



HAL
open science

Super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ pour les mémoires iPCM : croissance PVD par épitaxie van der Waals et étude de leur structure

Philippe Kowalczyk

► **To cite this version:**

Philippe Kowalczyk. Super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ pour les mémoires iPCM : croissance PVD par épitaxie van der Waals et étude de leur structure. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAT109 . tel-02143111

HAL Id: tel-02143111

<https://theses.hal.science/tel-02143111>

Submitted on 29 May 2019

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **NANO ÉLECTRONIQUE et NANO TECHNOLOGIES**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Philippe KOWALCZYK

Thèse dirigée par **Pierre NOÉ**, Ingénieur-Chercheur, UGA, CEA-LETI, Grenoble et **Françoise HIPPERT**, Professeur, UGA, LMGP, Grenoble

Préparée au sein du **Laboratoire d'Électronique et de Technologie de l'Information (CEA-LETI, Grenoble)** et du **Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (CNRS-LTM, Grenoble)** dans l'**École Doctorale Électronique, Électrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

Super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ pour les mémoires iPCM : croissance PVD par épitaxie van der Waals et étude de leur structure

Thèse soutenue publiquement le **13 décembre 2018** à Grenoble, devant le jury composé de :

Dr. Andrea PIARRISTEGUY

Maître de Conférences HDR, ICGM, Université de Montpellier, Rapporteur

Dr. Alain CLAVERIE

Directeur de Recherche, CEMES-CNRS, Université de Toulouse, Rapporteur

Pr. Hubert RENEVIER

Professeur, UGA, LMGP, Grenoble, Président

Dr. Jean-Yves RATY

Maître de Recherche, FNRS, Université de Liège, Belgique, Examineur

Dr. Daniel BENOIT

Ingénieur de Recherche, STMicroelectronics, Crolles, Invité

Pr. Christophe VALLÉE

Professeur, UGA, LTM, Grenoble, Directeur de thèse

Pr. Françoise HIPPERT

Professeur, UGA, LMGP, Grenoble, Co-encadrant de thèse

Dr. Pierre NOÉ

Ingénieur-Chercheur, UGA, CEA-LETI, Grenoble, Encadrant de thèse



Remerciements

Mes premiers remerciements vont au Dr. Pierre Noé, ingénieur de recherche au CEA-Leti à Grenoble, pour avoir dirigé l'ensemble des recherches présentées dans ma thèse. Je te remercie Pierre pour tes conseils, ton dynamisme et ta disponibilité. Je tiens également à remercier la Pr. Françoise Hippert, Professeur à l'Université Grenoble Alpes, co-encadrante de cette thèse, pour son soutien sans faille et sa rigueur tant technique que scientifique.

Je tiens aussi à remercier mon directeur de thèse, le Pr. Christophe Vallée, Professeur à l'Université Grenoble Alpes, pour sa bienveillance.

Je remercie ensuite mes deux rapporteurs, les Dr. Andrea Piarristeguy et Dr. Alain Claverie pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture de cette thèse et à l'élaboration de leur rapport. Je remercie également le Pr. Hubert Renevier, les Dr. Jean-Yves Raty et Dr. Daniel Benoit d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et d'avoir examiné mon travail.

Je souhaite remercier Cécile Moulin, chef de laboratoire du LDJ, et Laurent Vandroux chef de service du SDEP, Olivier Joubert directeur du LabEx MINOS et Thierry Baron directeur du laboratoire LTM pour avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la bonne réalisation de mes travaux.

Je voudrais remercier tout particulièrement Nicolas Bernier pour les magnifiques clichés HAADF-STEM qu'il a obtenus et qui sont présents dans ce manuscrit, ainsi que pour nos discussions.

Mes remerciements vont également à l'équipe de pulvérisation du CEA-Leti, Chiara Sabbione, Leïla Fellouh et Mathieu Bernard pour ma formation sur l'équipement de dépôt CLN200 et leur expertise qui ont permis la réalisation de ces magnifiques super-réseaux.

Je remercie Cristian Mocuta, local contact sur la ligne DiffAbs au synchrotron SOLEIL, pour sa participation dans l'obtention des résultats diffraction des rayons X ; ainsi que Francesco D'Acapito, responsable de la ligne LISA au synchrotron ESRF, pour son aide considérable dans la réalisation des mesures et des traitements EXAFS. Toute ma gratitude envers Pierre, Françoise, Chiara, Jean-Baptiste et Rebecca pour les folles journées et nuits passées à manipuler sur ces grands instruments.

Je remercie également Gabriele Navarro, Guillaume Bourgeois et Niccolò Castellani pour l'intégration des super-réseaux dans les dispositifs et les tests électriques.

Tous mes remerciements à Névine Rochat (FTIR), Denis Rouchon (Raman), Agathe André (métrologie In-line), Emanuel Nolot (WDXRF), Frédéric Fillot (XRD), Bernard Pelissier et Sébastien Labau (XPS) pour l'accès et la formation aux nombreuses techniques de caractérisation. Merci à Jean-Baptiste Jager de l'INAC pour m'avoir permis d'utiliser le four Albert ainsi que François Pierre pour la RBS-PIXE.

Je suis reconnaissant à Manuella Aoukar et Pierre David Szkutnik, pour leur aide sur feu l'AltaCVD et leur contribution après le changement de mon sujet de thèse.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des thésards, stagiaires, post-docs et CDD que j'ai eu la chance de côtoyer. Merci Hélène pour ton aide et tes conseils, ainsi qu'à Jean-Baptiste, Anthonin, Rebecca et Walter avec qui j'ai eu plaisir à travailler. Manon, Julien, Mélanie, Sylvain, Virginie, Mathias, Stéphane, Valentin, Sana, les Vincent, Nicolas, Alan, Mathieu, Laetitia, Christopher, Cyril, Loto, Pierric, Clémence, ... vous me manquez déjà.

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.

A vous tous, un grand merci, c'est avec les larmes aux yeux que je termine ces quelques lignes en repensant à tous les moments vécus à vos côtés pendant ma thèse.

