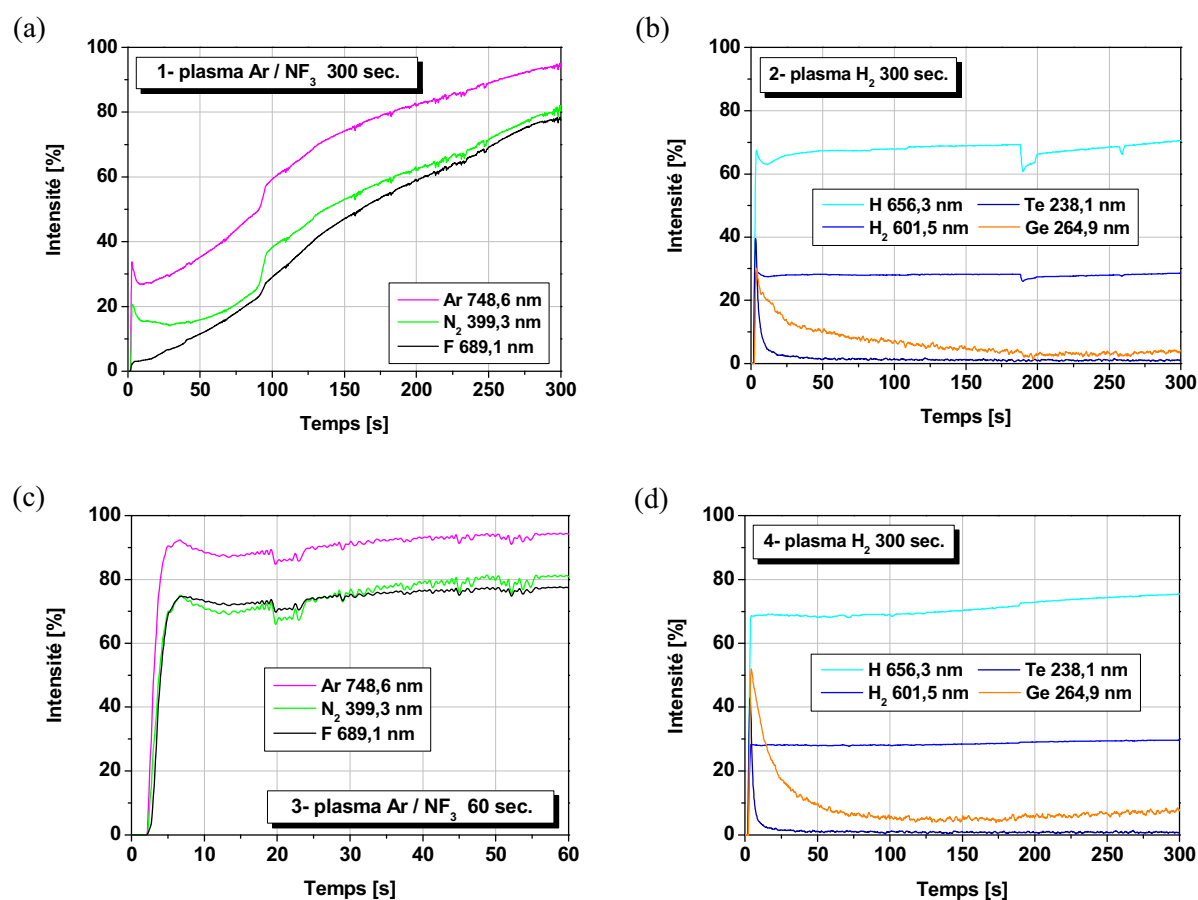
La mise en place d'un suivi de type « *endpoint* » nous a permis d'observer l'évolution en temps réel des raies d'émission optique les plus caractéristiques, en particulier celles dues au fluor car elles peuvent indiquer l'avancement du nettoyage. Plus elles sont intenses, moins le fluor libéré lors de la dissociation du  $NF_3$  est consommé et donc plus la chambre est propre. Dans l'idéal, l'intensité de ces raies est constante lorsque l'enceinte est complètement nettoyée, mais le plasma n'est pas stable à la fin de l'étape de nettoyage, peut-être à cause du caractère électronégatif de celui-ci provoqué par les ions  $F^-$ .

Pour définir un critère de propreté de la chambre, une succession de plasmas de nettoyage fluorés et de reconditionnements hydrogénés a été réalisée. L'évolution en intensité des différentes raies caractéristiques au cours du temps est présentée en **Fig. 5.41**. Nous avons choisi les raies d'argon vers 749 nm, de  $N_2$  vers 399 nm et de fluor vers 689 nm pour le suivi du plasma fluoré. Pour le plasma hydrogéné, nous avons suivi les raies  $H_\alpha$  vers 656 nm,  $H_2$  vers 601 nm, de tellure vers 238 nm et de germanium vers 265 nm.

Lors du premier plasma Ar /  $NF_3$  (**Fig. 5.41(a)**), après quelques secondes de stabilisation du plasma, les trois raies Ar,  $N_2$  et F voient leur intensité augmenter régulièrement pendant les 300 secondes sans qu'il n'y ait d'effet de saturation, ce qui montrerait que le fluor n'est plus consommé. Lors du plasma

de reconditionnement consécutif (**Fig. 5.41(b)**), on constate une diminution très rapide de l'intensité de la raie de Te, signe que les résidus de Te dans l'enceinte sont en faibles quantités et sont éliminés rapidement. L'intensité de la raie de Ge diminue plus progressivement et devient inférieure à 5% après 150 secondes de plasma  $H_2$ .

Au second plasma de nettoyage (**Fig. 5.41(c)**), les intensités des trois raies suivies (Ar,  $N_2$  et F) augmentent très brusquement pendant les premières secondes (stabilisation du plasma) et restent stables (valeurs entre 70% et 80% pour les raies  $N_2$  et F et entre 85% et 95% pour la raie Ar) pendant les 60 secondes. Finalement, le dernier plasma d'hydrogène (**Fig. 5.41(d)**) entraîne là aussi une diminution très rapide de l'intensité de la raie de Te. L'intensité de la raie de Ge diminue plus rapidement et devient inférieure à 5% après 100 secondes. Toutefois, il apparaît que le germanium est encore présent au second cycle plasma de nettoyage / plasma de reconditionnement.



**Fig. 5.35 :** Evolution dans le temps de l'intensité relative des raies (a) et (c) Ar,  $N_2$  et F et (b) et (d)  $H_\alpha$ ,  $H_2$ , Te et Ge lors (a) d'un plasma Ar /  $NF_3$  de 300 secondes suite à une série de dépôt GeTe puis (b) d'un plasma  $H_2$  de 300 secondes consécutif, puis (c) d'un nouveau plasma Ar /  $NF_3$  de 60 secondes et enfin (d) d'un dernier plasma  $H_2$  de 300 secondes.

Grâce à la mise en place du suivi « endpoint » pendant le plasma de nettoyage  $NF_3$ , nous pouvons suivre l'évolution de la concentration du fluor dans la chambre et ainsi déterminer le temps de nettoyage adéquat. La valeur de saturation pour les intensités des raies  $N_2$  et F lors du second plasma est d'environ 70%, c'est donc cette valeur qui a été choisi comme *endpoint* du plasma fluoré.

Après plusieurs essais, il apparaît que la solution la plus efficace pour éliminer le germanium est d'alterner plusieurs phases de plasma  $H_2$  et de pompage après un seul plasma de nettoyage Ar /  $NF_3$ .



Cela permet une meilleure élimination des composés fluorés générés dans le plasma dont les effets de dissociation et de recombinaison entrent très vite en compétition. Plutôt que de modifier la durée du plasma, il est plus efficace de purger la chambre pour pomper les composés fluorés puis de refaire à nouveau un plasma et reformer des composés avec le fluor restant. Les meilleurs résultats (résidus de germanium équivalents à ceux du tellure) ont été obtenus en alternant trois cycles plasma H<sub>2</sub> / pompage avec un premier plasma légèrement plus long selon la séquence suivante :

- plasma H<sub>2</sub>, 300 W, 5 min
- pompage (pression < 50 mTorr)
- plasma H<sub>2</sub>, 300 W, 2 min
- pompage (pression < 50 mTorr)
- plasma H<sub>2</sub>, 300 W, 2 min
- pompage (pression < 50 mTorr)

### 5.3.4- Bilan sur le nettoyage de la chambre par plasma

Les nombreux dépôts nécessaires à l'optimisation du matériau GeTe par PE-MOCVD ont entraîné une dérive manifeste du procédé d'élaboration. Le développement d'une étape de nettoyage *in situ* du réacteur est alors indispensable pour la réalisation contrôlée de films GeTe. Cette étape de nettoyage est réalisée en deux temps par un premier plasma Ar / NF<sub>3</sub> dit de « nettoyage » utilisant le fort pouvoir réducteur du fluor pour éliminer les résidus de précurseurs déposés sur les parois du réacteur, puis par une succession de trois plasmas H<sub>2</sub> dits de « reconditionnement » alternés par des phases de pompage de l'enceinte du réacteur. L'hydrogène assure deux rôles : (i) l'élimination du fluor et de l'azote résultant de la dissociation de NF<sub>3</sub> et persistant dans l'enceinte et (ii) la recombinaison avec le germanium et le tellure présents sous formes de composés fluorés non éliminés en formant des composés hydrogénés volatils.

Cette étape de reconditionnement est indispensable pour la qualité des premiers dépôts suivants puisque sans cela, le fluor a tendance à passiver la surface du substrat lors de l'amorçage du plasma H<sub>2</sub> de traitement de surface et ainsi à saturer les premières couches de germanium pour former des liaisons Ge-F limitant fortement l'incorporation du tellure.

L'utilisation de cette étape de nettoyage tous les vingt dépôts environ permet d'assurer une bonne reproductibilité des grandeurs mesurées sur les matériaux déposés.

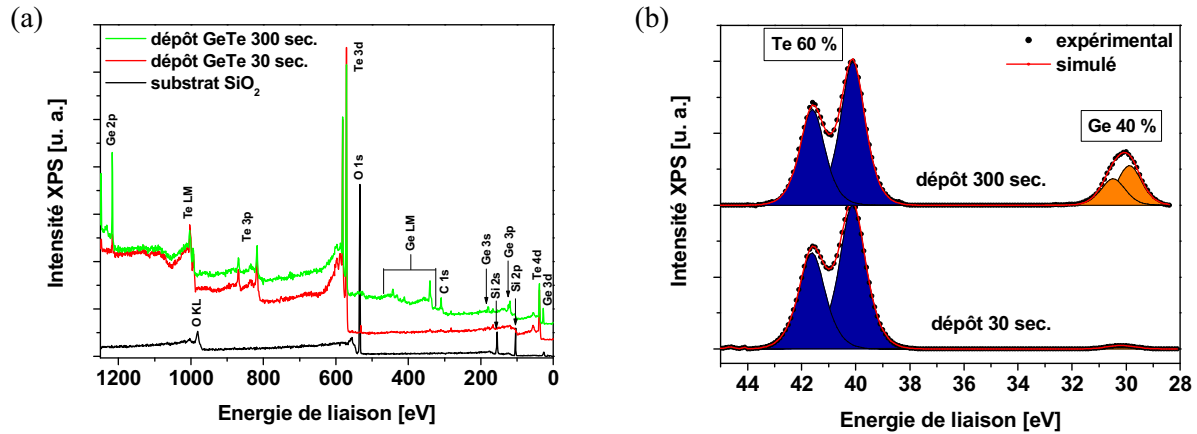
## 5.4- Intégration du procédé dans la fabrication des PCRAM

Après avoir déterminé des points de fonctionnement permettant le dépôt de GeTe par PE-MOCVD, il s'agit maintenant de vérifier que ce dernier puisse être utilisé dans la fabrication des cellules mémoire PCRAM confinées. En particulier, le matériau doit pouvoir être déposé sur les différents matériaux constitutifs de la cellule mémoire et le dépôt doit être complètement recouvrant même sur des structures à forts facteurs de forme.

### 5.4.1- Influence de la nature du substrat

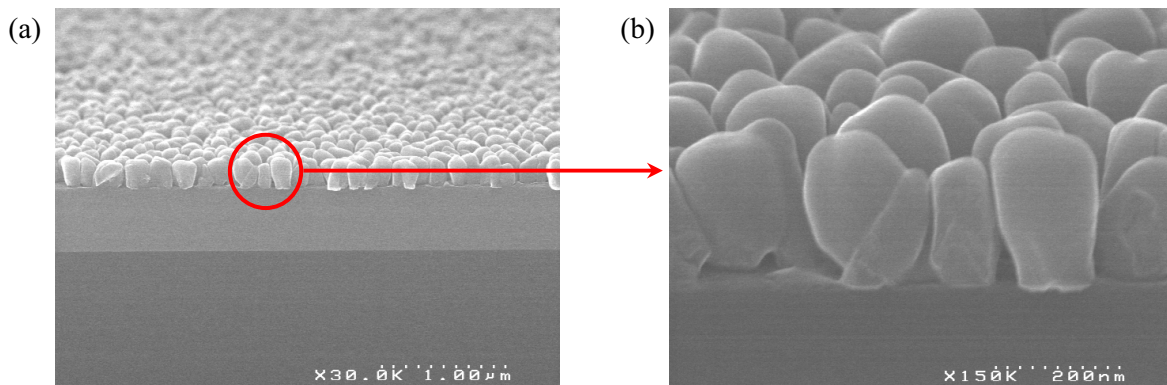
Dans toute l'étude précédente, les matériaux GeTe ont été déposés sur des substrats de silicium présentant un oxyde natif d'environ deux nanomètres d'épaisseur. Nous avons pu constater la difficulté de faire croître le matériau sans un traitement préalable de la surface, ce qui montre la forte influence du substrat sur le démarrage de la croissance du film. Cette observation est confirmée par plusieurs études sur le dépôt de composés Ge-Sb-Te par voie chimique. K.-S. Suk *et al* [Suk10] ont remarqué des comportements de croissance de film de GeSbTe élaborés par PECVD très différents en fonction de la nature du substrat utilisé (TiN, SiO<sub>2</sub> ou Si). B. J. Choi *et al* [Choi09] ont également montré que la nucléation d'un film de GeSbTe était fortement retardée sur des substrats SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou ZrO<sub>2</sub> comparée à celle sur TiN ou TiO<sub>2</sub>. Il en résulte de fortes variations de stœchiométrie, d'où d'importantes divergences des propriétés de changement de phase. Pour pallier ce problème, M. Longo *et al* [Longo08] ont proposé de déposer une fine couche de germanium ou germanium + antimoine juste avant l'étape de dépôt de GeSbTe, les précurseurs utilisés étant les mêmes que dans notre étude. Les auteurs ont ainsi obtenus un film présentant un bon recouvrement même sur SiO<sub>2</sub>.