Sommaire

Introduction	1
1 Contexte, intérêts et principe des iPCM	5
1.1 Contexte et état de l'art du stockage de données	6
1.1.1 Place de la mémoire dans les systèmes informatiques modernes	6
1.1.2 Les mémoires volatiles DRAM	6
1.1.3 Les mémoires non-volatiles NAND-Flash	7
1.1.4 Limites des mémoires DRAM et NAND-Flash	8
1.1.5 Opportunités d'insertion des mémoires émergentes	8
1.1.6 Les mémoires non-volatiles émergentes	9
1.1.6.1 Les mémoires ferroélectrique (FeRAM)	9
1.1.6.2 Les mémoires magnétiques MRAM	10
1.1.6.3 Les mémoires à pont conducteur (CBRAM)	12
1.1.6.4 Les mémoires résistives à base d'oxyde (OxRAM)	12
1.1.6.5 Les mémoires à changement de phase (PCM)	13
1.1.6.5.1 Principe des PCM	13
1.1.6.5.2 Les matériaux chalcogénures à changement de phase	16
1.1.6.5.3 Propriétés des matériaux chalcogénures à changement de phase	17
1.1.7 Industrialisation des PCM	19
1.1.8 Limitations et voies d'optimisation des PCM	20
1.2 Les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ dans les mémoires iPCM	22
1.2.1 Description Générale	22
1.2.2 Les performances des mémoires iPCM	22
1.2.3 Hypothèses sur le mécanisme de fonctionnement des iPCM	25
1.2.3.1 Les différentes structures des matériaux	25
1.2.3.1.1 Structure du Sb ₂ Te ₃	26
1.2.3.1.2 Structure du GeTe	26
1.2.3.1.3 Structure des composés cristallins hexagonaux Ge _x Sb _y Te _z	27
1.2.3.1.4 Structures proposées pour le super-réseau GeTe/Sb ₂ Te ₃	28
1.2.3.2 Premier modèle de transition résistive : la mythologie de la transition du Germanium	29
1.2.3.2.1 Principe de la migration des plans de Germanium	29
1.2.3.2.2 Les faiblesses du modèle TRAM	30
1.2.3.3 Emergence de nouveaux modèles	30
1.2.3.3.1 Amorphisation sous contrainte	30
1.2.3.3.2 Reconfiguration des gaps de van der Waals	31
1.2.3.3.3 Destruction des gaps de van der Waals, parallèle avec le composé In ₂ Se ₃ ?	31
1.2.3.4 Mécanisme de croissance des super-réseaux et mobilité atomique	31
1.2.3.5 Structure des super-réseaux déterminée expérimentalement	32
1.2.3.6 Métastabilité des super-réseaux	34
1.2.4 Procédés de fabrication de dispositifs iPCM	35
1.2.4.1 Les différentes techniques de dépôt	35
1.2.4.2 Impact du substrat sur la croissance	35
1.2.4.3 Procédé de gravure des super-réseaux et intégration dans des dispositifs	37
1.2.4.4 Différentes compositions de super-réseaux chalcogénures	38
1.2.4.4.1 Dépôt de super-réseaux Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ /Sb ₂ Te ₃	38
1.2.4.4.2 Utilisation de composés binaires Sb _x Te _y ou de Bi ₂ Te ₃ comme matériau 2D	38
1.2.4.4.3 Substitution du Germanium par le Silicium ou l'étain : super-réseaux SiTe/Sb ₂ Te ₃ et SnTe/Sb ₂ Te ₃	39

1.2.4.4.4 Les multicouches de matériaux à changement de phase déposées amorphe à température ambiante	39
1.2.5 iPCM, au-delà d'une mémoire résistive classique	40
1.2.5.1 Effets de magnétorésistance et de magnéto-optique	40
1.2.5.2 Réalisation de portes logiques	41
1.2.5.3 Vers des dispositifs de détection des ondes THz	42
2 Méthode d'élaboration et de caractérisation de films minces de super-réseaux chalcogénures	45
2.1 Méthode d'élaboration par pulvérisation cathodique	46
2.1.1 Principe de la pulvérisation cathodique	46
2.1.1.1 Interaction des ions avec la surface de la cible	46
2.1.1.2 Rendement de pulvérisation	47
2.1.1.3 Energie des atomes pulvérisés	48
2.1.1.4 Libre parcours moyen des atomes pulvérisés	48
2.1.1.5 Vitesse de dépôt	48
2.1.2 Améliorations du procédé de pulvérisation cathodique	49
2.1.2.1 La pulvérisation cathodique magnétron	49
2.1.2.2 Générateurs à décharges capacitatives RF et à courant continu pulsé (pDC)	50
2.1.3 Le réacteur de dépôt CLN200	50
2.1.3.1 Préparation de la surface	51
2.1.3.2 La chambre de co-pulvérisation	51
2.1.3.3 Module de refroidissement	51
2.1.3.4 Chambres de type « Planar »	51
2.1.4 Conditions de dépôt dans la chambre de co-pulvérisation de la CLN200	52
2.2 Techniques de caractérisation	52
2.2.1 Les techniques d'analyse par rayons X	52
2.2.1.1 Spectroscopie de fluorescence X par analyse dispersive en longueur d'onde (WDXRF)	52
2.2.1.2 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	53
2.2.1.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X et spectroscopie EXAFS	55
2.2.1.4 Diffraction des rayons X (XRD)	57
2.2.1.4.1 Principe	57
2.2.1.4.2 Les différentes techniques de XRD utilisées	61
2.2.1.4.3 Les équipements de XRD	62
2.2.1.5 La réflectivité des rayons X (XRR)	63
2.2.2 La microscopie électronique	64
2.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (SEM)	64
2.2.2.2 Microscopie électronique à balayage en transmission (STEM)	66
2.2.3 Les techniques de caractérisation optique	68
2.2.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dans l'infrarouge lointain (FTIR-FIR)	68
2.2.3.2 Spectroscopie Raman	69
2.2.4 Techniques de faisceaux d'ions pour la mesure de composition	70
2.2.4.1 Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	71
2.2.4.2 Analyse de l'émission de rayon X par interaction avec une particule (PIXE)	71
3 Etude de la croissance des couches unitaires de Sb_2Te_3 et de $GeTe$	73
3.1 Epitaxie van der Waals de couches de Sb_2Te_3 par co-pulvérisation	74
3.1.1 Dépôt à partir d'une cible de Sb_2Te_3	74
3.1.1.1 Structure et composition	75
3.1.1.2 Origine des écarts de stœchiométrie des films déposés	76

3.1.2 Dépôt de couches de Sb_2Te_3 stœchiométriques par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te	76
3.1.2.1 Contrôle de la stœchiométrie par ajout d'une cible de Te en co-pulvérisation	76
3.1.2.2 Structure cristalline du Sb_2Te_3 obtenu par co-pulvérisation	84
3.1.2.3 Evolution des modes optiques en fonction de la stœchiométrie	87
3.1.3 Paramètres du procédé de dépôt par co-pulvérisation des cibles Sb_2Te_3 et Te	88
3.1.3.1 Impact de la température	88
3.1.3.2 Contrôle de la composition et de la vitesse de dépôt des couches de Sb_2Te_3	91
3.1.3.2.1 Premiers stades de croissance	91
3.1.3.2.2 Croissance du film	92
3.1.3.2.3 Etalonnage des temps de dépôt	93
3.1.3.2.4 Homogénéité des dépôts sur substrats de 200 mm	93
3.1.3.3 Préparation de la surface du substrat de silicium	94
3.1.3.4 Influence du substrat sur la couche de Sb_2Te_3 stœchiométrique	100
3.1.3.5 Conclusion sur la co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te	102
3.2 Croissance des films de GeTe	103
3.2.1 Dépôt à partir d'une cible de GeTe	103
3.2.2 Dépôt par co-pulvérisation de cibles de GeTe et Te	104
3.2.3 Bilan sur l'intégration de la couche de GeTe ultra-mince dans les super-réseaux GeTe/ Sb_2Te_3	107
4 Croissance de super-réseaux GeTe/Sb_2Te_3 par pulvérisation	109
4.1 Elaboration de super-réseaux GeTe/Sb_2Te_3 à partir de cibles Sb_2Te_3 et GeTe	110
4.1.1 Description des différents empilements GeTe/ Sb_2Te_3 déposés	110
4.1.2 Mise en évidence de la périodicité du super-réseau	111
4.2 Impact du procédé de co-pulvérisation	112
4.2.1 Contrôle de la stœchiométrie des super-réseaux	112
4.2.1.1 Analyse par WDXRF et RBS-PIXE	112
4.2.1.2 Formation d'alliages $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ par recuit	114
4.2.2 Impact du Te sur l'ordre à longue distance des super-réseaux	117
4.2.2.1 Détermination de la période dans la direction normale aux couches	117
4.2.2.2 Influence de la valeur de m et donc de l'épaisseur des couches de Sb_2Te_3 sur le paramètre de maille a	120
4.2.3 Contrôle de l'orientation des plans des super-réseaux	122
4.2.4 Evolution des modes de vibration avec la stœchiométrie	126
4.3 La croissance cristalline à haute température comme unique voie d'obtention des super-réseaux ?	128
4.3.1 Description d'un échantillon multicouche GeTe/ Sb_2Te_3 amorphe	128
4.3.2 Recuit <i>in situ</i> de la multicouche GeTe/ Sb_2Te_3 déposée amorphe	129
5 Description et modélisation de l'ordre atomique dans les super-réseaux GeTe/Sb_2Te_3	135
5.1 Etude de l'ordre atomique local par HAADF-STEM	136
5.2 De la description de l'ordre atomique local vers la modélisation de la diffraction des super-réseaux	140
5.2.1 Description de la structure du super-réseau stœchiométrique $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$	140
5.2.1.1 Analyse quantitative de la distribution des atomes de Ge, Sb et Te par simulation de clichés HAADF-STEM	141
5.2.1.1.1 Simulation du bloc de Sb_2Te_3	143