Il apparaît donc que la nucléation des matériaux à changement de phase sur SiO<sub>2</sub> est délicate, ce qui confirme les observations faites au début de ce chapitre. Or dans la fabrication de cellules PCRAM, ce matériau sert d'isolant thermique et d'enrobage entre les points mémoires. Il représente donc la majeure partie de la surface du substrat lors du dépôt. Il est donc indispensable de pouvoir faire croître le matériau sur SiO<sub>2</sub>. Un dépôt GeTe utilisant le procédé d'élaboration développé précédemment a été réalisé sur un substrat silicium préalablement soumis à un traitement thermique sous flux d'oxygène pour obtenir 500 nm d'épaisseur d'oxyde de silicium. La **Fig. 5.29(a)** présente les spectres XPS du substrat SiO<sub>2</sub>, du matériau après 30 secondes de dépôt et après 300 secondes de dépôt (expériences réalisées de façon quasi *in situ*). Après 30 secondes de dépôt, ce qui correspond aux premiers nanomètres du dépôt, on voit apparaître principalement les pics du tellure. Seul le pic le plus intense du germanium, Ge 2p, est décelable. Les pics du silicium ne sont quasiment plus visibles et l'intensité du pic d'oxygène a fortement diminuée. Après 300 secondes de dépôt, l'environnement de liaisons chimiques change notablement. Les pics du tellure et du germanium sont clairement visibles. Le pic d'oxygène a disparu, mais le pic du carbone est maintenant présent. La simulation des spectres des régions Ge 3d et Te 4d après les deux temps de dépôt (**Fig.5.29(b)**) nous montre que l'interface entre le substrat et le dépôt est composée quasiment exclusivement de tellure, ce qui amène à un matériau majoritaire en tellure après 300 secondes de dépôt. La quantification des éléments nous indique un taux de carbone (hors carbone de pollution surfacique) assez important, de l'ordre de 5,5% après 300 secondes de dépôt.



**Fig. 5.36 :** (a) Spectres XPS d'un substrat d'oxyde de silicium vierge (courbe noire), après 30 secondes de dépôt GeTe (courbe rouge) et après 300 secondes de dépôt GeTe (courbe verte). (b) Simulation des spectres XPS des régions Ge 3d et Te 4d et quantification relative des deux éléments après 30 secondes de dépôt et après 300 secondes de dépôt.

Les images MEB de la **Fig. 5.30(a)** et **(b)** présentent la morphologie du dépôt de 300 secondes sur  $\text{SiO}_2$ . On constate que le film n'est pas homogène et présente un aspect granuleux. Toutefois, il est important de souligner que, contrairement aux essais réalisés en MOCVD classique, les grains sont extrêmement denses. La hauteur des grains est d'environ 150 nm, soit une vitesse de croissance de 0,5 nm/s, ce qui montre qu'une croissance rapide sur oxyde de silicium est envisageable pour des conditions d'élaboration à 160°C avec un débit d'hydrogène de 1000 sccm.



**Fig. 5.37 :** Images MEB d'un dépôt GeTe par PE-MOCVD sur substrat  $\text{SiO}_2$  thermique.

Cette expérience rend compte de la modification du matériau déposé sur oxyde de silicium en utilisant un procédé pourtant optimisé sur silicium avec interface  $\text{SiO}_2$ . Le développement du dépôt sur  $\text{SiO}_2$  n'a pas été finalisé au cours de cette thèse par manque de temps, mais les résultats semblent tout de même prometteurs. En effet, les deux éléments Ge et Te s'incorporent correctement dans le film et seule une optimisation du traitement de surface par plasma pourrait être suffisante pour élaborer un film homogène sur  $\text{SiO}_2$ .

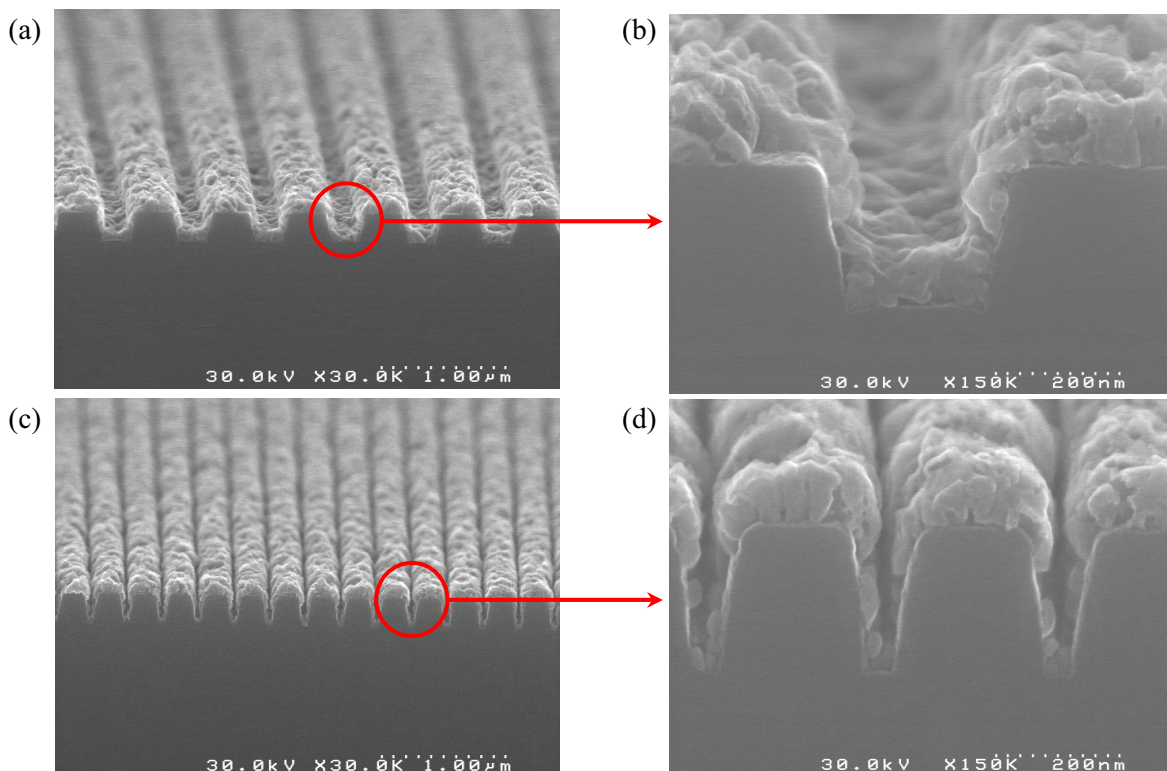
## 5.4.2- Etude de conformité

Le défi principal du dépôt de matériau à changement de phase par voie chimique est la réalisation d'un film conforme, c'est-à-dire parfaitement recouvrant sur toute la surface de structure en trois dimensions présentant des facteurs de forme élevés. Nous avons vérifié cette caractéristique en utilisant le procédé d'élaboration de GeTe par PE-MOCVD sur des substrats de silicium présentant des motifs en ligne à différents facteurs de forme, de 1:1 à plus de 2:1. Il faut noter que dans le cas de motifs en lignes, l'angle solide de pénétration des espèces actives lors du dépôt est plus important que dans le cas de trous, mais cela permet toutefois d'avoir un bon aperçu de la morphologie des films dans ces motifs.

### 5.4.2.1- Dépôt cristallin

Le matériau GeTe cristallin a été déposé en utilisant le procédé PE-MOCVD décrit en section 5.2.3.3 (200°C avec un débit d'hydrogène de 1500 sccm) pour un temps de dépôt de 180 secondes. Les **Fig. 5.31(a)** et **(b)** montre l'aspect du film déposé sur des motifs présentant un facteur de forme proche de 1:1 pour une largeur de ligne d'environ 200 nm. On peut voir que le film se présente sous la forme de grains. Les épaisseurs entre le haut des motifs, le fond et les côtés sont assez similaires. Ce dernier point est particulièrement critique puisqu'il n'est *a priori* pas évident que le plasma de traitement agisse de la même façon sur des surfaces verticales que sur des surfaces horizontales.

Lorsque le facteur de forme est supérieur à 2:1 pour une largeur de ligne d'environ 75 nm comme présenté sur les **Fig. 5.31(c)** et **(d)**, l'épaisseur du film est beaucoup plus faible à l'intérieur des motifs, ce qui peut entraîner des effets d'ombrage et de recouvrement des motifs après un certain temps de dépôt. Le dépôt de GeTe cristallin n'est donc plus conforme à partir d'un facteur de forme de 2:1.



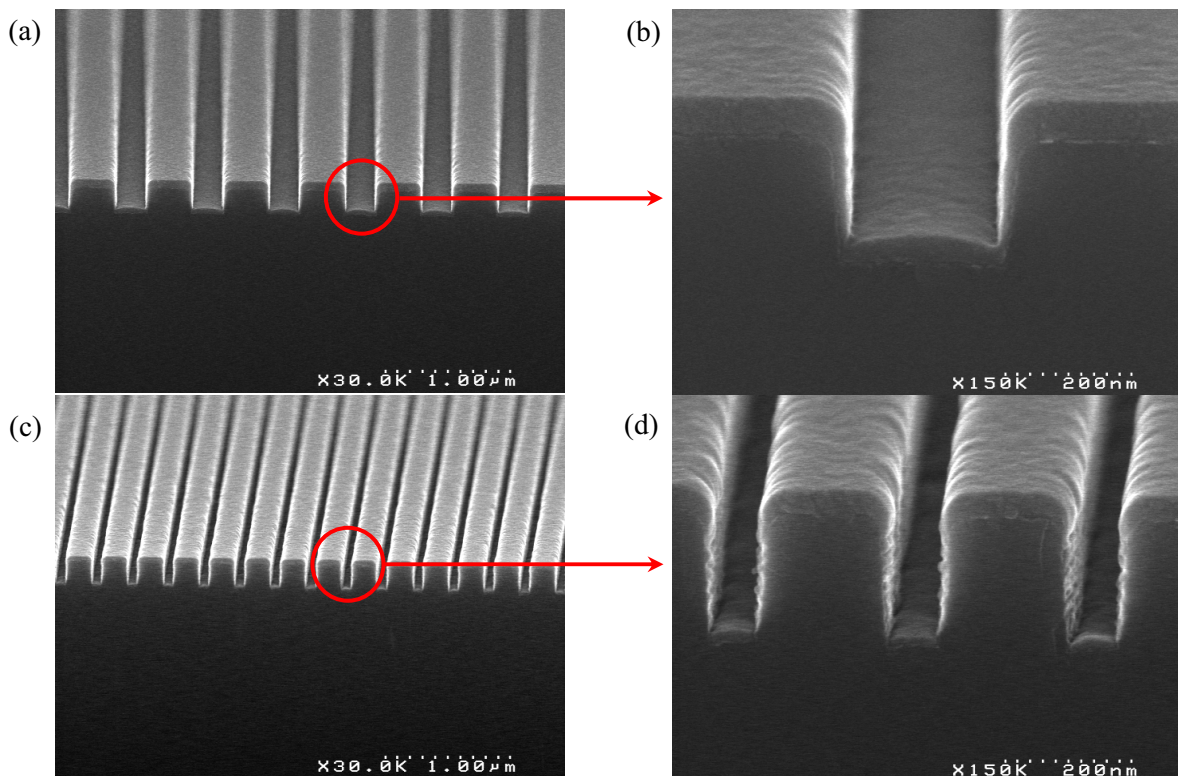
**Fig. 5.38 :** Images MEB d'un dépôt GeTe cristallin de 180 secondes sur des motifs en ligne présentant (a) et (b) un facteur de forme de 1:1 pour une largeur de 200 nm et (c) et (d) un facteur de forme supérieur à 2:1 pour une largeur de 75 nm.

#### 5.4.2.2- Dépôt amorphe

Le matériau GeTe amorphe a été déposé en utilisant le procédé d'élaboration PE-MOCVD optimisé en section 5.2.3.3 (160°C avec un débit d'hydrogène de 1000 sccm) pour un temps de dépôt de 180 secondes. Les **Fig. 5.32(a)** et **(b)** montrent la morphologie de film déposé sur des motifs présentant un facteur de forme proche de 1:1 pour une largeur de ligne d'environ 200 nm. En comparaison avec les dépôts cristallins, la rugosité est dans ce cas bien plus faible. On peut constater que le film déposé est parfaitement recouvrant sur toutes les surfaces du motif avec des épaisseurs de 43 nm pour le haut du motif, de 32 nm pour le fond et de 19 nm pour les côtés, soit un rapport d'environ 74% entre le fond et le haut et d'environ 44% entre les côtés et le haut.

Lorsque le facteur de forme est plus important, supérieur à 2:1 pour une largeur de ligne d'environ 75 nm sur les **Fig. 5.32(c)** et **(d)**, le dépôt présente toujours un bon recouvrement avec cependant une épaisseur bien plus faible à l'intérieur des motifs. En effet, pour une épaisseur de 39 nm mesurée en haut des motifs, le film ne présente plus qu'une épaisseur de 16 nm au fond des motifs et 10 nm sur les flans, ce qui représente un rapport de 42% entre l'épaisseur au fond et en haut et de 25% entre les flans et le haut.

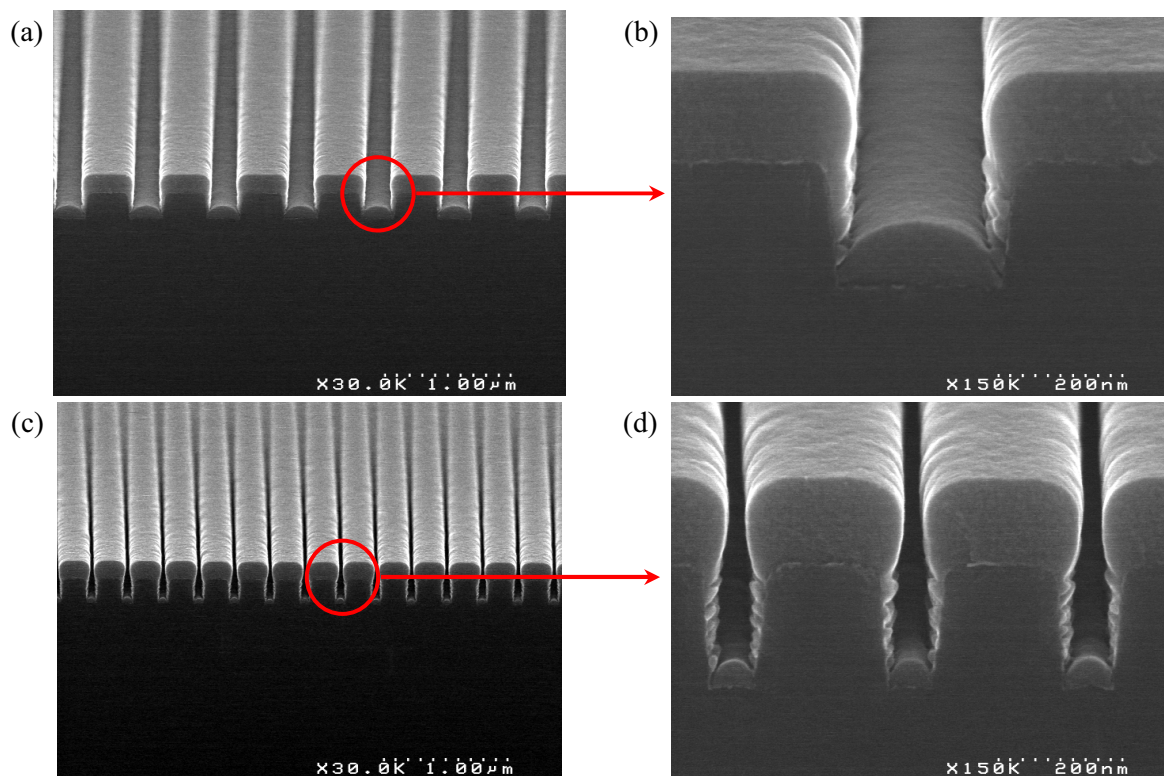
Les films réalisés présentent donc globalement une bonne conformité avec cependant une isotropie importante et une forte dépendance avec le facteur de forme du motif en ligne. A noter que pour des motifs de type trous présentant des facteurs de forme élevés, cet effet sera encore plus marqué. Il faudrait sans doute réduire la vitesse de croissance pour améliorer la conformité, ou bien alterner des étapes de dépôt et des étapes de gravure.



**Fig. 5.39 :** Images MEB d'un dépôt GeTe amorphe de 180 secondes sur des motifs en ligne présentant (a) et (b) un facteur de forme de 1:1 pour une largeur de 200 nm et (c) et (d) un facteur de forme supérieur à 2:1 pour une largeur de 75 nm.

La capacité à remplir complètement les motifs a été testée en augmentant le temps de dépôt. Les **Fig. 5.33(a)** et **(b)** présentent l'aspect du film déposé sur des lignes de facteur de forme de 1:1 et les **Fig. 5.33(c)** et **(d)** montrent la morphologie du film sur des lignes de facteur de forme supérieur à 2:1

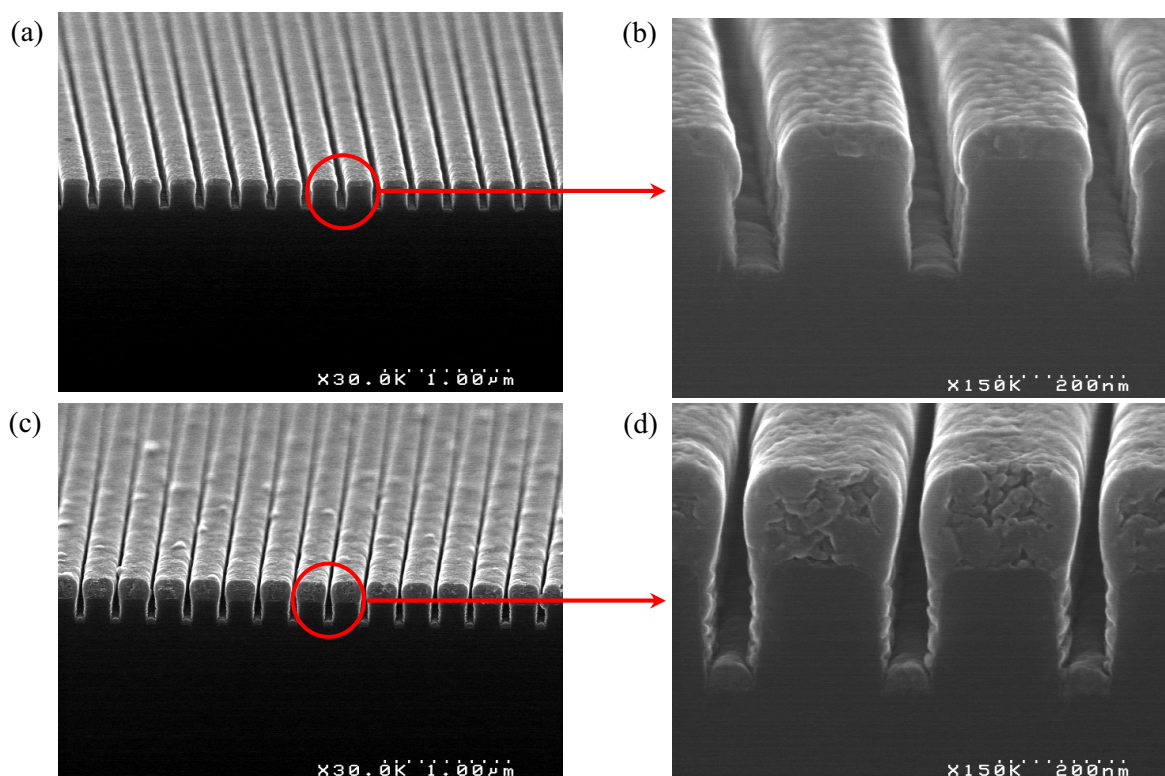
après douze minutes de dépôt. La croissance du film s'effectue beaucoup plus rapidement en haut des motifs, ce qui a tendance à refermer les lignes et ainsi empêcher un remplissage correct du motif. On remarque que l'épaisseur sur les flans reste très faible avec l'apparition de défauts de type « arrêtes de poisson » (ou « *scalloping* » en anglais). Ces défauts particuliers sont souvent rencontrés en procédés de gravure plasma et sont provoqués par les collisions multiples des espèces actives en haut des motifs qui se gravent, ou se déposent, selon un angle défini et une périodicité spatiale particulière. Une autre raison de l'apparition de ces défauts pourrait être la trop grande isotropie des ions hydrogène lors du plasma de traitement précédent l'étape de dépôt. Il en résulterait ainsi une préparation incomplète de la surface des motifs en particulier sur les flans, d'où un dépôt inhomogène que l'on peut comparer à celui obtenu sur SiO<sub>2</sub> précédemment. Une solution peut être de préparer la surface du substrat par voie chimique et non plus par voies physiques.



**Fig. 5.40 :** Images MEB d'un dépôt GeTe amorphe de 12 minutes sur des motifs en ligne présentant (a) et (b) un facteur de forme de 1:1 pour une largeur de 200 nm et (c) et (d) un facteur de forme supérieur à 2:1 pour une largeur de 75 nm.

#### 5.4.2.3- Tenue en température

Nous avons évalué la tenue en température des dépôts de GeTe initialement amorphes dans les structures présentant les facteurs de forme les plus contraignants (supérieurs à 2:1). Les **Fig. 5.34(a)** et **(b)** et **5.34(c)** et **(d)** présentent la morphologie des films minces (180 secondes de temps de dépôt) et épais (douze minutes de temps de dépôt) après recuit à 400°C sous atmosphère d'argon pendant 15 minutes. La rugosité a légèrement augmentée, accompagnée d'une structuration du matériau sous forme de grain en volume. Les dépôts présentent donc une bonne tenue en température même sur des motifs en trois dimensions avec l'absence de phénomènes de dégazage.



**Fig. 5.41 :** Images MEB des films GeTe déposés amorphes pendant (a) et (b) 180 secondes et (c) et (d) 12 minutes sur des lignes présentant un facteur de forme supérieur à 2:1 pour une largeur de 75 nm après recuit à 400°C sous atmosphère d'argon pendant 15 minutes.

### 5.4.3- Bilan

La fabrication des cellules mémoires PCRAM utilisant le procédé d'élaboration par PE-MOCVD nécessite de pouvoir faire croître le film aussi bien sur le métal du *heater* que sur l'oxyde silicium d'enrobage composant majoritairement la surface du substrat. Cependant, il s'avère que le procédé optimisé pour le dépôt sur substrat de silicium entraîne la formation d'un dépôt granuleux sur oxyde. Ce problème pourrait être vraisemblablement résolu en optimisant les paramètres de l'étape de traitement de surface précédent l'étape de dépôt.

La capacité à réaliser des dépôts conformes sur des motifs en trois dimensions a été démontrée avec une bonne tenue en température. Le procédé PE-MOCVD, encore au stade de développement montre ainsi de très bonnes potentialités grâce notamment à une vitesse de croissance élevée.

## 5.5- Conclusion

### 5.5.1- Rôle du plasma d'hydrogène

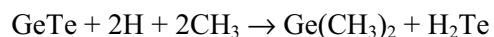
Le dépôt de GeTe par PE-MOCVD nécessite deux étapes au minimum : (i) la dissociation des molécules de précurseurs dans le milieu réactionnel en phase gazeuse et (ii) la réduction du taux de contaminants dans la couche (N, C et H) issus de la décomposition des précurseurs afin de favoriser la formation d'un film mince stœchiométrique de GeTe.

Usuellement, pour le dépôt d'oxydes, les contaminants organiques sont retirés de la couche lors de sa croissance en ajoutant de l'oxygène dans le plasma, formant ainsi des groupements volatils de types CO, CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O par interaction entre l'atome d'oxygène issu de la dissociation de O<sub>2</sub> dans le plasma et les groupements de types CH<sub>x</sub> faiblement liés à la surface du matériau [Cho02] [Cho03]. Pour notre application, il n'est pas possible d'utiliser l'oxygène car l'oxydation des éléments Ge et Te ne permet plus d'obtenir un matériau à changement de phase. Nous avons préféré utilisé comme gaz réducteur l'hydrogène. L'objectif est de dissocier la molécule H<sub>2</sub> en radicaux pouvant réagir à la surface du matériau et former des groupements CH<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub> volatils. Compte tenu des différents résultats expérimentaux observés, nous pouvons nous interroger sur le rôle et l'impact de ce plasma d'hydrogène sur les films minces déposés : faut-il limiter son rôle à une simple réduction des groupements organiques ? Il apparaît qu'au moins trois mécanismes impactant le dépôt et la qualité des couches déposées sont liés au plasma d'hydrogène : (i) la dissociation des molécules de précurseur, (ii) la réduction des groupements organiques et (iii) la gravure des atomes de germanium et de tellure.

Dans le cas de procédés PECVD basse pression (quelques mTorr) et compte tenu des libres parcours moyens (de l'ordre du cm), il est généralement établi que la dissociation des précurseurs se fait par impact électronique. Dans notre cas, avec des pressions de dépôt supérieures au Torr, on peut envisager une dissociation des précurseurs en volume par impact électronique mais aussi par collision avec les radicaux d'hydrogène issus de la dissociation de H<sub>2</sub> dans le plasma.

La mise au point du procédé de nettoyage du réacteur par plasmas Ar / NF<sub>3</sub> et H<sub>2</sub> (cf section 5.4 de ce chapitre) a montré qu'un plasma Ar / NF<sub>3</sub>, permet de créer des espèces GeF<sub>x</sub> et TeF<sub>x</sub> volatiles saufs pour les composés GeF<sub>2</sub> et TeF<sub>4</sub> qui présentent des températures d'évaporation supérieures aux températures des parois de l'enceinte. Lors du plasma H<sub>2</sub>, les atomes d'hydrogène réagissent avec le fluor issu de la dissociation de NF<sub>3</sub> pour former des groupements volatils de types hydrures de fluor. Les atomes de germanium et de tellure libérés du fluor sont gravés par l'hydrogène par formation de composés GeH<sub>4</sub> et TeH<sub>2</sub> volatils.

Ceci indique donc qu'en cours de procédé de dépôt, le plasma hydrogène ne va pas uniquement participer à la réduction des groupements organiques de la surface du film en cours de croissance, mais ajoute aussi un effet compétitif de gravure de GeTe à celui du dépôt. Une étude bibliographique sur la gravure de HgCdTe [Boulard10] ou du germanium par plasma hydrogéné, a montré qu'un plasma de CH<sub>4</sub> pouvait aussi graver ces matériaux. Or notre plasma contient un certains nombres de radicaux de types CH<sub>x</sub> issus de la dissociation des précurseurs et donc pouvant aussi participer à un effet compétitif de gravure des GeTe à celui du dépôt. D'après le mécanisme de gravure des composés IV-VI proposé par T. Scharzl *et al* [Scharzl99] on peut penser que le matériau GeTe se grave suivant la réaction :



On peut faire l'hypothèse que le débit d'hydrogène et la dissociation de la molécule de H<sub>2</sub> va moduler le rapport Ge / Te de notre matériau. Les résultats présentés sur la **Fig. 5.22(b)** du paragraphe 5.2.3.1



semblent indiquer que Te se grave plus rapidement que Ge lorsque le matériau est déposé amorphe, d'où un rapport Ge / Te augmentant de 0,61 à 1,26 pour des débits d'hydrogène respectifs de 500 sccm et 1000 sccm. ceci serait vérifiable en soumettant des dépôts de germanium et de tellure à des plasmas d'hydrogène afin d'estimer la gravure de GeTe. Enfin, les effets de flans observés lors du dépôt dans des motifs (cf paragraphe 5.3.2.2) peuvent aussi s'expliquer par une gravure préférentielle d'un atome par rapport à l'autre. Il faudra alors dans le futur étudier par XPS les flans des tranchées et comparer leur composition chimique à celle du matériau sur le dessus ou au fond des tranchées.

### 5.5.2- Synthèse du chapitre

Le procédé de dépôt par MOCVD classique à partir des précurseurs germanium diméthyl amide et diisopropyl telluride a été développé afin d'obtenir des films minces de GeTe proches de la composition stœchiométrique. L'incorporation des deux éléments a pu être obtenue d'une part à l'aide d'une étape de traitement de la surface du substrat à l'aide d'un plasma hydrogène et d'autre part en ajustant les fréquences d'injection du germanium par rapport à celle du tellure. Toutefois, la température minimale permettant un dépôt est de 350°C ce qui est nettement supérieur à la température de cristallisation du matériau GeTe de référence. Il en résulte une croissance de film en grains cristallins, d'où un dépôt très inhomogène à l'échelle locale. Le taux de recouvrement du substrat, initialement très faible a été nettement amélioré en augmentant la pression à l'intérieur de l'enceinte de dépôt. Des mesures par diffraction des rayons X ont confirmées la formation d'un alliage GeTe cristallin en phase rhomboédrique.

La mise en œuvre de l'assistance plasma Ar / H<sub>2</sub> a permis la réalisation de dépôts de GeTe proches de la composition stœchiométrique à l'état amorphe à plus faible température, entre 160°C et 200°C pour de faibles débits d'hydrogène. Ceux-ci présentent bien une transition de phase abrupte lorsqu'ils sont soumis à des rampes de 20°C/min mais à des températures supérieures à celle de GeTe pur élaboré par PVD en raison de l'incorporation de carbone sous forme de ligands et de carbone lié à GeTe dans la couche (environ 5%). Les dépôts possèdent cependant une mauvaise tenue en température due à des phénomènes de dégazage des ligands altérant fortement la morphologie des films. L'augmentation du débit de gaz réducteur (hydrogène) lors du dépôt, a permis de réduire totalement le carbone incorporé sous forme de ligands et notamment le carbone lié à GeTe, diminuant ainsi la température de transition à 230°C et rendant le matériau stable thermiquement. Une seconde conséquence de l'augmentation du débit d'hydrogène est l'obtention d'un film recouvrant de GeTe directement à l'état cristallin.

Une procédure de nettoyage de la chambre de dépôt à l'aide d'une succession de plasmas à base d'un mélange argon et NF<sub>3</sub> puis d'hydrogène a été mise en place afin de garantir un état interne de l'enceinte reproductible rendant le procédé d'élaboration stable. Pour suivre en temps réel l'avancement du nettoyage du réacteur, un spectromètre d'émission optique du plasma a été utilisé pour appliquer un suivi des éléments de type « *endpoint* ».

Afin de valider l'utilisation des matériaux élaborés par PE-MOCVD dans des cellules PCRAM confinées, une étude de conformité des dépôts de GeTe à l'état amorphe et à l'état cristallin a été menée sur des substrats présentant des motifs en lignes avec différents facteurs de forme. Les films cristallins sont recouvrant mais très rugueux et donc mal adaptés pour remplir de petites cavités. A l'inverse, les dépôts amorphes sont homogènes et conformes pour des motifs de facteur de forme 1 :1. Dans le cas d'une largeur de ligne plus faible (75 nm pour un facteur de forme supérieur à 2:1), la conformité est moins bonne et des défauts de type « arrêtes de poisson » apparaissent sur les flans probablement dus à une préparation des surfaces en flans du motif au plasma d'hydrogène incomplète ou à des mécanismes de gravure des espèces.

Nous avons donc montré que le matériau GeTe pouvait être déposé par PE-MOCVD de façon conforme et être un bon matériau pour le développement d'applications PCRAM hautes performances.