5.2.1.1.2 Simulation du bloc de $\text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4$	144
5.2.1.1.3 Simulation du bloc de $\text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5$	145
5.2.1.1.4 Simulation du bloc de $\text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6$	147
5.2.1.2 Bilan sur les blocs de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$	148
5.2.2 Modélisation de la diffraction du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$	149
5.2.2.1 Simulation à partir d'un modèle de cristal non-périodique	150
5.2.2.2 Impact des fautes d'empilements sur la XRD	151
5.2.2.3 Développement d'un modèle « récursif » de diffraction	153
5.2.2.4 Limites du modèle « récursif »	155
5.2.1 Extension du modèle XRD aux super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m]_p$	156
6 Caractérisation électrique de super-réseaux $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ intégrés dans des dispositifs	159
6.1 Intégration des super-réseaux optimisés dans des dispositifs mémoires	160
6.1.1 Homogénéité du dépôt sur substrat de 200mm	160
6.1.2 Influence de la nature du matériau utilisé comme électrode inférieure sur la croissance des super-réseaux	161
6.1.3 Stabilité des super-réseaux au cours des traitements thermiques rencontrés lors de l'intégration en dispositifs	162
6.2 Caractérisations électriques des dispositifs iPCM à base de super-réseaux	163
6.2.1 Présentation des dispositifs de tests électriques	164
6.2.2 Premier type de transition résistive	164
6.2.3 Second type de transition électrique	166
6.2.4 Endurance	170
Conclusion	173
Annexe : Isolant Topologique	177
Références	185

Introduction

Au cours des dernières décennies, l'usage des **dispositifs électroniques** s'est massivement développé dans la société moderne : portables, ordinateurs, cartes bleues, réseaux sociaux font partie intégrante de la vie quotidienne. Parmi les composants nécessaires à la réalisation de ces systèmes électroniques, les **mémoires** sont devenues un élément incontournable, elles participent aux coûts et aux performances des systèmes.

Les demandes croissantes en mémoire ont été satisfaites jusqu'à présent par la **miniaturisation** de dispositifs mémoires utilisant principalement les technologies DRAM et NAND-Flash. Cependant, l'approche par miniaturisation a désormais atteint ses **limites**. Chaque nouvelle génération nécessite une innovation significative qui se traduit par une augmentation importante des coûts. De plus, les **performances** de la technologie NAND-Flash sont souvent **insuffisantes**, elle souffre en particulier de lenteurs et d'une mauvaise endurance, souvent préjudiciables pour certaines applications.

Dans ce contexte, de nouvelles technologies alternatives sont développées et parmi elles les **mémoires à changement de phase** (ou **PCM**) sont actuellement considérées comme l'un des principaux candidats pour réaliser les prochaines générations de mémoires non-volatiles. Elles ont un temps d'écriture et de lecture des données plus **rapide** que celui des NAND-Flash, ainsi qu'une **endurance bien supérieure**. De plus, elles répondent aux exigences de **non-volatilité** et offrent un coût acceptable. Cette technologie comble le fossé de performances entre la DRAM et la NAND-Flash et a ainsi les atouts nécessaires pour réaliser les nouvelles mémoires SCM (pour *Storage Class Memory*). Les PCM présente en outre une **maturité** de développement suffisante afin de fabriquer des gros volumes de production sur les nœuds technologiques avancés.

Ces PCM sont basées sur une transition de phase (*i.e.* entre états cristallin et amorphe) d'un petit volume de matériau chalcogénure dans une cellule, transition induite thermiquement par des impulsions électriques. L'information est stockée de façon permanente par l'état de résistance du matériau. **L'un des principaux défis** à relever dans l'industrialisation des dispositifs PCM est **l'important courant de programmation** nécessaire à la fusion de la zone active de la cellule pour la rendre amorphe. Un tel courant peut devenir une **limitation** pour toutes les applications exigeant une faible consommation électrique. Des contraintes sont de plus exercées sur le sélecteur qui doit alors avoir une taille suffisante pour délivrer ce courant élevé, réduisant ainsi la densité de mémoire de la cellule. Par conséquent, un faible courant de programmation est nécessaire pour obtenir conjointement haute densité et faible consommation d'énergie d'une PCM.

L'utilisation de nouveaux matériaux a été envisagée afin de réduire les courants de programmation des PCM. En particulier, à partir de 2011, des dispositifs intégrant des **super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃** ont montré de bonnes performances avec une **diminution significative des courants** utilisés. Cependant, la **structure** du matériau dans ses deux états de résistances est encore **méconnue**. Des modélisations *ab initio* réalisées sur ce système ont supposé que le changement de résistances du dispositif s'effectue par une transition de plans atomiques sous champ électrique entre deux états cristallins. Mais aucune étude expérimentale n'atteste à ce jour d'un tel mécanisme. De plus, les informations disponibles au début de cette thèse sur la structure de ces super-réseaux après dépôt sont très insuffisantes.

Cette thèse a donc pour objectif de réaliser des super-réseaux $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ ($m = 1, 2, 4$ et 8) cristallins par pulvérisation dans un équipement industriel de dépôt. Un soin particulier est porté sur la maîtrise de la stœchiométrie, de la périodicité et de l'orientation des cristaux des super-réseaux. La structure des échantillons ainsi optimisés après dépôt est étudiée afin de déterminer l'ordre atomique local et l'enchainement à longue distance des plans atomiques des empilements. Enfin, les super-réseaux sont intégrés dans des dispositifs de tests électriques dans le but de valider la baisse de courant lors de la programmation.

Ce manuscrit montre l'ensemble des travaux de recherche menés sur les super-réseaux $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ au cours de cette thèse. Il est structuré de la manière suivante :

Dans le **chapitre 1**, le contexte des mémoires dans les dispositifs électroniques est explicité avec un développement sur le principe de fonctionnement des PCM. Puis, les mémoires dites iPCM (*pour interfacial Phase Change Memories*) intégrant les super-réseaux $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ sont introduites. Une description de la littérature sur le sujet, incluant les découvertes survenues au cours de cette thèse, est réalisée en mentionnant les performances des dispositifs, les structures possibles des super-réseaux avec les hypothèses sur le mécanisme de commutation.