- [Abrutis09] A. Abrutis *et al*, *J. Crystal Growth*, **311** (2009), pp.362-367.
- [Bletskan05] D. I. Bletskan, *J. Ovonic Res.* **1**, 5 (2005), pp. 53-60.
- [Boulard10] F. Boulard *et al*, *J. of Electronic Mat.* **39**, 8 (2010)
- [Cho02] B.-O. Cho *et al*, *J. Appl. Phys.* **92**, 8 (2002)
- [Cho02] B.-O. Cho *et al*, *J. Appl. Phys.* **93**, 11 (2003)
- [Choi09] B. J. Choi *et al*, *Chem. Mater*, **21** (2009), pp. 2386-2396.
- [Goldack66] J. Goldack *et al*, *J. Chem. Phys.* **44**, 3323 (1966)
- [Gross92] T. Gross *et al*, *Surf. Interface Anal.* **18**, 59 (1992)
- [Jellison96] G. E. Jellison Jr & F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2137 (1996)
- [Kim08] R.-Y. Kim *et al*, *J. Electrochem. Soc.* **155**, 2 (2008)
- [Lide09] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc. (2009). ISBN 978-1-420-09084-0
- [Longo08] M. Longo *et al*, *J. Crystal Growth*, **310** (2008), pp. 5053-5057.
- [Pearse65] R. W. B. Pearse & A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman & Hall Ltd (1965).
- [Scharzl99] T. Scharzl *et al*, *Semicond. Sci. Technol.* **14** (1999) L11–L14.
- [Suk10] K.-S. Suk *et al*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** (2010), pp. 3354-3356.



# Conclusion générale

---



Ce travail s'est porté sur le développement de matériaux à changement de phase à base d'alliages GeTe pour les applications PCRAM embarquées et de leur élaboration par MOCVD assistée plasma en vue d'une intégration en structures à forts facteurs de forme.

En vue de remplacer la technologie Flash atteignant ses limites de miniaturisation, les mémoires à changement de phase électroniques, ou PCRAM, se sont imposées ces dernières années comme étant l'un des candidats les plus prometteurs. Cette technologie est cependant difficilement transposable à des applications embarquées nécessitant des performances élevées en raison, notamment, d'un temps de rétention de l'information trop court à des températures de fonctionnement élevées. La réponse à cette problématique réside dans le développement de matériaux à changement de phase conservant leur phase amorphe à haute température.

Une seconde limitation majeure des PCRAM est une consommation en énergie encore trop importante, due aux forts courants requis pour l'étape d'amorphisation. La solution est, dans ce cas, d'un ordre technologique : la diminution de la surface de contact entre le matériau à changement de phase et l'électrode, de même que le confinement de la partie active du matériau, permettent une augmentation de la densité de courant et donc un chauffage par effet Joule plus efficace. Toutefois, le dépôt de matériau à changement de phase dans de petites cavités présentant des facteurs de forme élevés implique l'utilisation de méthodes d'élaboration par voie chimique.

Les deux axes de recherche de cette thèse ont donc été, d'une part, la définition de matériaux à changement de phase présentant des propriétés d'usage répondant aux spécifications des applications embarquées et, d'autre part, le développement d'un procédé d'élaboration MOCVD de ces matériaux sur un nouvel équipement prototype.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au matériau  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  élaboré par PVD, utilisé comme référence. Ce matériau, le plus couramment rencontré dans la littérature, ne peut répondre aux exigences du cahier des charges (estimation de 10 ans de rétention de l'information à une température de  $150^\circ\text{C}$ ) de part son énergie de cristallisation de 2,3 eV et sa température de cristallisation mesurée à  $150^\circ\text{C}$  (rampe de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) trop faibles. Une estimation du temps de stabilité de la phase amorphe nous a donné un temps de rétention de l'information de 10 ans à  $75^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

Nous nous sommes alors portés sur l'étude des composés binaires  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ . L'élaboration par co-pulvérisation cathodique nous a permis d'accéder à plusieurs compositions riches en germanium. Malgré une nette augmentation de la température de cristallisation (mesurée à  $350^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ge}_{0,76}\text{Te}_{0,24}$  contre  $180^\circ\text{C}$  pour  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ ), il apparaît que la sur-stœchiométrie en germanium entraîne une séparation de phases lors de la cristallisation entre une structure GeTe rhomboédrique et l'excédent de germanium en structure cubique. Cette démixtion est accompagnée d'une forte dégradation morphologique avec la formation de grains riches en germanium à la surface du film. Seul le composé stœchiométrique  $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  reste chimiquement stable après cristallisation, en accord avec les données thermodynamiques. Ce matériau a alors été déposé par pulvérisation à partir d'une unique cible GeTe stœchiométrique. Il s'avère que la composition du matériau déposé est légèrement excédentaire en germanium ( $\text{Ge}_{0,53}\text{Te}_{0,47}$ ), dû à un rendement de pulvérisation plus important pour le germanium que pour le tellure. Toutefois, une énergie d'activation de cristallisation de 2,0 eV et une température de cristallisation mesurée à  $185^\circ\text{C}$  font de ce matériau une alternative intéressante à l'utilisation de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Nous avons estimé un temps de stabilité de la phase amorphe de  $\text{Ge}_{0,53}\text{Te}_{0,47}$  de 10 ans à  $110^\circ\text{C}$ .

Nous nous sommes ensuite concentrés sur l'amélioration des propriétés de stabilité thermique de la phase amorphe du matériau GeTe. L'utilisation d'éléments dopants aux matériaux à changement de phase comme par exemple, l'azote, l'oxygène ou l'oxyde de silicium est régulièrement rencontrée dans la littérature afin d'améliorer la stabilité thermique. Dans cette optique, nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'azote et du carbone incorporés dans GeTe par pulvérisation réactive et par co-pulvérisation (cible GeTe + cible graphite) respectivement. Le choix de ces deux éléments a été conditionné par le développement du procédé de dépôt par MOCVD. En effet, les molécules de

précurseurs envisagées contiennent, outre l'élément actif, du carbone et de l'azote. Or, un des défis du développement d'un procédé MOCVD est de limiter la contamination du matériau déposé par des éléments issus de la décomposition de ces molécules. Pour ce faire, une bonne compréhension de l'impact de ces éléments sur le matériau est au préalable nécessaire.

Nous avons ainsi montré que le dopage de GeTe en azote ou en carbone permet une forte augmentation de la stabilité thermique de la phase amorphe du matériau. Par exemple, dans le cas de N(4%)-GeTe, nous avons calculé une énergie d'activation de cristallisation de 3,5 eV pour une température de cristallisation mesurée à 235°C. Dans le cas de C(4%)-GeTe, l'énergie d'activation de cristallisation est d'environ 4,8 eV pour une température de cristallisation mesurée à 297°C. Nous expliquons ces différences de propriétés par rapport au matériau GeTe non dopé par la formation d'une seconde phase entraînant des effets remarquables sur les mécanismes de cristallisation.

L'étude du matériau GeTe dopé à l'azote a mis en évidence un environnement chimique de l'azote composé majoritairement de liaisons avec le germanium, mais aussi, pour une très faible part, à des liaisons entre azote, et ce, quel que soit l'état cristallin du matériau. Nous avons, en outre, pu constater que la structure de la phase amorphe à l'ordre local évolue très peu avec la concentration en azote. De même, quelle que soit la teneur en dopant, la microstructure cristalline est très similaire à celle de GeTe et se présente sous la forme d'une maille cubique face centrée plus ou moins distordue. En se rappelant que le matériau GeTe élaboré par pulvérisation présente un léger excédent de germanium, nous avons déduit de ces observations deux points : (i) lors de l'élaboration du matériau amorphe, l'azote vient se lier préférentiellement au germanium. Le léger excès de germanium implique que peu de modifications sur la structure amorphe de GeTe sont décelables. (ii) Suite à un recuit à 400°C, le matériau cristallise en une phase GeTe rhomboédrique accompagnée d'une phase de type  $Ge_xN_y$  amorphe puisque ne pouvant cristalliser à ces conditions de recuit. L'excédent de germanium lié à l'azote est ainsi expulsé de la phase cristalline de GeTe. L'énergie supplémentaire à fournir au système pour induire cette expulsion peut ainsi être responsable de l'augmentation de l'énergie d'activation de cristallisation.

Notons que des mesures de contraintes à l'ordre local ont montré des comportements opposés en fonction de la concentration d'azote. Pour de faibles dopages (typiquement inférieurs à 4%), la maille cristalline de GeTe est en tension, alors que pour des dopages plus importants, elle se retrouve en compression. Dans le premier cas, l'augmentation du paramètre de maille s'explique par une distorsion de la maille due à l'azote sous forme moléculaire et présent dans les sites interstitiels, comme mentionné précédemment. Dans le second cas, la diminution du paramètre de maille provient d'un effet lacunaire en germanium. L'azote, lorsqu'il est introduit à de trop fortes quantités, a tendance à entraîner le germanium lors de la cristallisation, en raison de la forte affinité chimique entre ces deux éléments. Il en résulte une déplétion en germanium de la phase cristalline GeTe. Cette hypothèse est renforcée par l'observation d'importantes modifications de la structure cristalline locale de GeTe pour des forts dopages. Consécutivement, le matériau « actif » GeTe se retrouve en dehors de la composition stœchiométrique, ce qui peut entraîner une dégradation des performances de la cellule PCRAM. Il faut donc souligner l'importance du léger excédent en germanium initial qui permet la formation d'une phase  $Ge_xN_y$  sans modification majeure de la phase GeTe.

Une étude semblable sur le matériau GeTe dopé au carbone a mis en avant un environnement chimique du carbone lié aussi bien avec le germanium qu'avec le tellure. Le recuit à 400°C entraîne la cristallisation d'une phase très similaire à la phase cristalline rhomboédrique de GeTe avec expulsion du carbure de GeTe amorphe présentant une composition définie, quelle que soit la concentration initiale en carbone. Il en résulte, pour un même volume de matériau, une proportion de GeTe de plus en plus faible avec la teneur en carbone au profit d'un carbure de plus en plus important. Nous avons ainsi observé une forte diminution de la taille des grains cristallins de GeTe alors que la structure de GeTe à l'ordre local, qu'elle soit amorphe ou cristalline, présente très peu de modifications en fonction du taux de carbone. De la même façon que dans le cas du dopage azote, l'expulsion du carbure de GeTe de la phase GeTe cristalline a pour conséquence une augmentation de l'énergie d'activation de cristallisation.

En outre, la présence plus ou moins importante de ce carbure peut entraîner une résistance électrique du matériau, dans sa globalité, plus importante, d'où un effet Joule plus important lors du passage d'un courant. Toutefois, un dopage trop important en carbone induit une phase « active » GeTe trop minoritaire, des courants plus importants sont alors nécessaires à la cristallisation et le contraste électrique entre les deux états amorphe et cristallin devient très faible.

L'intérêt de ces matériaux à base d'alliages GeTe par rapport au matériau de référence  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  a été démontré en les intégrant dans des cellules PCRAM test. Les cellules GeTe ont notablement montré des temps de fonctionnement très courts (une impulsion de programmation de 25 ns est suffisante pour obtenir un contraste de  $10^2$  alors qu'il faut plus de 100 ns pour obtenir le même contraste dans le cas de cellules  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ). L'endurance des cellules GeTe atteint  $10^5$  cycles en utilisant des impulsions de programmation de 25 ns (contre 400 pour les cellules  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ). Comme sous-entendu par les mécanismes complexes de cristallisation de GeTe dopés à l'azote ou au carbone, les temps de fonctionnement des cellules intégrant ces matériaux sont plus importants, avec des impulsions de programmation de 100 ns nécessaires à l'obtention d'un contraste maximal pour N(4%)-GeTe et jusqu'à 500 ns pour C(4%)-GeTe. Malgré cela, la transition réversible entre les deux états a bien été démontrée pour GeTe dopé à l'azote et au carbone ce qui en fait des matériaux fonctionnels pour des cellules PCRAM.

Toutefois, l'étude de l'influence des éléments dopants azote et carbone sur le matériau GeTe reste à compléter. En particulier, les structures exactes des phases cristallines doivent être caractérisées en déterminant les diagrammes de poudre. Les différentes phases amorphes doivent être mises en évidence et les éléments dopants clairement localisés par analyse TEM et EELS.

Pour terminer, nous avons développé un procédé PE-MOCVD en s'appuyant sur les études des matériaux élaborés par PVD. Nous avons employé pour cela un nouveau prototype d'équipement MOCVD assisté plasma à injection pulsée, configuré pour le dépôt sur plaquette 200 mm et présentant un système d'évaporation novateur. L'utilisation de précurseurs germanium diméthylamide et diisopropyltelluride, disponibles dans le commerce n'a pas permis l'élaboration de films complètement recouvrant le substrat en MOCVD classique. En effet, la température du substrat, optimisée à 350°C, est largement supérieure à la température de cristallisation de GeTe. Il en résulte la croissance d'un film en grains cristallins d'une dimension moyenne de 300 nm. Toutefois, l'utilisation d'un traitement préalable de la surface du substrat au plasma d'hydrogène et le choix judicieux des fréquences d'injection de chacun des précurseurs a permis l'obtention d'un alliage GeTe proche de la composition stœchiométrique et présentant une contamination en carbone inférieure à 5%.

Dans le but de diminuer la température du substrat et d'uniformiser le film déposé, nous avons finalement mis en œuvre une assistance au plasma hydrogène lors de l'étape de dépôt. Un film parfaitement recouvrant de GeTe amorphe, de composition proche du stœchiométrique a ainsi pu être obtenu à une température de 200°C. L'augmentation du débit d'hydrogène a permis de diminuer nettement l'incorporation de ligands organiques et de carbone dans le film, et ainsi d'améliorer fortement la stabilité du matériau lors des recuits, tout en diminuant la température de cristallisation jusqu'à rendre le matériau cristallin lors du dépôt à 200°C. L'optimisation des différents paramètres de dépôt a donné lieu à l'élaboration, à 160°C, d'un matériau  $\text{Ge}_{0,57}\text{Te}_{0,43}$  amorphe présentant environ 2% de carbone lié aux éléments Ge et Te. L'uniformité du film sur l'ensemble de la plaquette 200 mm est inférieure à 2% pour une épaisseur moyenne d'environ 60 nm. Soumis à une rampe de 20°C/min, le matériau montre une transition cristalline à 235°C, ce qui est équivalent à un matériau GeTe dopé à 2% de carbone déposé par co-pulvérisation.

Le procédé d'élaboration ainsi défini a démontré de bonnes aptitudes pour le remplissage de structures confinées. Le dépôt sur des motifs en ligne de facteur de forme 1:1 (largeur de ligne 150 nm) présente un rapport d'épaisseur de 74% entre le fond et le haut du motif et de 44% entre les flancs et le haut. Cependant, pour des facteurs de forme supérieurs à 2:1 (largeur de ligne de 75 nm) des défauts de recouvrement apparaissent sur les flancs empêchant un remplissage correct. Ce phénomène est potentiellement dû à une préparation de surface au plasma d'hydrogène incomplète ou à des effets



compétitifs entre le dépôt et la gravure de GeTe, engendrés par le plasma d'hydrogène lors de l'étape de dépôt.

Les perspectives globales de ce travail de thèse consistent en l'intégration du matériau GeTe déposé par PE-MOCVD dans des dispositifs PCRAM confinés. Pour cela, certains problèmes restent encore à résoudre :

- Une cellule PCRAM présente, dans sa partie inférieure, un élément métallique *heater* généralement en tungstène ou en nitrure de titane assurant la conduction électrique, et de caissons isolants, généralement en oxyde de silicium. Pour un dépôt fonctionnel, le matériau doit donc croître aussi bien sur ces éléments métalliques que sur l'oxyde. Or, nos études préliminaires ont montré un comportement de croissance très différent sur oxyde de silicium par rapport à celui sur silicium, matériau constituant les substrats utilisés dans le développement de notre procédé. Une optimisation de l'étape de traitement de surface est alors nécessaire. Il est aussi envisageable de tester d'autres molécules de précurseurs.
- Le remplissage correct de cavités demande de résoudre les défauts de recouvrement sur les flancs des motifs. Il est important d'avoir une meilleure compréhension de l'influence du plasma hydrogène lors de l'étape de dépôt. Des outils de caractérisation du milieu réactionnel, comme un spectromètre de masse peuvent être implémentés sur la chambre de dépôt.
- Enfin, pour une réalisation complète d'un dispositif PCRAM, le procédé doit être compatible avec les différentes étapes de fabrication. Il reste encore à tester l'adhérence de l'empilement de couches déposées sur le matériau GeTe, soumis à des recuits.

# Annexes

---

<b>Annexe A : Mécanismes physiques de cristallisation .....</b>	<b>220</b>
<b>Annexe B : La spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....</b>	<b>225</b>
<b>Annexe C : La diffraction des rayons X (XRD).....</b>	<b>229</b>
<b>Annexe D : La réflectométrie par rayon X (XRR).....</b>	<b>234</b>
<b>Annexe E : La spectroscopie Raman .....</b>	<b>236</b>



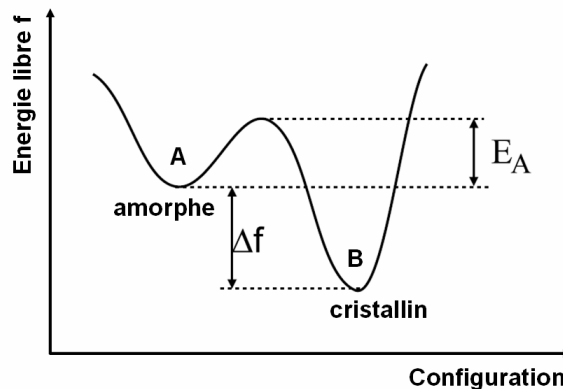
## Annexe A : Mécanismes physiques de cristallisation

La stabilité thermique d'un système dépend de son énergie libre  $f$  définie par :

$$f = U + P.V - T.S \quad \text{eq. (A.1)}$$

où  $U$  représente l'énergie interne,  $P$  la pression,  $V$  le volume,  $T$  la température et  $S$  l'entropie du système. Un système est dit stable lorsque son énergie libre est minimale. La transformation d'une phase amorphe  $A$  en une phase cristalline  $B$  est gouvernée par la différence  $\Delta f = f_B - f_A$  des énergies libres de ces deux états.

Une phase amorphe est généralement formée par refroidissement suffisamment rapide pour empêcher que la nucléation n'ait lieu à des températures comprises entre la température de fusion  $T_m$  et la température de transition vitreuse  $T_g$ . Ce refroidissement supprime donc la cristallisation qui est l'état thermodynamique favorable en dessous de  $T_m$ , ce qui implique que le verre résultant est thermodynamiquement instable. En fournissant une énergie suffisante, le système initialement amorphe pourra initialiser la réaction qui le remettra dans son état cristallin stable. Ce phénomène est schématisé en **Fig. A.1**. L'énergie d'activation représente la barrière d'énergie séparant le passage de la phase amorphe vers la phase cristalline. Etant donné que cette énergie n'est apportée que par des effets thermiques, l'énergie d'activation est intimement liée à la température de cristallisation du matériau. Plus ces deux paramètres seront importants, plus la phase amorphe sera thermiquement stable.

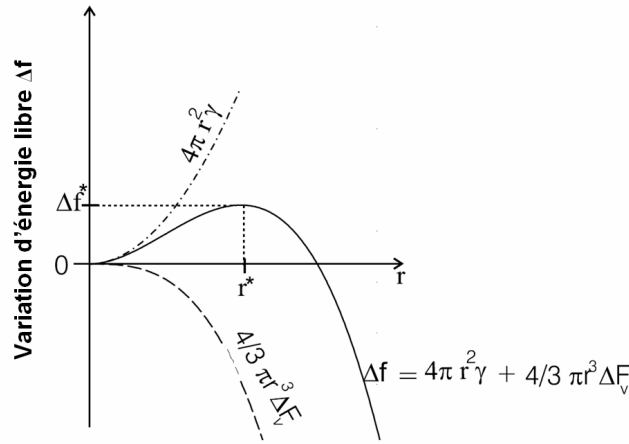


**Fig. A.1** : Variations de l'énergie libre  $f$  d'un système selon son état cristallin.

Dans le cas d'une réaction de nucléation homogène, la probabilité pour que la nucléation est lieu a un endroit donné est identique dans tout le volume de la phase initiale. Considérons une petite particule sphérique d'une nouvelle phase stable apparaissant au milieu de la phase initiale. La variation d'énergie libre  $\Delta f$  correspondant à la formation de cette particule de rayon  $r$  est donnée par l'expression :

$$\Delta f = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v \quad \text{eq. (A.2)}$$

où  $\Delta F_v$  est la variation d'énergie libre de Gibbs par unité de volume et  $\gamma$  l'énergie de surface par unité d'aire de la surface séparant les deux phases. L'évolution de  $\Delta f$  en fonction de  $r$  est tracée en **Fig. A.2**.



**Fig. A.2 :** Evolution de la variation d'énergie libre  $\Delta f$  d'une particule en fonction de son rayon  $r$ .

On constate que cette fonction passe par un maximum : la taille de la particule augmente, augmentant ainsi son énergie libre, jusqu'à un rayon critique noté  $r^*$ . Les particules dont le rayon n'atteint pas  $r^*$  auront tendance à se dissoudre en re-diminuant l'énergie libre alors que celle dont le rayon sera supérieur à  $r^*$  re-diminueront leur énergie libre par croissance. Les particules dont  $r < r^*$  sont appelées embryons alors que celles dont  $r > r^*$  sont appelées nucléus. De plus, on constate que pour former un nucleus, il faut fournir une énergie  $\Delta f^*$  qui correspond à une énergie d'activation de nucléation. Les expressions de  $r^*$  et  $\Delta f^*$  est donnée par le changement de signe de la dérivée de l'équation A.2 :

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta F_v} \quad \text{eq. (A.3)}$$

$$\Delta F_v = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta F_v)^2} \quad \text{eq. (A.4)}$$

Dans le cas d'une transformation liquide - solide, nous pouvons écrire :

$$\Delta F_v = \frac{\Delta h_v(T_m - T)}{T_m} \quad \text{eq. (A.5)}$$

avec  $\Delta h_v$  la variation d'enthalpie par unité de volume suppose indépendante de la température.  $T_m$  est la température d'équilibre au point de fusion où  $\Delta f_v = 0$ ,  $T$  est la température de transformation. En combinant les équations A.4 et A.5, nous obtenons :

$$\Delta f^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3(\Delta h_v)^2 (T_m - T)^2} \quad \text{eq. (A.6)}$$

L'équation (A.6) montre que l'énergie d'activation de nucléation augmente avec l'augmentation l'énergie libre de l'interface liquide - cristal, la diminution de l'enthalpie de fusion et la diminution du refroidissement  $\Delta T = T_m - T$ . Le nombre de particules atteignant la taille critique  $N^*$  peut être estimé en appliquant une distribution statistique de type Maxwell-Boltzmann :

$$N^* = N_t \cdot e^{-\frac{\Delta f^*}{k_B T}} \quad \text{eq. (A.7)}$$

où  $N_t$  représente le nombre total de particules par unité de volume de la phase initiale. La croissance des nucléus se fait par ajout d'atomes dans la nouvelle phase, ce taux d'addition est proportionnel au

produit de la fréquence d'insertion de nouveaux atomes dans le nucleus par le nombre d'atomes au voisinage immédiat du nucléus noté  $s^*$ . Le taux de nucléation est alors donné par :

$$\frac{dN}{dt} = N^* \cdot \nu \cdot s^* \quad \text{eq. (A.8)}$$

En outre, le mouvement des atomes entrant dans le nucléus étant de type diffusif, on a :

$$\nu \propto e^{-\frac{\Delta f_D}{k_B T}} \quad \text{eq. (A.9)}$$

où  $\Delta f_D$  représente l'énergie d'activation de diffusion, autrement dit l'énergie d'activation de croissance des grains cristallins. La combinaison des équations A.5, A.6 et A.7 nous donne les variations du taux de nucléation en fonction de la température :

$$I = \frac{dN}{dt} \propto s^* \cdot e^{-\frac{\Delta f^* + \Delta f_D}{k_B T}} \quad \text{eq. (A.10)}$$

$\Delta f^*$  est une fonction de la température et est infinie à la température de fusion  $T_m$ , lorsque l'état liquide et l'état cristallin sont à l'équilibre. Le taux de nucléation est alors égal à zéro à la température d'équilibre. Pour des températures  $T < T_m$ ,  $\Delta f^*$  est fini. I augmente lorsque la température décroît, ce qui entraîne une diminution de  $\Delta f^*$  jusqu'à devenir négligeable devant  $\Delta f_D$ , le taux de nucléation  $I$  diminuera alors avec la température. Il existe donc un maximum dans le taux de nucléation qui peut se produire à des températures nettement inférieures à  $T_m$ . Après sa formation, le nucléus diminuera son énergie libre par croissance.

La croissance est l'augmentation de la taille de la particule après sa nucléation. Pour qu'elle puisse avoir lieu, il faut que des atomes traversent l'interface entre la phase initiale et le nucleus. Ceci nécessite donc une énergie supérieure à la barrière de potentiel entre les des phases. Le taux de croissance de la nouvelle phase issue de la nucléation peut être déterminé à partir du flux d'atomes entre les deux phases. Le flux d'atomes  $u_{ij}^*$  d'une phase  $i$  vers une phase  $j$  est donné par :

$$u_{ij}^* = n_i \nu_i p_i B_j e^{-\frac{U_{g,ij}}{k_B T}} \quad i, j = 1, 2 \quad \text{eq. (A.11)}$$

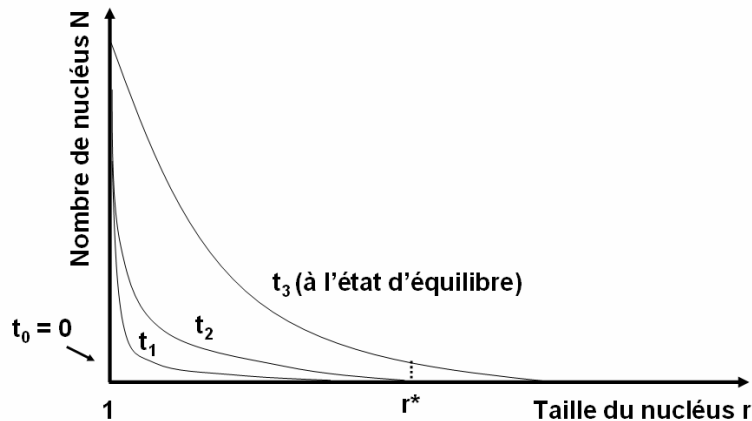
où  $n_i$  est la densité d'atomes de la phase  $i$  à l'interface,  $\nu_i$  est la fréquence de passage de la phase  $i$  à  $j$ ,  $p_i$  la probabilité qu'un atome de la phase  $i$  à l'interface puisse passer dans la phase  $j$  et  $B_j$  est la probabilité qu'un tel atome reste dans la phase  $j$  et  $U_{g,ij}$  le potentiel d'énergie entre les deux phases. La différence entre  $u_{ij}^*$  et  $u_{ji}^*$  détermine le flux net d'atomes. En supposant que  $n_i$ ,  $\nu_i$ ,  $p_i$ ,  $B_j$  soient équivalentes pour les deux phases, nous obtenons :

$$u^* = n \nu p B \left( e^{-\frac{U_{g,21}}{k_B T}} - e^{-\frac{U_{g,12}}{k_B T}} \right) = n \nu p B e^{-\frac{U_{g,21}}{k_B T}} \left( 1 - e^{-\frac{\Delta f_{atome}}{k_B T}} \right) \quad \text{eq. (A.12)}$$

avec  $\Delta f_{atome}$  la différence d'énergie libre entre la phase liquide et la phase cristalline par atome. Le taux de croissance est alors obtenu en multipliant l'équation (A.13) par le volume de l'atome  $V_{atome}$  et un facteur  $\zeta < 1$  [Uhlman72]. Ce facteur  $\zeta$  prend en compte la non-uniformité de la distribution des atomes à l'interface entre les deux phases. L'équation finale du taux de croissance s'écrit :

$$u = \xi n v p B V_{\text{atome}} e^{\frac{U_{g,21}}{k_B T}} \left( 1 - e^{-\frac{\Delta f_{\text{atome}}}{k_B T}} \right) \quad \text{eq. (A.13)}$$

La **Fig. A.3** montre la dépendance en température de la vitesse de croissance  $u$  et du taux de nucléation  $I$ . On voit que la vitesse de croissance augmente avec un refroidissement plus important, mais peut éventuellement décroître lorsque l'énergie thermique  $k_B T$  chute. Le maximum de vitesse de cristallisation a lieu à des températures supérieures à la température correspondant au maximum du taux de nucléation. La vitesse de cristallisation globale est en combinant le taux de nucléation et la vitesse de croissance. Ce phénomène est généralement décrit par la théorie de Johnson-Mehl-Avrami [Johnson39] [Avrami39].



**Fig. A.3** : Evolution de la taille d'un nucléus en fonction du taux de nucléation au cours du temps.

Toutefois, toute cette étude repose sur des considérations phénoménologiques. En particulier, la détermination du taux de nucléation est basée sur l'hypothèse d'une distribution des nucléus à l'état d'équilibre thermodynamique, ce qui ne peut pas être le cas si le liquide est refroidit brusquement sous la température de transition vitreuse  $T_g$ . Il en résulte que le taux de nucléation est aussi une fonction du temps jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Bien que le taux de nucléation dépende essentiellement du nombre de nucléus, il existe aussi un temps  $\tau$  en dessous duquel la nucléation ne peut pas être observée expérimentalement.  $\tau$  est appelé temps d'incubation des nucléus [Kalbs06].

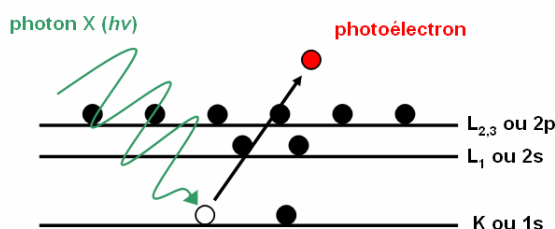
## Annexe B : La spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

### Principe mis en jeu

L'analyse XPS (pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) permet une analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques situés uniquement à la surface. On irradie la surface avec un faisceau de rayons X (1,486 keV pour la source  $K_{\alpha}$  d'aluminium) et monochromatique. Tout électron de cœur d'énergie inférieure à l'énergie des rayons X peut être excité. Des électrons de cœur sont émis par effet photoélectrique avec une certaine énergie cinétique (**Fig. B.1**). La mesure de celle-ci permet de connaître les énergies de liaison des principaux niveaux électroniques des éléments chimiques en exprimant le bilan énergétique en électron-volt :

$$h\nu = E_L + E_C + \Phi_{spec} \quad \text{eq. (B.1)}$$

où  $h$  est l'énergie des photons X (énergie connue),  $E_L$  est l'énergie de liaison d'un niveau de cœur d'un élément donnée (énergie calculée),  $E_C$  est l'énergie cinétique du photoélectron (énergie mesurée) et  $\Phi_{spec}$  est la différence des travaux de sortie entre la surface de l'échantillon et l'analyseur (énergie constante).