Le **chapitre 2** développe premièrement le principe de la technique de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron utilisée lors de ce travail de thèse avec une description de l'équipement CLN200. Ensuite, l'ensemble des techniques de caractérisation employées est présenté. Cette thèse réunit les techniques d'analyse par rayons X, de microscopies électronique et optique, et de faisceau d'ions.

Au cours du **chapitre 3**, l'étude du dépôt de couches minces nanométriques des matériaux Sb_2Te_3 et GeTe est abordée. Le recours à un procédé de co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te est nécessaire pour obtenir l'épitaxie du matériau Sb_2Te_3 avec la bonne stœchiométrie et structure. Différents paramètres de dépôt tels que la température et la nature du substrat sont aussi étudiés. Les résultats démontrent la réalisation de couches épitaxiées de Sb_2Te_3 aussi bien sur un substrat de Si que sur des électrodes de TiN et WSi . Enfin, la possibilité d'un dépôt GeTe avec une épaisseur ultime de $0,7$ nm est considérée.

Le **chapitre 4** concerne la réalisation des super-réseaux $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ (avec $m = 1, 2, 4$ et 8) avec la validation du procédé de dépôt par co-pulvérisation qui permet de les obtenir stœchiométriques et avec la périodicité souhaitée. Les mesures par diffraction montrent que cette méthode de dépôt aboutit à une orientation des plans cristallins parallèles à la surface du substrat. Des mesures de l'impact de l'épaisseur de la couche de Sb_2Te_3 sur le paramètre de maille a des cristaux sont aussi menées. Enfin, la preuve que le dépôt successif de couches minces des matériaux GeTe et Sb_2Te_3 amorphes suivi d'un recuit ne forme pas de super-réseau est apportée.

Le **chapitre 5** présente la description de l'ordre local des super-réseaux $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ (avec $m = 1, 2, 4$ et 8). L'étude des images acquises par microscopie électronique en transmission, complétée par des simulations de ces images, conduit à une détermination précise de la structure adoptée et de la nature chimique des plans atomiques. Une description complète de l'empilement $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$ sur toute son épaisseur est ainsi réalisée. Celle-ci aboutit à la création d'un modèle de la structure à longue distance des super-réseaux permettant la simulation des courbes de diffraction.

Enfin, le **chapitre 6** expose les résultats issus des premières intégrations au CEA-Leti de super-réseaux $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ (avec $m = 1, 2, 4$ et 8) dans des dispositifs de tests électriques. Les performances des dispositifs iPCM, possédant des super-réseaux avec différentes épaisseurs de Sb_2Te_3 et différentes

qualités de structure, sont comparées avec les performances d'une PCM traditionnelle. Les tendances des courants de programmation sont discutées et l'endurance des dispositifs est testée.

Finalement, les conclusions de ces travaux de thèse sont présentées et une réflexion sur le mécanisme de transition des iPCM est menée.

*« Je n'ai jamais jugé d'une chose exactement de même, je ne puis juger d'un ouvrage en le faisant. Il faut que je fasse comme les peintres et que je m'en éloigne, mais non pas trop. De combien donc ? Devinez »,
Blaise Pascal*

1

Contexte, intérêts et principe des iPCM

Le premier chapitre de ce manuscrit décrit le contexte général de cette thèse en s'appuyant sur la littérature. Une présentation des défis actuels sur le stockage de données est premièrement énoncée suivie d'une présentation succincte des nouvelles générations de mémoires émergentes pouvant y répondre. Une attention particulière est cependant portée sur la technologie des mémoires à changement de phase PCM (pour *Phase Change Memory*), celle-ci étant la plus mature technologiquement et le précurseur des mémoires iPCM (pour *interfacial Phase Change Memory*). Puis, une étude bibliographique détaillée sur les iPCM est réalisée, décrivant ces mémoires constituées d'un super-réseau cristallin GeTe/Sb₂Te₃. Elle considère leurs performances, les techniques d'élaboration, la structure du matériau et enfin les théories émises pour expliquer leur fonctionnement. Des questionnements seront émis tout au long de ce développement pour souligner les inconnus et les clarifications nécessaires sur les propriétés de ces nouvelles mémoires. Enfin, une ouverture du sujet sur l'utilisation de ces super-réseaux pour des applications différentes de celles des mémoires sera présentée.

"The fact that XY thinks slowly is not serious, but that he publishes faster than he thinks is inexcusable."
Wolfgang Pauli

1.1 Contexte et état de l'art du stockage de données

1.1.1 Place de la mémoire dans les systèmes informatiques modernes

Les performances des systèmes informatiques modernes sont autant déterminées par l'unité de calcul CPU (pour *Central Processing Unit*, communément appelé « processeur ») que par la mémoire. Elle est devenue un composant majeur impactant le coût du système et pouvant fortement participer à ses performances^[1]. Que l'on considère des serveurs, des systèmes informatiques embarqués ou des appareils connectés (communément appelés IoT pour *Internet of Things*) l'impact de la mémoire est capital. Pour les systèmes nécessitant de la performance comme les serveurs ou les ordinateurs, de grandes quantités de mémoires doivent être rapidement accessibles par le CPU. De même, pour les appareils de taille moyenne comme les téléphones, la mémoire participe au coût, aux performances et à la durée de vie de la batterie. La place importante donnée à la mémoire est bien illustrée par le fait que presque personne n'est capable d'énoncer la fréquence de fonctionnement du CPU de son smartphone, mais est à l'inverse en mesure de dire la quantité de mémoire présente dans l'appareil. La mémoire de ces appareils a rapidement augmenté en parallèle des performances jusqu'à faire des objets capables de rivaliser avec les ordinateurs portables. Enfin, les dispositifs encore plus petits comme les objets connectés ou IoT nécessitent une densité de mémoire faible, mais elle n'en reste pas moins indispensable en participant au fonctionnement de l'appareil et en influant sur la consommation énergétique.

Les mémoires DRAM (pour *Dynamical Random Access Memory*) et NAND-Flash (en référence à l'opérateur logique NON-ET et à l'effacement rapide de la mémoire par rapport à ses prédécesseurs au moment de son invention) sont actuellement les deux mémoires incontournables. La DRAM, rapide mais volatile, sert de mémoire de travail ; tandis que la NAND-Flash, lente et non volatile sert de stockage longue durée dans un SSD (pour *Solid-State Drive*).

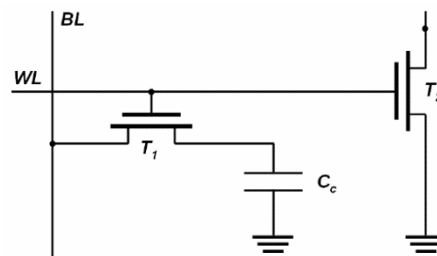


Figure 1.1 : Schéma électrique d'une cellule mémoire DRAM. Les annotations T_1 et T_2 font références aux transistors, tandis que C_c correspond à un condensateur. L'activation du transistor T_1 se fait à l'aide de la wordline (WL) et l'étape d'écriture est réalisée avec une tension appliquée sur la bitline (BL).

1.1.2 Les mémoires volatiles DRAM

La DRAM est une mémoire volatile, c'est-à-dire que les données sont perdues lorsque le système n'est plus alimenté électriquement. Une cellule DRAM est composée d'un transistor et d'une capacité connectés en série (voir la Figure 1.1). 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. La lecture est réalisée grâce à un transistor qui va venir 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 et réécrite après lecture. Les condensateurs ne retenant pas les charges plus de quelques millisecondes, la mémoire nécessite aussi un rafraîchissement permanent même si elle n'est pas utilisée, d'où le terme de dynamique. Une DRAM nécessite de plus l'enregistrement d'informations critiques sur un support

non-volatile. Ces opérations impactent la consommation d'énergie et les performances, deux problèmes qui augmentent avec la densification de la DRAM.

1.1.3 Les mémoires non-volatiles NAND-Flash

La NAND-Flash est une mémoire non-volatile qui constitue un bon compagnon de la DRAM. Elle a été présentée pour la première fois par Toshiba en 1984^[2]. Son principe de fonctionnement repose sur le stockage de charges électriques dans une grille flottante. Une illustration est donnée dans la *Figure 1.2*. Une mémoire Flash possède la structure de base d'un transistor MOSFET (pour *Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor*) au sein duquel une grille flottante, le plus souvent en silicium polycristallin, est insérée entre la grille de contrôle et le canal du transistor. La grille flottante est isolée de la grille de contrôle et du canal par deux couches diélectriques : l'oxyde de contrôle (entre la grille de contrôle et la grille flottante) et l'oxyde tunnel (entre le canal et la grille flottante). Lorsqu'une forte tension est appliquée sur la grille de contrôle, les électrons sont injectés à travers l'oxyde tunnel selon le mécanisme d'effet tunnel Fowler-Nordheim. Ils s'accumulent ainsi dans la grille flottante qui se charge^[3]. A noter qu'un autre mécanisme par injection d'électrons chauds existe afin d'injecter des électrons dans la grille flottante, mais n'est pas envisageable dans une NAND-Flash à cause de la connexion en série des cellules mémoires. Inversement, l'effacement d'une mémoire Flash est réalisé par l'application d'une tension négative sur la grille de contrôle, ce qui permet de transférer les électrons hors de la grille flottante par transport par effet tunnel Fowler-Nordheim. La lecture des informations stockées est effectuée en appliquant une tension de lecture, comprise entre la tension de seuil de la cellule non chargée et de la cellule chargée. Le transistor est alors soit dans l'état passant (état 1), soit dans l'état bloqué (état 0), selon la charge présente dans la grille flottante.

Son endurance ne dépasse pas quelques 10^5 cycles d'écritures à cause du vieillissement prématuré de l'oxyde tunnel soumis aux forts champs électriques. Ces derniers créent des défauts dans l'oxyde tunnel et augmentent les courants de fuite. Cette dégradation appelée SILC (pour *Stress Induced Leakage Current*), est d'autant plus significative que l'épaisseur de l'oxyde tunnel est faible. La mémoire NAND-Flash nécessite donc un système complexe pour atténuer son taux d'erreurs élevé et pour gérer le faible nombre d'écritures autorisées. Les contrôleurs des mémoires NAND sont ainsi, avec la densification, de plus en plus complexes et consomment de plus en plus d'énergie.

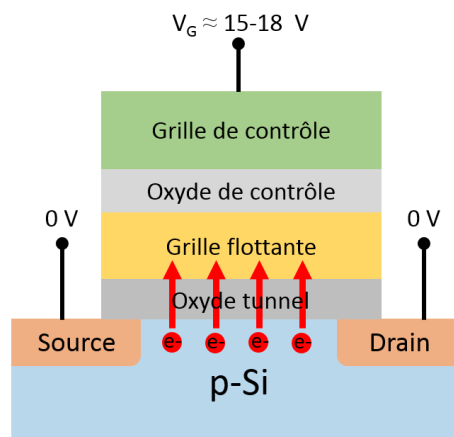


Figure 1.2 : Schéma d'un transistor à grille flottante, constituant d'une mémoire de type Flash. Les flèches rouges représentent l'injection des électrons dans la grille flottante selon le mécanisme de Fowler-Nordheim lors de l'étape d'écriture. V_G fait référence à la tension appliquée sur la grille de contrôle, p-Si au substrat de silicium monocristallin avec un dopage de type p.

1.1.4 Limites des mémoires DRAM et NAND-Flash

Ces deux mémoires ont connu un grand succès au cours des quarante dernières années. La diminution des dimensions du point mémoire a permis d'obtenir des densités de mémoires toujours plus élevées avec un doublement des capacités tous les deux ans^[3,4]. Elles surplombent actuellement le marché avec une DRAM non détrônable et des NAND-Flash qui remplacent les traditionnels disques durs HDD (pour *Hard Disk Drive*) dans les ordinateurs grand public.

Cependant, à mesure que la place de la mémoire devient capitale, les options permettant l'augmentation des performances se restreignent. La densification de la mémoire qui passe par sa miniaturisation rencontre de nombreux problèmes. L'amincissement des diélectriques leur fait perdre leur caractère isolant, ce qui entraîne une perte des électrons et donc une mauvaise rétention de l'information. Par exemple, l'oxyde tunnel des mémoires Flash ne peut devenir plus fin que 6 nm^[5]. Il existe aussi une limite physique intrinsèque à la mémorisation par stockage de charges : la quantité d'électrons utilisée pour coder un bit devient de plus en plus faible à mesure que les dimensions des dispositifs diminuent, ce qui induit des problèmes de fiabilité^[6].

En conséquence, avec le rapprochement des limites physiques des mémoires à stockage de charge, la complexité de fabrication de ces mémoires a explosé. Au cours de ces dernières années, une innovation significative du matériau ou de l'architecture est devenue nécessaire pour l'apparition d'une nouvelle génération de produits^[7]. On notera par exemple l'apparition des structures tridimensionnelles, coûteuses et complexes à fabriquer. Ceci réduit le gain financier et augmente la prise de risque des fabricants au point que seuls quelques-uns d'entre eux ont aujourd'hui les moyens techniques et financiers de poursuivre la densification de ces mémoires.

Compte-tenu des limites actuelles, les perspectives seraient d'utiliser de nouveaux dispositifs mémoire avec de nouvelles fonctionnalités et qui ne seraient pas sensibles aux effets d'échelle comme peuvent l'être les mémoires à stockage de charges. Ces nouvelles mémoires auraient pour objectif de compléter celles existantes et éventuellement de les remplacer. L'existence d'une « mémoire universelle » combinant les avantages d'une DRAM et d'une NAND-Flash n'est à ce jour pas réalisable et semble exclue si l'on considère les exigences incompatibles de la non-volatilité, d'une faible consommation, d'une performance élevée et d'un coût faible. La non-volatilité nécessite en effet une barrière d'énergie pour permettre de figer un état et donc une grande quantité d'énergie doit être apportée lors de l'étape d'écriture pour la surmonter. Des performances élevées nécessitent des temps d'accès réduits sur la puce et donc de nombreuses connexions entre des petits blocs mémoires, provoquant une architecture complexe et un coût plus élevé. Mais alors, quelles solutions existent afin d'améliorer les performances des mémoires dans les systèmes informatiques ?