**Fig. B.1** : Principe de photo-excitation sous l'effet d'un rayonnement X.

Le couplage spin-orbite crée une levée de dégénérescence de certains niveaux d'énergie de cœur. Le moment cinétique total  $J$  qui est la somme du moment orbital  $J_0$  et du moment de spin  $J_s$  peut prendre plusieurs valeurs. Par exemple, le niveau 2p devient un doublet car  $J$  peut être égal à  $1/2$  ou  $3/2$ . On parle alors des niveaux  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$  où l'indice indique la valeur du moment cinétique total  $J$ .

L'analyse XPS permet de connaître avec précision les niveaux d'énergie pour tous les éléments de surface. Les énergies de liaison sont spécifiques à chaque élément chimique et sont sensibles à l'environnement chimique c'est-à-dire aux liaisons que réalise l'élément avec ses voisins.

### Le déplacement chimique

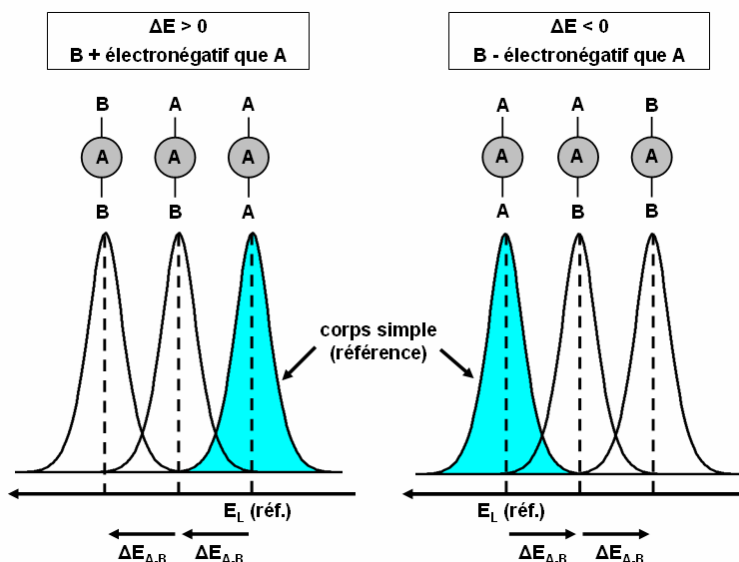
L'énergie d'un niveau varie légèrement selon la nature des liaisons entre atomes. L'étude de ce déplacement permet de déterminer les différents types de liaison d'un atome. Au premier ordre, le déplacement est proportionnel au transfert de charge de la liaison chimique entre l'atome et son voisin et ainsi la discrimination des états de liaison d'un même élément chimique est possible.

La connaissance des électronégativités permet, dans une certaine mesure, de prédire le déplacement énergétique observé sur les spectres XPS pour un élément donné en suivant les règles simples suivantes illustrées sur la **Fig. B.2** :

- le déplacement chimique (au maximum de quelques électron-volts) est identique pour tous les niveaux électroniques d'un atome.



- le déplacement d'un niveau vers les plus hautes énergies de liaison est dû à un atome voisin B plus électronégatif que l'atome principal A. De même, le déplacement vers les plus basses énergies de liaison est dû à un atome voisin B moins électronégatif.
- les effets des différents voisins B de l'atome A sont additifs. Ainsi, le déplacement sera d'autant plus important que le nombre de voisins électronégatifs sera important.



**Fig. B.2 :** Principe de déplacement chimique en fonction de l'électronégativité de l'atome voisin B.

#### Détermination de la composition chimique

La quantification est possible car l'intensité d'un pic photoélectrique d'un élément A ( $I_A$ ) est proportionnelle à sa concentration  $n_A$  :

$$I_A = n_A \cdot S_A \quad \text{eq. (B.2)}$$

où  $S_A$ , appelé facteur de Scofield, est propre à chaque élément et à chaque niveau électronique. Le facteur de Scofield, généralement assimilé à une section efficace de photoémission, est en fait le produit de facteurs instrumentaux et de facteurs physiques. Le facteur de Scofield de référence, égale à 1, est celui du niveau 1s du carbone.

La quantification XPS n'est pas absolue, mais relative par rapport à un élément pris comme étalon interne. Elle mesure les rapports stœchiométriques en pourcentage atomique. La reproductibilité de la quantification est de 3 % et la précision de l'ordre de 20 à 30 %. Même si l'imprécision sur les valeurs absolues des concentrations est importante, les variations relatives de celles-ci sont précises.

Pour réaliser la quantification des éléments, le traitement des spectres se fait en 3 étapes :

**La détermination de la ligne de base :** les signaux XPS reposent sur un fond spectral important dû aux électrons qui ont subi des chocs inélastiques avant de sortir de l'échantillon. Ce fond spectral n'est pas à prendre en compte pour la quantification. Le retrait du fond spectral se fait en utilisant la méthode dite de Shirley. Cette procédure est très largement adoptée dans la pratique.

**La décomposition spectrale :** il s'agit de simuler avec des pics élémentaires la forme de l'enveloppe spectrale obtenue expérimentalement. Chaque pic élémentaire répond à un certain nombre de paramètres qui sont : la position en énergie, la hauteur du pic, la largeur à mi-hauteur (FWHM pour

*Full Width Half Maximum*) et la forme (gaussienne, lorentzienne ou combinée). Pour certains pics, des restrictions précises doivent être respectées par rapport aux données de la littérature. De plus, les pics d'un doublet doivent avoir la même largeur à mi-hauteur, la même forme et un écart en énergie et un rapport d'aire entre les deux pics, donnée par la littérature et la théorie. Une simulation permet d'ajuster les paramètres des pics (logiciel *Avantage*). Il faut toujours vérifier que la solution trouvée soit réaliste.

**La quantification** : une fois le traitement des spectres réalisé, la proportion atomique d'un élément A, parmi un ensemble d'éléments chimiques, est donnée par :

$$C_A = \frac{I_A / S_A}{\sum (I_K / S_K)} \quad \text{eq. (B.3)}$$

La somme des concentrations de tous les éléments est égale à 100%. La précision des mesures est de  $\pm 20\%$  sans étalonnage, mais peu atteindre  $\pm 5\%$  en tabulant les facteurs de Scofield après analyse d'un échantillon témoin épais.

#### Analyse à angles variables

La profondeur d'analyse XPS communément admise où 95 % du signal XPS est collecté est donnée par l'équation suivante :

$$d = 3\lambda \cdot \sin \theta \quad \text{eq. (B.4)}$$

où  $d$  est la profondeur d'analyse en nm,  $\lambda$  est le libre parcours moyen des photoélectrons,  $\theta$  est l'angle d'analyse par rapport à la surface. Ainsi, plus l'angle d'analyse diminue et plus la profondeur analysée est faible. C'est pourquoi, aux faibles angles, les contributions de surface sont amplifiées par rapport aux contributions de volume. La méthode est intéressante pour avoir une répartition qualitative en profondeur des différents types de liaisons.

L'objectif d'effectuer une mesure XPS pour différents angles de collection des photoélectrons est d'obtenir une réponse en fonction de la profondeur d'analyse [Pelissier08]. Pour des systèmes à résolution angulaire classiques, c'est l'échantillon qui est incliné à différents angles. Ceci nécessite une mesure par angle et limite ainsi le nombre d'angles de collection. Pour palier à ce problème, cette étude a été réalisée sur un spectromètre développé par Thermo Fischer mettant en œuvre une lentille de collection multicanaux permettant de faire une acquisition simultanée jusqu'à 64 angles. Afin d'optimiser la résolution des spectres, seuls 12 angles ont été enregistrés.

Les données angulaires peuvent être utilisées dans le but d'obtenir une mesure précise d'épaisseur très faible (couche d'oxyde par exemple). La mesure d'épaisseur par PARXPS est basée sur une loi de Beer-Lambert. L'expression du flux de photoélectrons issus d'un niveau de cœur d'un élément A et provenant d'une couche d'épaisseur  $dz$  située à la profondeur  $z$  est donnée par :

$$dI = I_A^\infty \cdot e^{\left(\frac{-z}{\lambda \cos \theta}\right)} \cdot \frac{dz}{\lambda \cos \theta} \quad \text{eq. (B.5)}$$

Où  $I_A^\infty$  est le flux de photoélectrons qui serait issu d'un échantillon d'épaisseur semi infini du matériau A,  $\lambda$  le libre parcours moyen des photoélectrons et  $\theta$  l'angle d'émission du photoélectron par rapport à la normale à la surface de l'échantillon.

Lorsque l'échantillon analysé peut être modélisé par un matériau bicouche (couche d'un matériau B d'épaisseur  $e$  sur un matériau A), cette relation devient pour l'élément A :

$$dI_A = I_A^\infty \cdot e^{\left(\frac{z+e}{\lambda_A \cos \theta}\right)} \cdot e^{\left(\frac{-e}{\lambda_B \cos \theta}\right)} \cdot \frac{dz}{\lambda_A \cos \theta}, \quad (z < -e) \quad \text{eq. (B.6)}$$

Dans cette équation,  $\lambda_B$  correspond au libre parcours moyen des photoélectrons du matériau A à travers le matériau B. On peut alors estimer la contribution XPS de chaque élément par intégration :

$$I_A = I_A^\infty \cdot \left( \int_{-\infty}^{-e} e^{\left(\frac{z+e}{\lambda_A \cos \theta}\right)} \cdot e^{\left(\frac{-e}{\lambda_B \cos \theta}\right)} \cdot \frac{dz}{\lambda_A \cos \theta} \right) = I_A^\infty \cdot e^{\left(\frac{-e}{\lambda_B \cos \theta}\right)} \quad \text{eq. (B.7)}$$

$$I_B = I_B^\infty \cdot \left( \int_{-e}^0 e^{\left(\frac{z}{\lambda_B \cos \theta}\right)} \cdot \frac{dz}{\lambda_B \cos \theta} \right) = I_B^\infty \cdot \left( 1 - e^{\left(\frac{-e}{\lambda_B \cos \theta}\right)} \right) \quad \text{eq. (B.8)}$$

A partir de ces deux formules, l'épaisseur de la couche du matériau B peut être définie par [Vitchev05] :

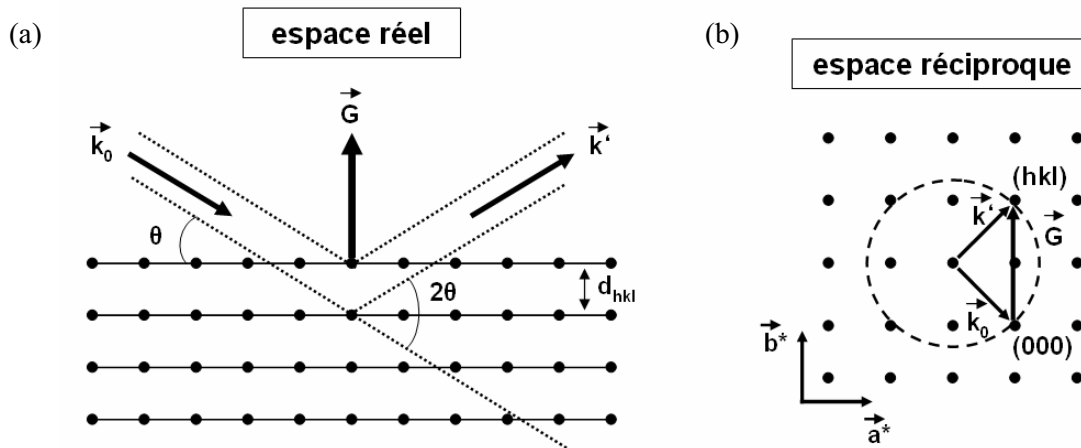
$$\frac{e}{\lambda_B} = \cos \theta \cdot \ln \left( \frac{I_B}{I_A} \cdot \frac{I_A^\infty}{I_B^\infty} + 1 \right) = \cos \theta \cdot \ln \left( \frac{R}{R_0} + 1 \right) \quad \text{eq. (B.9)}$$

Avec  $R$  le rapport  $I_B / I_A$  et  $R_0$  le rapport  $I_B^\infty / I_A^\infty$ . En pratique, il s'agit de mesurer l'intensité des pics XPS correspondant aux matériaux A et B pour différents angles  $\theta$ . La difficulté réside dans l'évaluation du rapport  $R_0$  car elle nécessite de mesurer sur une même plaque deux substrats A et B ou d'avoir une excellente reproductibilité de la source X au moment de la mesure  $R_0$ . Cependant, ce rapport peut être estimé en faisant le rapport des densités atomiques des éléments en présence. De même que le libre parcours moyen  $\lambda$  peut être simulé par la méthode Tanuma-Powell-Penn-2M [Tanuma93]. Le logiciel de traitement des données XPS « Avantage » offre la possibilité de calculer ces deux paramètres et de les utiliser pour l'estimation d'épaisseur en fonction des mesures XPS.

## Annexe C : La diffraction des rayons X (XRD)

### Principe mis en jeu

L'analyse XRD (pour *X-Ray Diffraction*) est une technique d'analyse structurale de matériaux à l'état cristallin et permet d'accéder à un certain nombre d'informations quant à la nature du cristal étudié. C'est une technique essentielle dans l'étude des matériaux à changement de phase dans leur état cristallin. La **Fig. C.1(a)** montre le principe de la diffraction des rayons X par un maillage plan caractéristique d'une structure cristalline idéale.



**Fig. C.1 :** Condition de Bragg dans l'espace réel (a). Lorsque la différence  $\Delta = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$  entre le rayon diffuse et les plans parallèles est égal à un multiple de la longueur d'onde  $\lambda$ , il y a alors interférences constructives et un pic de Bragg apparaît à l'angle  $\theta$  correspondant. Condition de Bragg dans l'espace réciproque (b). Lorsque la différence entre  $\vec{k}_0$  et  $\vec{k}'$  est égale au vecteur réciproque  $\vec{G}$ , il y a alors interférences constructives.

La périodicité d'un atome ou d'un groupe d'atomes entraîne l'interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque élément périodique. La position, la forme et l'intensité de ces pics d'interférence donnent une information détaillée des propriétés structurales à une échelle atomique. W. L. Bragg a montré que ces interférences constructives ont lieu uniquement si la relation appelée condition de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{eq. (C.1)}$$

est satisfaite. Avec  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille ( $hkl$ ),  $\theta$  l'angle d'incidence du rayon X incident,  $n$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau X incident. Un cristal idéal étant composé d'une succession infinie de cellules unitaires, appelée mailles élémentaires, il suffit de considérer la diffraction d'une seule de ces cellules pour avoir une vision complète du cristal. Une maille élémentaire est caractérisée par trois vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . La position de tout point appartenant à cette maille peut être définie comme une combinaison linéaire de ces trois vecteurs  $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  où  $u$ ,  $v$  et  $w$  sont trois nombres entiers.