1.1.5 Opportunités d'insertion des mémoires émergentes

Une hiérarchisation des mémoires selon leurs performances est illustrée dans la *Figure 1.3*. À gauche se situent les mémoires caches sur le CPU de type SRAM (pour *Static Random Access Memory*) très rapides et endurantes, mais de très faible densité et très coûteuses. Les mémoires rapides vont jusqu'à la DRAM de plus haute densité ; ces mémoires sont directement adressables par le CPU. À l'opposé du schéma de la *Figure 1.3* se trouvent les périphériques de stockage qui ne sont pas directement adressés par le CPU. Leur vitesse est lente, mais leur densité très élevée. La technologie NAND-Flash s'est imposée dans les mémoires de type SSD. Il existe ainsi un écart d'environ trois ordres de grandeurs entre la DRAM et la NAND-flash à la fois sur la densité et la latence. Cette lacune peut être comblée par une nouvelle classe de mémoire nommée SCM (pour *Storage Class Memory*) représentée par les nouvelles technologies de mémoires, appelées mémoires émergentes^[8]. Elles ont en effet la capacité d'apporter un compromis en termes de non volatilité, de performance et de coût.

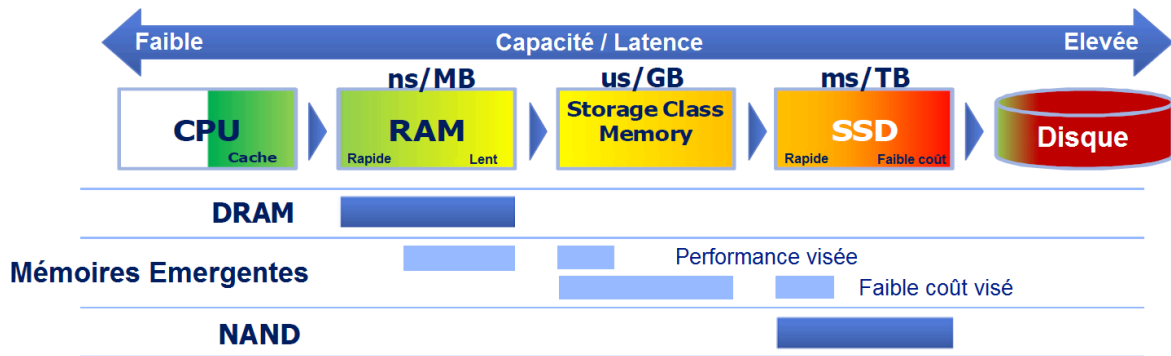


Figure 1.3 : Classement des mémoires dans les systèmes informatiques modernes en fonction du rapport densité/latence. L'écart de performances entre les technologies DRAM et NAND-Flash suggère un possible positionnement des mémoires émergentes. Figure reproduite à partir de^[9].

L'insertion d'une nouvelle mémoire rapide et non-volatile pourrait être directement accessible par le CPU, lui permettant de travailler rapidement sur un ensemble de données plus volumineux. Pour les appareils de petites dimensions comme les IoT, il est envisageable qu'une mémoire émergente constitue la seule mémoire du système, ce qui en réduit sa complexité^[10]. Le positionnement des mémoires émergentes se fait plutôt sur les grands instruments tels que les serveurs en ajoutant une hiérarchie de mémoire ou au contraire dans les petits appareils portatifs comme les téléphones ou les IoT en offrant de nouvelles fonctionnalités, en réduisant la consommation et le coût^[11].

1.1.6 Les mémoires non-volatiles émergentes

Dans ce contexte, de nouvelles mémoires ont été développées ces dernières années, dont le principe de fonctionnement ne repose plus sur le stockage de charges grâce à des diélectriques. Parmi ces mémoires émergentes, existent les mémoires ferroélectriques (FeRAM), les mémoires magnéto-résistives (MRAM) et les mémoires résistives (RRAM) qui regroupent les mémoires résistives à pont conducteur (CBRAM), les mémoires résistives à base d'oxyde (OXRRAM) et les mémoires à changement de phase (PCM). Après une brève description de chaque mémoire, les PCM seront décrites plus en détail.

1.1.6.1 Les mémoires ferroélectrique (FeRAM)

Les mémoires FeRAM (pour *Ferroelectric Random Access Memory*) utilisent un matériau ferroélectrique inséré entre deux électrodes conductrices comme montré sur la Figure 1.4.b et Figure 1.4.c. Ces matériaux ont la particularité de posséder une polarisation électrique spontanée qui peut être renversée avec l'application d'un champ électrique externe. Les pérovskites^[12] comme le BiFeO_3 ^[13] ont été les matériaux les plus étudiés dans les FeRAM, mais d'autres matériaux peuvent être utilisés comme le montre le récent engouement pour les matériaux à base de HfO_x ^[14] pouvant maintenir un état de polarisation avec une faible épaisseur. La Figure 1.4.a représente un cycle typique d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique externe $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique. Les points A et D du cycle correspondent aux « polarisations rémanentes » P_{r+} et P_{r-} du matériau (polarisation sans application de champ électrique externe) qui correspondent aux états logiques 0 et 1 et confèrent à la mémoire sa non-volatilité. 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 fait évoluer la polarisation des points D à C sur le cycle d'hystérésis. Le signe de la polarisation reste inchangé au cours de cette étape, c'est la polarisation de non-transition. Un faible courant électrique j_0 est généré par le flux de charges associé à la polarisation de non-transition.
- 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 (avec un déplacement des points A à C). Ce renversement de polarisation est caractérisé par l'apparition d'un courant j_1 tel que $j_1 > j_0$.

L'analyse par un comparateur de courants permet alors de distinguer les deux états de polarisation et de lire l'information stockée. A noter que la lecture des données est destructive. Après lecture, le matériau retourne spontanément dans son état de polarisation P_{r+} (état logique 0) selon le déplacement C à D. Il est donc nécessaire de réécrire l'information au préalable.

De par leur rapidité et leur faible consommation, les mémoires FeRAM sont utilisées depuis quelques années déjà pour des applications de niche telles que les étiquettes électroniques RFID (pour *Radio Frequency IDentification*) et les cartes à puces. Cependant, leur complexité d'intégration et de miniaturisation limite les capacités des FeRAM.

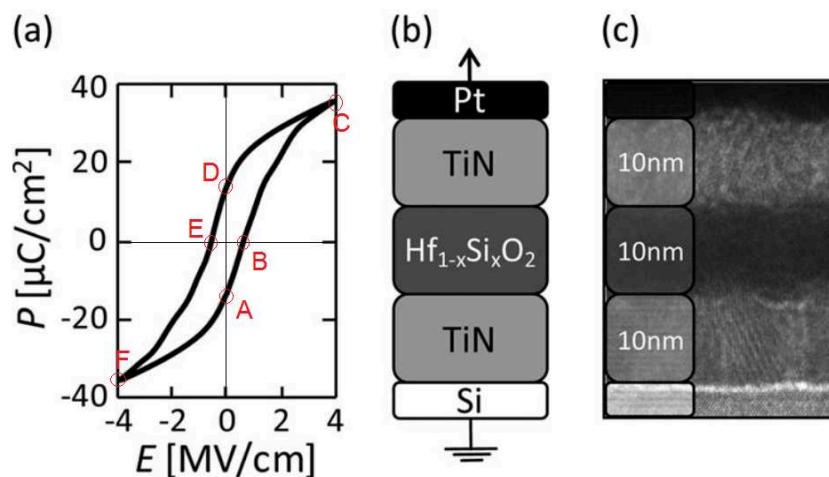


Figure 1.4 : (a) Caractérisation polarisation vs champ électrique ($P = f(E)$) d'une FeRAM. (b) Schéma d'empilement d'une FeRAM à base de $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$. (c) Image TEM de l'empilement. Figure adaptée à partir de^[14].