Cependant, afin de considérer la nature finie des cristaux réellement étudiés, il est important de définir le concept d'espace réciproque qui permet de reproduire à l'infini un volume périodique. Le modèle ainsi obtenu ne possède plus de conditions aux bords (surfaces). En pratique, un enregistrement de diffraction donne des informations sur la structure du matériau étudié dans l'espace réciproque. Le

réseau réciproque est défini par les trois vecteurs de base réciproques  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  à partir des vecteurs de base du réseau cristallin :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}. \quad \text{eq. (C.2)}$$

Le réseau réciproque est constitué de tous les points définis par le vecteur position  $\vec{G}$  de la forme  $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont appelés les indices de Miller. Pour un cristal, on peut obtenir une infinité de plans contenant des atomes disposés périodiquement. De tels plans portent le nom de plans réticulaires. Une infinité de plans peuvent être définis perpendiculairement à un vecteur du réseau réciproque. La distance entre deux tels plans voisins s'appelle distance inter-réticulaire et est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} \quad \text{eq. (C.3)}$$

Si le vecteur d'onde diffusé  $\vec{k}'$  est égal au vecteur réciproque  $\vec{G}$ , alors la condition de Bragg pour les interférences constructives est satisfaite. Ce concept d'espace réciproque rend la visualisation de la condition de Bragg très facile. En effet, il est clair à partir de la **Fig. C.1(b)** que si  $2\theta$  est l'angle séparant les rayons incident et diffracté, alors :

$$2 \cdot |\vec{k}_0| \cdot \sin \theta = |\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad \text{eq. (C.4)}$$

ce qui conduit à la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda \quad \text{eq. (C.5)}$$

Un point de l'espace réciproque est ici égal à un nombre infini de plans équidistants dans l'espace réel.

Outre l'étude des phases cristallines par identifications des pics de diffraction, l'analyse XRD permet aussi de déterminer la taille des grains cristallins, de mesurer l'état de contrainte au niveau local dans le matériau ainsi que de calculer le paramètre de la maille élémentaire du cristal étudié.

#### Détermination des tailles de cristallites

De façon générale, dans le cas d'un cristal idéal avec une extension infinie, l'intensité diffractée est présente uniquement au niveau des nœuds du réseau réciproque, ce qui implique que les pics de Bragg associés sont des fonctions de type Dirac infiniment étroites. Lorsque le volume de diffraction cohérent décroît en raison de l'épaisseur finie du cristal ou de l'extinction du faisceau de rayons X incident dans la matière, les points du réseau réciproque s'élargissent le long de la direction correspondante dans l'espace réciproque, ce qui engendre un élargissement de la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg correspondant.

Considérons une couche mince d'épaisseur  $D$  (supposée faible par rapport à la longueur d'extinction des rayons X qui est de plusieurs micromètres dans les semiconducteurs) constituée de  $(m+1)$  plans cristallographiques espacés d'une distance  $d$ . En traçant le profil de diffraction X en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ , la largeur à mi-hauteur  $\beta_{1/2}$  du pic associé à cette couche d'épaisseur finie est donnée par la formule de Scherrer :

$$\beta_{1/2} = \frac{0,89 \cdot \lambda}{2 \cdot D \cdot \cos \theta_0} \quad \text{eq. (C.6)}$$

avec  $\beta_{1/2}$  exprimé en radians,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau source (1,5406 Å) et  $\theta_0$  l'angle pour laquelle la condition de Bragg est satisfaite.

Cependant, en pratique, l'élargissement du profil des raies est dû à des imperfections structurales par rapport au cristal idéal mais aussi à des aberrations instrumentales. Pour obtenir le vrai profil de raie, il est nécessaire de simuler le profil mesuré par le profil instrumental issu d'une mesure de référence à partir d'une poudre connue (orientation aléatoire des grains). Le calcul de  $D$  donne ainsi directement la taille du grain cristallin orienté selon les indices  $hkl$  de la raie mesurée correspondante.

### Mesure de l'état de contrainte

Les contraintes dans un matériau à changement de phase sont engendrées par plusieurs facteurs :

- la méthode de dépôt
- le traitement thermique
- le traitement chimique
- la transition de phase

et peuvent affecter aussi bien les propriétés mécaniques du film sur le substrat que les propriétés électriques et optiques.

Le principe de la méthode de mesure est de prendre comme jauge de déformation la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  d'une famille de plans cristallins ( $hkl$ ). La mesure de la déformation définie par :

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{0,hkl}}{d_{0,hkl}} \quad \text{eq. (C.7)}$$

est reliée au déplacement  $\Delta 2\theta$  de la raie de diffraction correspondante,  $d_0$  représente la distance inter-réticulaire du matériau non-contraint.

La contrainte dans le plan de l'échantillon suivant une direction  $\varphi$  est reliée à la mesure de la variation de l'angle de diffraction  $2\theta$  mesurée en fonction de l'angle  $\Psi$  comme montré sur la **Fig. C.2**. Dans un cas général, la tension  $\varepsilon$  et la déformation  $\sigma$  le long de l'axe défini par les angles  $\varphi$  et  $\Psi$  s'écrit :

$$\varepsilon'_{\varphi,\Psi} = (\varepsilon_{11} \cdot \cos^2 \varphi + \varepsilon_{22} \cdot \sin 2\varphi + \varepsilon_{22} \cdot \sin^2 \varphi - \varepsilon_{33}) \sin^2 \Psi + \varepsilon_{33} + (\varepsilon_{13} \cdot \cos \varphi + \varepsilon_{23} \sin \varphi) \sin 2\Psi \quad \text{eq. (C.8)}$$

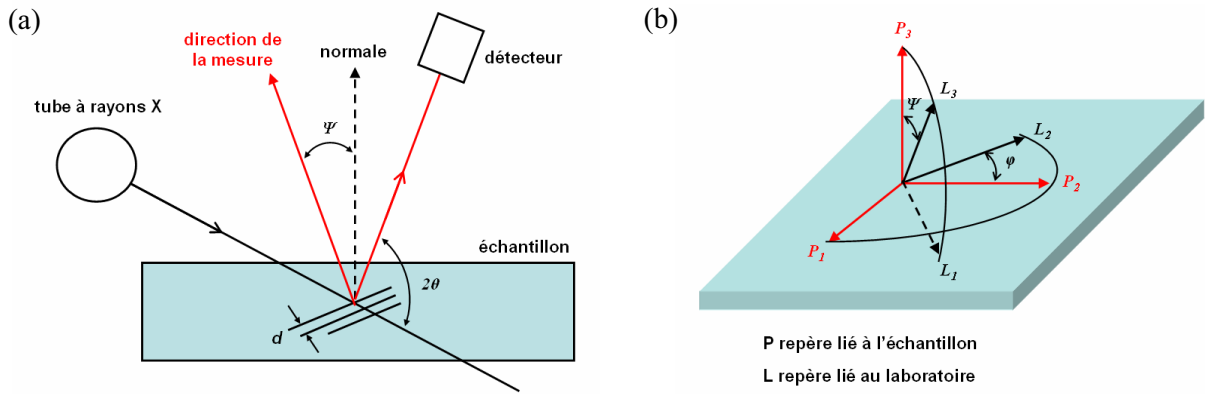
et

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \left[ \varepsilon_{ij} + \delta_{ij} \cdot \frac{\nu}{1-2\nu} (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) \right] \quad \text{eq. (C.9)}$$

avec

$$\delta_{ij} \begin{cases} = 1 & \text{si } i = j \\ = 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad \text{eq. (C.10)}$$

$E$  étant le module d'Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson du matériau considéré.



**Fig. C.2 :** (a) Principe de la mesure XRD et (b) définition des angles de diffraction  $\Psi$  et  $\phi$ .

La mesure de  $\varepsilon'_{\phi,\Psi}$  suivant au moins trois direction  $\phi$  permet la détermination du tenseur complet dans la couche affectée par les rayons X. La présence de déformation de cisaillement  $\varepsilon_{13}$  et  $\varepsilon_{23}$  conduit à un dédoublement des courbes  $d = f(\sin^2 \Psi)$ , comme le montre la **Fig. C.3(a)**.

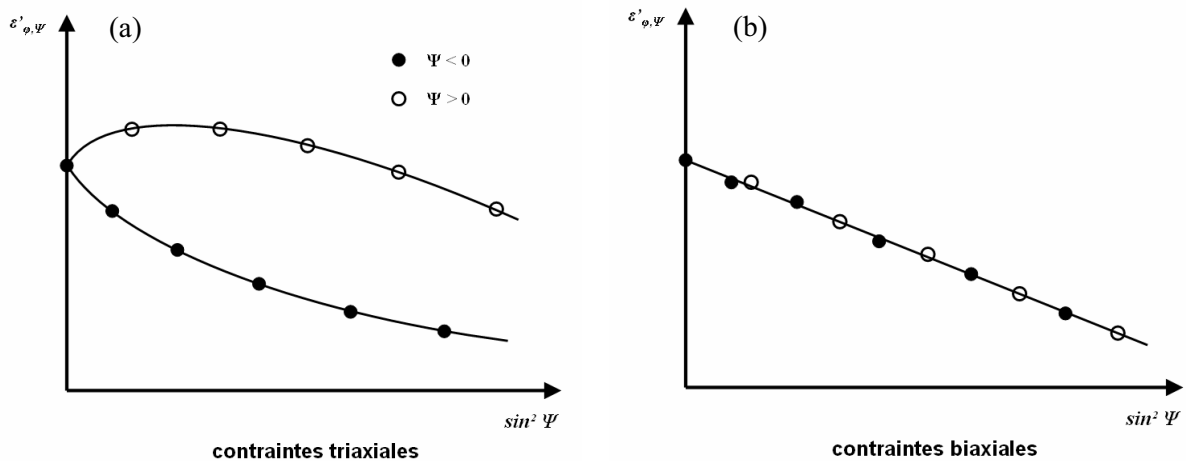
Cependant, dans le cas particulier de films minces (quelques dizaines de nm), on peut vraisemblablement supposer qu'il n'y a pas de contrainte normal ni de cisaillement en surface, c'est-à-dire que les composantes  $\varepsilon_{i,3}$  du tenseur de contrainte sont nulles. On se trouve alors dans le cas de contraintes biaxiales. La relation donnant  $\varepsilon'_{\phi,\Psi}$  conduit à la loi des  $\sin^2 \Psi$  :

$$\varepsilon'_{\phi,\Psi} = \frac{1+\nu}{E} \cdot \sigma_{\phi} \cdot \sin^2 \Psi - \frac{\nu}{E} \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad \text{eq. (C.11)}$$

avec

$$\sigma_{\phi} = \sigma_{11} \cdot \cos^2 \phi + \sigma_{12} \cdot \sin 2\phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi \quad \text{eq. (C.12)}$$

Pour un matériau homogène et isotrope, la représentation de  $d$  en fonction de  $\sin^2 \Psi$  est linéaire comme le montre la **Fig. C.3(b)**.



**Fig. C.3 :** Représentation de la fonction  $\varepsilon = \sin^2 \Psi$  pour (a) des contraintes triaxiales et (b) des contraintes biaxiales. Dans le cas de contraintes triaxiales, la fonction n'est pas linéaire et est différente en fonction du signe de  $\Psi$ . Dans le cas de contraintes biaxiales, la fonction est linéaire quelque soit le signe de  $\Psi$ .

### Calcul du paramètre de maille

Le paramètre de maille est une grandeur caractéristique de la symétrie et des dimensions de la maille élémentaire et se détermine grâce à l'équation de Bragg en insérant la valeur de la position du pic de Bragg indexé  $hkl$ . Dans le cas simple d'une structure cubique, le paramètre de maille a s'écrit :

$$a = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{eq. (C.13)}$$

Cependant, ce paramètre de maille déduit directement de la lecture du diffractogramme peut être affecté par l'état de contrainte du matériau, en particulier dû au traitement thermique, comme évoqué au paragraphe précédent. Afin de pouvoir comparer les propriétés structurales entre différents matériaux, il est nécessaire de s'affranchir de ces contraintes induites par des causes extérieures (traitement thermique, méthode de dépôt...). La mesure de l'état de contrainte par la méthode des  $\sin^2 \Psi$  permet de remonter à une distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  libre de contraintes connaissant certaines propriétés du matériau non contraint.

En pratique, pour chaque valeur de  $\Psi$ , on détermine la déformation  $\varepsilon$  par mesure de la position du pic de Bragg indexé ( $hkl$ ) grâce à l'équation (C.7) et (C.13). Une régression linéaire de la courbe  $\varepsilon$  en fonction de  $\sin^2 \Psi$  permet de déterminer le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de l'équation (C.11) en supposant les contraintes biaxiales. La valeur théorique de l'angle  $\Psi$  pour un matériau non contraint est donnée par la relation :

$$\sin^2 \psi_0 = \frac{2\nu}{1+\nu} \quad \text{eq. (C.14)}$$

En réinjectant cette valeur dans l'équation (C.11) et connaissant les valeurs du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine, on remonte à une déformation  $\varepsilon_0$  libre de contraintes extérieures. En réutilisant l'équation (C.7) on peut ainsi déterminer une distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  libre de contrainte extérieure et ne dépendant que des propriétés intrinsèques du matériau considéré. Cette méthode nécessite cependant de connaître la valeur du coefficient de Poisson  $\nu$ .



## Annexe D : La réflectométrie par rayon X (XRR)

Cette méthode, non destructive utilise la réflexion des rayons X à la surface de l'échantillon pour déterminer principalement la densité et l'épaisseur du matériau.

Lorsqu'un faisceau lumineux franchit une interface, la loi de Descartes prédit que l'angle de réfraction  $i_2$  peut être déterminé par la relation :

$$n_1 \cdot \sin i_1 = n_2 \cdot \sin i_2 \quad \text{eq. (D.1)}$$

avec  $n_1$  et  $n_2$  les indices des milieux 1 et 2 et  $i_1$  et  $i_2$  les angles référencés par rapport à la normale à l'interface.

Cette relation reste valable dans le cas d'un faisceau X atteignant une surface avec un angle rasant. Dans le domaine des rayons X, tous les matériaux ont un indice légèrement inférieur à 1. On peut ainsi exprimer l'indice du matériau  $n = 1 - \delta$  avec  $\delta$  un nombre positif très petit (de l'ordre de  $10^{-6}$ ). Ce terme correctif est proportionnel à la densité électronique du matériau et au carré de la longueur d'onde et peut être défini comme :

$$\delta = 1,3 \cdot 10^{-4} \rho \cdot \lambda^2 \quad \text{eq. (D.2)}$$

avec  $\rho$  la masse volumique du matériau (en  $\text{g.cm}^{-3}$ ) et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident. En posant  $\theta = 90 - i_1$ , l'angle d'incidence mesuré par rapport à l'interface, on a :

$$\cos \theta = n \sin i_2 = (1 - \delta) \sin i_2 \quad \text{eq. (D.3)}$$

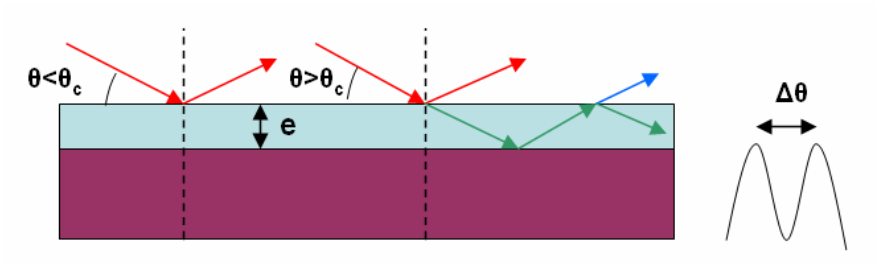
Il existe donc un angle critique  $\theta_c$  au dessous duquel la réflexion est totale. Cet angle critique peut alors s'exprimer par :

$$\cos \theta_c = 1 - \delta = 1 - 1,3 \cdot 10^{-4} \rho \cdot \lambda^2 \quad \text{eq. (D.4)}$$

L'angle critique est donc directement lié à la masse volumique du matériau considéré. Pour les angles supérieurs à l'angle critique, une partie du rayonnement peut être réfléchi et réfracté dans le matériau. A l'interface entre le matériau et le substrat, le faisceau réfléchi revient vers la surface qu'il peut franchir et s'ajoute au faisceau directement réfléchi par la surface, ce qui peut donner lieu à des interférences. Les oscillations observées sur un spectre XRR, aussi appelée franges de Kiessig résultent de l'interférence entre les rayons X réfléchis aux deux interfaces air/couche mince et couche mince/substrat. La période des oscillations dépend de la différence de chemin optique entre les deux ondes, ce qui permet de déduire l'épaisseur du matériau par la relation :

$$e = \frac{\lambda}{2 \cdot \Delta \theta} \quad \text{eq. (D.5)}$$

où  $e$  est l'épaisseur de la couche mince,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident et  $\Delta \theta$  la période des franges d'interférence. Si l'échantillon présente plusieurs couches, il existera autant d'angles critiques potentiellement visibles si la densité du substrat est supérieure à celle des matériaux en surface. Les franges d'interférences seront alors modulées par autant de fréquences. Dans ce cas une modélisation informatique de l'échantillon est nécessaire afin de pouvoir extraire les différentes caractéristiques. Le principe de la méthode XRR est présenté en **Fig. D.1**.



*Fig. D.1 : Principe de mesure par réflexion des rayons X.*

## Annexe E : La spectroscopie Raman

L'effet Raman résulte de l'interaction des modes vibrationnels et/ou rotationnels des atomes ou molécules avec une radiation électromagnétique. Le matériau analysé, excité par une source lumineuse monochromatique de type laser, réémet une radiation qui est collectée puis analysée à travers un monochromateur. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier, très majoritaire, correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie, donc sans changement de longueur d'onde. Toutefois, dans un nombre très limité de cas, des photons peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi une nouvelle radiation appelée radiation Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Dans le cadre de la théorie classique, même dans le cas où le rayonnement incident  $\vec{E}$  n'est pas absorbé par une molécule, le champ crée un dipôle induit. La polarisabilité moléculaire, qui exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit  $\vec{P}$ , sous l'effet du champ électrique  $\vec{E}$  s'écrit selon la relation :

$$\vec{P} = [\alpha] \cdot \vec{E} \quad \text{eq. (E.1)}$$

Avec  $[\alpha]$  le tenseur de polarisabilité moléculaire qui décrit la faculté du nuage électronique d'une molécule à se déformer sous l'action d'un champ. Le rayonnement incident monochromatique de fréquence  $\nu_0$  et d'amplitude  $E_0$  peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) \quad \text{eq. (E.2)}$$

Les modes de vibration d'une molécule diatomique peuvent se modéliser sous la forme d'une oscillation de fréquence  $\nu$  selon la coordonnée normale de vibration  $q$  de la vibration considérée :

$$q = q_0 \cdot \cos(2\pi\nu t) \quad \text{eq. (E.3)}$$

Or le tenseur  $[\alpha]$  est une propriété moléculaire qui dépend donc de la géométrie de la molécule et varie avec les coordonnées normales de vibration  $q$ . Dans l'hypothèse harmonique on écrit :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q} \right)_{q=0} \cdot q \quad \text{eq. (E.4)}$$

d'où

$$\vec{P} = [\alpha_0] \cdot \vec{E} + \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q} \right)_{q=0} \cdot q \cdot \vec{E} \quad \text{eq. (E.5)}$$

Le moment dipolaire induit  $\vec{P}$  est donc fonction de la coordonnée de vibration  $q$ . Le dipôle oscillant induit par une excitation monochromatique réémet un rayonnement électromagnétique selon :

$$\vec{P} = [\alpha_0] \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q} \right)_{q=0} \cdot q_0 \cdot \vec{E}_0 \cdot [\cos(2\pi\nu_0 t) \cdot \cos(2\pi\nu t)] \quad \text{eq. (E.6)}$$

or

$$\cos(2\pi\nu_0 t) \cdot \cos(2\pi\nu t) = \frac{1}{2} [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t)] \quad \text{eq. (E.7)}$$

donc

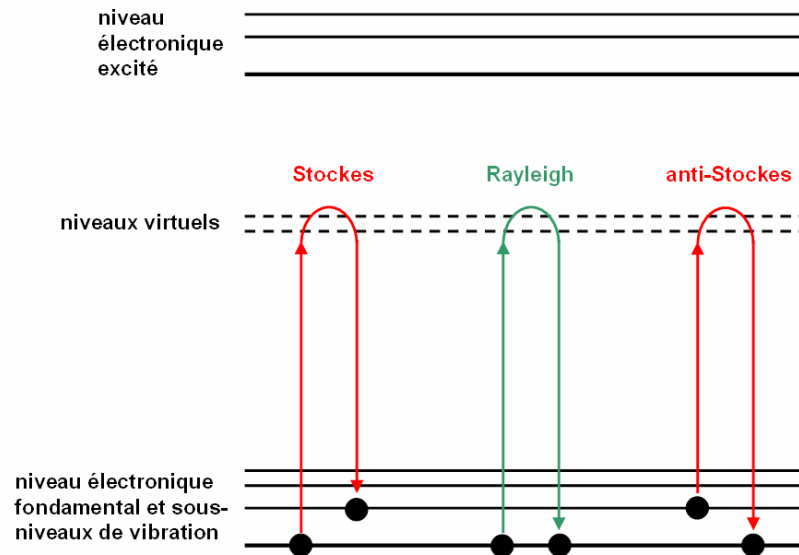
$$\vec{P} = [\alpha_0] \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q} \right)_{q=0} \cdot q_0 \cdot \vec{E}_0 \cdot [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t)] \quad \text{eq. (E.8)}$$

On voit donc que pour un mode normal de vibration de fréquence  $\nu$ , le dipôle induit donne naissance à trois raies situées à des fréquences différentes :

- à  $\nu_0$  la fréquence de l'excitation
- à  $\nu \pm \nu_0$  la fréquence de l'excitation  $\pm$  la fréquence

L'équation 2.34 souligne aussi qu'un mode est actif en Raman s'il y a variation du tenseur de polarisabilité le long des coordonnées normales  $q$ . Cette règle de sélection implique donc qu'un mode Raman est actif si un seul des éléments du tenseur varie selon  $q$ . L'effet Raman peut être situé dans un diagramme énergétique issu de la théorie quantique qui fait appel à un niveau "virtuel" pour rappeler que le phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre les photons et les molécules hors des conditions de résonance. Il importe en effet de bien différencier le mécanisme d'excitation moléculaire, tel qu'il apparaît ici, de celui mis en jeu lors de l'absorption d'un photon car les deux phénomènes n'obéissent pas aux mêmes lois. Si la molécule ne peut pas se trouver dans un état énergétique stable, sous l'action d'un photon  $h\nu_0$ , trois types de désexcitations sont possibles comme montré en **Fig. E.1** :

- retour au niveau initial par diffusion d'un photon  $h\nu_0$ . C'est la diffusion Rayleigh.
- retour à un niveau d'énergie supérieur en émettant un photon  $h\nu_1 < h\nu_0$ . C'est la diffusion Raman Stokes.
- retour à un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon  $h\nu_2 > h\nu_0$ . C'est la diffusion Raman anti-Stokes.



**Fig. E.1** : Les trois phénomènes de désexcitation mis en jeu lors de l'effet Raman. (1) émission d'un photon de même énergie que le photon incident, c'est la diffusion Rayleigh. (2) émission d'un photon d'énergie inférieure à celle du photon incident, c'est la diffusion Stokes. (3) émission d'un photon d'énergie supérieure à celle du photon incident, c'est la diffusion anti-Stokes.

On voit apparaître ici la symétrie en fréquence de la diffusion Raman par rapport à la fréquence de la raie excitatrice puisque le déplacement Raman  $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_1 = \nu_2 - \nu_0$ . Un spectre diffusé est symétrique

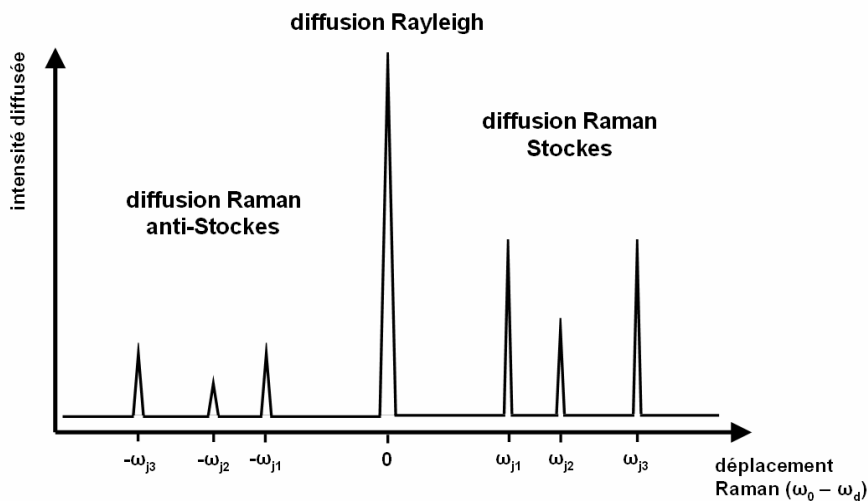
en fréquence par rapport à la raie excitatrice, c'est-à-dire avec les raies  $-\Delta\nu_i$  et  $+\Delta\nu_i$  symétriques par rapport à  $\nu_0$ . En revanche la symétrie en intensité n'existe pas, les raies  $+\Delta\nu_i$  (anti-Stokes) sont moins intenses que les raies  $-\Delta\nu_i$  (Stokes). La dissymétrie en intensité ne peut être expliquée qu'à travers l'approche quantique, en faisant intervenir les niveaux de population de départ qui sont différents selon la statistique de Maxwell-Boltzmann. L'intensité de la transition du niveau initial  $i$  à l'état final  $f$  est proportionnelle à la population  $N_i$  du niveau de départ dont l'énergie est  $E_i$  et l'intensité de la transition de  $f$  vers  $i$  est proportionnelle à  $N_f$ . En faisant le rapport des intensités des bandes Stokes et Anti-Stokes il vient :

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{N_0 \cdot e^{-\left(\frac{E_i - E_0}{k_B T}\right)}}{N_0 \cdot e^{-\left(\frac{E_f - E_0}{k_B T}\right)}} = e^{E_f - E_i} \quad \text{eq. (E.9)}$$

d'où

$$\frac{I_{(\nu_0 - \Delta\nu)}}{I_{(\nu_0 + \Delta\nu)}} = e^{\left(\frac{h\Delta\nu}{k_B T}\right)} \quad \text{eq. (E.10)}$$

Les raies anti-Stokes sont donc toujours moins intenses que les raies Stokes correspondantes. Elles deviennent inobservables dès que  $\Delta\nu$  devient important et/ou que la température s'abaisse. Un spectre Raman classique est présenté en **Fig. E.2**. En pratique, on se concentrera sur la partie positive du spectre (diffusion Stokes) partiellement filtré aux faibles fréquences pour limiter la remontée due au pic Rayleigh.



**Fig. E.2 :** Schématisation de l'intensité lumineuse diffusée par un cristal en fonction du déplacement Raman ( $\omega_0 - \omega_d$ ). Le pic central correspond à la diffusion Rayleigh et les autres pics aux processus de diffusion Raman Stokes ( $\omega_d < \omega_0$ ) et anti-Stokes ( $\omega_d > \omega_0$ ) pour trois modes de vibration  $j_1$ ,  $j_2$  et  $j_3$ . Pour un mode donné, la diffusion Raman dans les processus Stokes et anti-Stokes n'a pas les mêmes intensités ; leur rapport  $I_{\text{anti-Stokes}}/I_{\text{Stokes}}$  est donné par le facteur de Boltzmann (voir Eq. E.10).

- [Avrami39] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939)
- [Avrami40] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940)
- [Avrami41] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9**, 177 (1941)
- [Johnson39] W. A. Johnson & R. Mehl, *Trans. AIME*, **135**, 416 (1939)
- [Kalbs06] J. A. Kalbs, *Crystallization kinetics in antimony and tellurium alloys used for phase-change recording*, thèse 2006, RWTH Aachen University
- [Pelissier08] B Pelissier *et al*, *Micro. Engineering* **85**, 9 (2008)
- [Uhlman72] D. R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids*, **7**, 337 (1972)



## Résumé

### Développement et élaboration par MOCVD de matériaux à changement de phase à base d'alliages GeTe : applications aux mémoires embarquées pour la microélectronique

Les mémoires à changement de phase électroniques (PCRAM) sont l'un des candidats les plus prometteurs pour la prochaine génération de mémoires non-volatiles. Cette technologie présente cependant deux inconvénients majeurs : un temps de rétention de l'information court pour des températures de fonctionnement élevées et une consommation électrique trop importante.

Le premier objectif de ce travail a été de développer de nouveaux matériaux à changement de phase par PVD pour remplacer le traditionnel  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , inadapté pour des applications embarquées. Le second objectif a été d'élaborer le matériau sélectionné par MOCVD assisté plasma afin d'évaluer la faisabilité de dispositifs confinés nécessitant des courants de fonctionnement faibles.

L'étude du matériau binaire GeTe a montré des performances supérieures à celles de  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  avec notamment une estimation du temps de rétention de l'information de dix ans à  $110^\circ\text{C}$ . L'impact de l'incorporation d'éléments dopants N ou C dans GeTe a été évalué en prévision du développement MOCVD. Il a été démontré une nette augmentation de la stabilité thermique des matériaux dopés, que nous expliquons par la formation d'une phase amorphe de type nitrure ou carbure lors de la cristallisation.

L'utilisation d'un système de dépôt MOCVD par injection pulsée avec assistance plasma a permis de réaliser des couches minces conformes de GeTe à l'état cristallin ou amorphe, présentant des propriétés de transition de phase similaires à celles de GeTe de référence élaboré par PVD.

**Mots-clés :** matériaux à changement de phase, alliages GeTe, MOCVD, mémoires embarquées, microélectronique

## Abstract

### Development of phase-change materials based on GeTe alloys by MOCVD: applications to embedded memories for microelectronics

Phase-Change Random Access Memories (PCRAM) are one of the most promising candidates for next generation of nonvolatile memories. However this technology presents two major drawbacks: an archival life for high operating temperatures too short and power consumption too high.

The first objective of this work was to develop new phase change materials by PVD to replace the common  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  unsuitable for embedded applications. The second objective was to develop the targeted material by plasma-assisted MOCVD to assess the feasibility of confined devices requiring low operating currents.

The study of binary GeTe material showed higher performance than  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  including an estimated archival life up to ten years at  $110^\circ\text{C}$ . The impact of the incorporation of doping elements N and C in GeTe has been under evaluation for development of MOCVD. It has been shown a pronounced increase in thermal stability of doped materials that we explain by the formation of an amorphous phase of nitride or carbide during crystallization.

Using a pulsed liquid MOCVD tool with plasma assistance allowed depositing GeTe thin films in crystalline or amorphous phase, with properties of phase transition similar to sputtered GeTe ones.

**Key-words :** phase-change materials, GeTe alloys, MOCVD, embedded memories, microelectronics

**Discipline :** Micro et Nano Electronique