1.1.6.2 Les mémoires magnétiques MRAM

Les mémoires magnétiques MRAM (pour *Magneto-Resistive Random-Access Memory*), dont le principe de fonctionnement a été proposé pour la première fois en 1975^[15], reposent sur l'orientation du spin dans un matériau ferromagnétique. La cellule mémoire est constituée de deux couches de matériaux ferromagnétiques séparées par une fine couche d'oxyde formant ainsi une jonction tunnel magnétique MTJ (pour *Magnetic Tunnel Junction*)^[16]. Chacune des couches ferromagnétiques possède sa propre orientation magnétique. L'orientation magnétique d'une couche est fixée (elle est dite de référence) tandis que celle de la seconde couche (couche libre) peut changer d'orientation. La résistance de la MTJ est faible ou élevée selon que la polarisation relative entre les deux couches ferromagnétiques est parallèle ou antiparallèle. La magnétorésistance peut ainsi être utilisée comme information de lecture. Il existe différents types de MRAM (Figure 1.5) caractérisés par le principe utilisé pour modifier l'orientation magnétique :

- Les FIMS-MRAM (pour *Field Induced Magnetic Switching MRAM*). Il s'agit de la première génération de MRAM dont l'écriture s'effectue avec un champ magnétique généré par des lignes de courant placées à proximité des cellules magnétiques. Afin de sélectionner une seule cellule, on utilise deux conducteurs croisés, l'un au-dessus, l'autre au-dessous de la cellule. Seule la cellule se trouvant à l'intersection des deux lignes commute.
- Les TAS-MRAM (pour *Temperature Assisted Switching MRAM*). Le principe est d'augmenter localement la température par effet Joule en appliquant un courant à travers la jonction MJT, ce qui permet d'utiliser un champ magnétique plus faible^[17]. Le transistor en série se voit attribuer la fonction de faire circuler le courant en plus de permettre la lecture.
- Les STT-RAM (pour *Spin Transfer Torque RAM*). L'écriture se fait par le passage d'un courant polarisé en spin à travers le point mémoire qui réoriente l'aimantation de la couche libre. Ce principe permet de réduire considérablement le courant de programmation et la taille du point mémoire^[18].
- Les mémoires *racetrack* (ou *domain-wall RAM*). Celles-ci utilisent un courant électrique polarisé en spin pour déplacer des domaines magnétiques le long d'un circuit nanométrique^[19]. Les domaines magnétiques passent ainsi devant une tête de lecture et d'écriture.
- Les SOT-RAM (pour *Spin Orbit Torque RAM*). A la différence des STT-RAM, le courant polarisé en spin ne circule plus à travers les couches ferromagnétiques, mais le long de la couche libre. Son renversement magnétique est alors induit par transfert de spin par l'effet Hall de spin^[20].

Les STT-RAM possèdent une programmation rapide avec des temps d'écriture et de lecture de l'ordre d'une dizaine de nanosecondes, une endurance élevée ($\sim 10^{15}$ cycles) et une bonne rétention des données^[21]. Cependant, elles présentent certains inconvénients majeurs tels qu'une consommation en énergie élevée pendant l'étape d'écriture, une magnétorésistance faible qui nécessite un grand circuit périphérique pour détecter la différence de résistance et une complexité de fabrication qui en fait augmenter le coût.

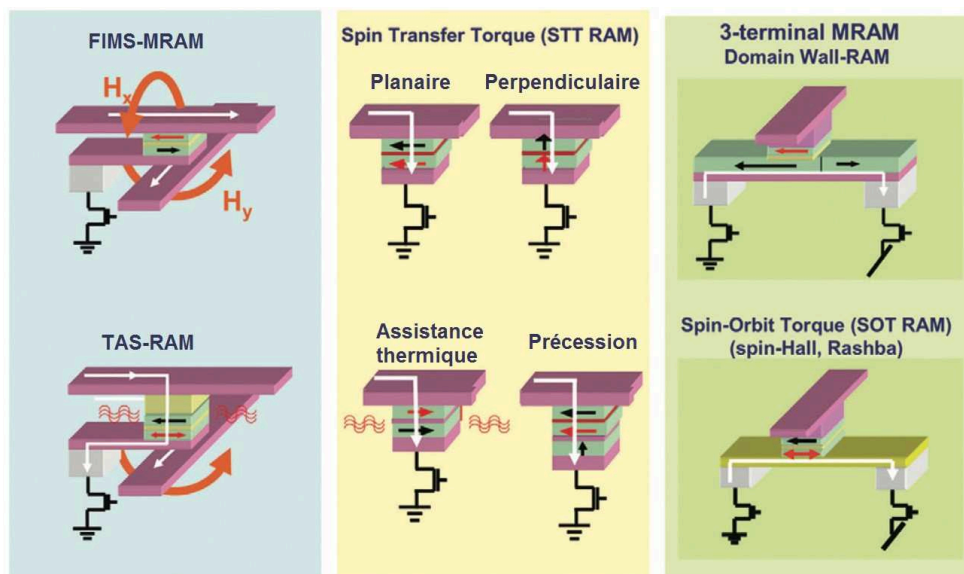


Figure 1.5 : Les différentes familles de MRAM développée depuis 1995. A gauche : les premières générations de MRAM basées sur l'utilisation d'un champ magnétique. Au centre : Différents type de STT-RAM. A droite : mémoire magnétique à trois entrées de type domain wall-RAM ou SOT-RAM. Reproduction de la figure à partir de^[22].

1.1.6.3 Les mémoires à pont conducteur (CBRAM)

Les mémoires CBRAM (pour *Conductive Bridge Random Access Memory*) font partie de la famille des mémoires résistives. Un schéma de la mémoire est donné dans la *Figure 1.6.a*. Elles sont constituées d'une fine couche d'électrolyte solide, généralement un verre de chalcogénures (GeS_2 ^[23], Cu_2S ^[24], Ag_2S ^[25], GeSe_2 , ...) ou un oxyde (Ta_2O_5 ^[26], SiO_2 ^[27], Al_2O_3 ^[28], WO_3 , ...). Cet électrolyte est inséré entre deux électrodes métalliques, l'une considérée comme inerte (par exemple en tungstène ou en nickel) et l'autre est électro-chimiquement active (comme le cuivre ou l'argent qui ont été historiquement les éléments les plus étudiés). Sous l'application d'un champ électrique les ions métalliques mobiles (Ag^+ ou Cu^+) de l'électrode active migrent dans l'électrolyte solide. Ils sont réduits lorsqu'ils atteignent l'électrode inerte et forment un filament conducteur par accumulation dans l'électrolyte. De la même façon, en inversant la polarité du champ électrique une partie des cations retournent dans l'électrode active et le filament est partiellement dissous. L'application d'une faible tension aux bornes des électrodes permet la lecture de la mémoire. Si la résistance est faible, la mémoire est dans son état LRS (pour *Low Resistance State*) avec la présence d'un filament conducteur. Inversement, si la résistance est élevée, la mémoire est dans son état HRS (pour *High Resistance State*) avec un filament dissous.

Les principaux avantages des cellules CBRAM sont des vitesses de programmation élevées, une faible consommation en énergie, une densité d'intégration élevée et une endurance très importante (10^{10} cycles)^[29,30]. Bien que les CBRAM présentent un fort potentiel de miniaturisation, elles ne sont pas encore matures industriellement. La principale limitation étant la rétention de l'information, avec en particulier le problème de la stabilité de l'état LRS.

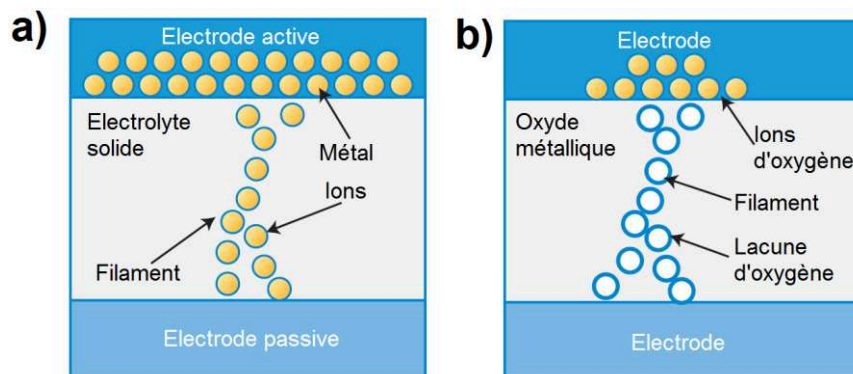


Figure 1.6 : Formation d'un filament conducteur dans une mémoire (a) CBRAM et (b) OxRAM. Reproduction à partir de^[31].

1.1.6.4 Les mémoires résistives à base d'oxyde (OxRAM)

Les mémoires OxRAM (pour *Oxyde-based Resistive Random Access Memory*) ont un fonctionnement très proche de celui de CBRAM. Un oxyde métallique, typiquement un HfO_x , TaO_x , TiO_x ou AlO_x , est placé entre deux électrodes. Dans l'état initial, cette couche d'oxyde est souvent isolante et nécessite l'application d'une première impulsion électrique, appelé « *forming* », afin de la rendre conductrice. L'application ensuite d'un champ électrique induit la création et le déplacement de lacunes d'oxygène, ce qui aboutit à la formation d'un filament conducteur dans l'oxyde (Voir la *Figure 1.6.b*). La résistance du dispositif est ainsi faible en présence du filament (état LRS) ou élevée en son absence (état HRS). Cette mémoire très prometteuse utilise des matériaux courants dans l'industrie de la microélectronique qui peuvent être facilement intégrés dans des structures tridimensionnelles. Cependant, il existe encore beaucoup de questionnement sur le mécanisme des OxRAM concernant la forme du filament conducteur et le rôle des électrodes, ainsi que sur la mobilité, l'énergie et la stabilité des lacunes d'oxygène^[32]. Ceci complique l'industrialisation, d'autant plus qu'il existe des problèmes

de reproductibilité des caractéristiques électriques entre les cycles de programmation à l'origine de problèmes de variabilité^[31].

1.1.6.5 Les mémoires à changement de phase (PCM)

Les mémoires à changement de phase (ou PCM pour *Phase Change Memory*) sont des mémoires basées sur le changement d'état rapide et réversible d'un matériau à changement de phase entre ses phases amorphe et cristalline^[33-35]. La phase amorphe possède une résistance élevée, tandis que la phase cristalline est conductrice ; ainsi l'information est stockée dans l'état de résistance du matériau dont la différence peut atteindre trois à cinq ordres de grandeur. La stabilité des deux phases dans le temps permet d'apporter le caractère non-volatile à la mémoire. Les matériaux à changement de phase les plus étudiés sont des matériaux chalcogénures. Bien que la découverte de la transition électrique des matériaux chalcogénures à changement de phase a été reportée par S. R. Ovshinsky en 1968^[36], l'engouement fort pour les mémoires PCM ne s'est fait que plus tard grâce aux progrès de la microélectronique permettant de considérer des volumes actifs nanométriques. A noter que ces matériaux chalcogénures sont déjà utilisés pour l'enregistrement optique avec les disques optiques réinscriptibles^[37], donnant lieu aux générations de produits CD, DVD et Blu-ray. En effet, en plus de posséder une différence importante de résistance entre les phases amorphe et cristalline, les matériaux à changement de phase possèdent un contraste optique important entre ces deux phases.

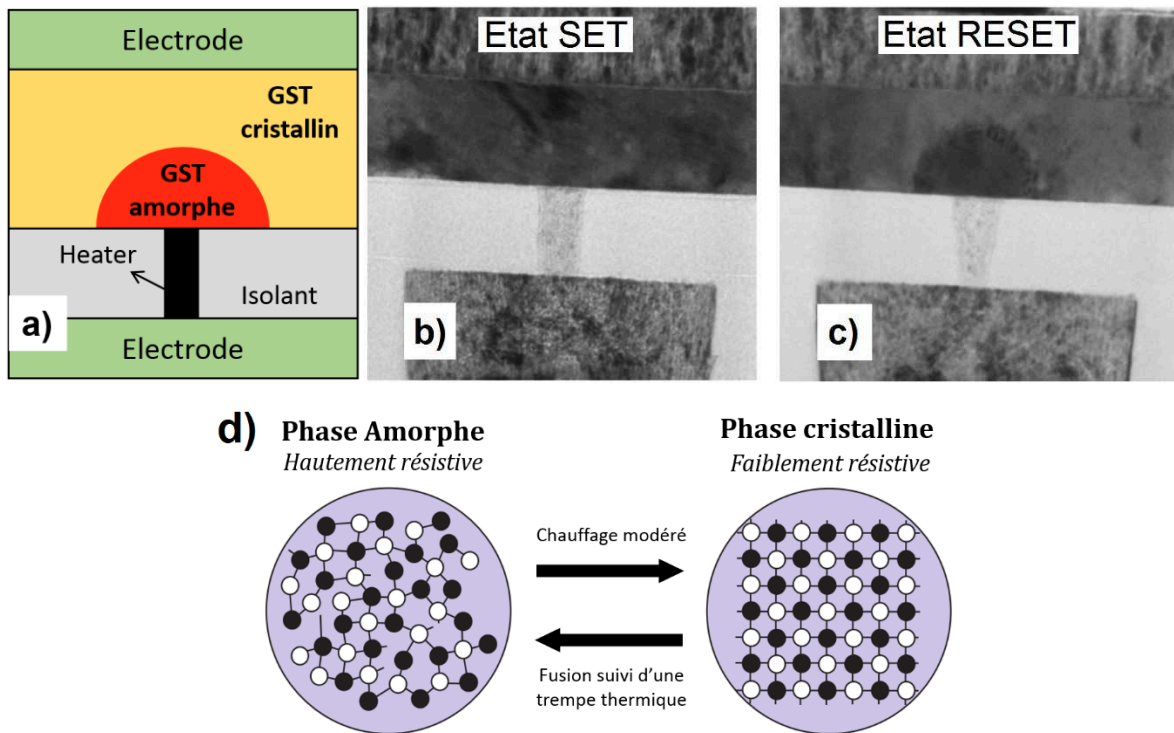


Figure 1.7 : (a) Schéma typique d'un dispositif PCM de structure champignon (mushroom). Le courant électrique traverse le matériau à changement de phase entre le « heater » et l'électrode du dessus. Le « heater » est formé par un matériau métallique comme le TiN ou le W. La région active du matériau se situe à l'interface avec le « heater ». Images TEM d'un dispositif champignon dans son état SET (b) et RESET (c). (d) Etats stables d'une PCM qui peuvent commuter grâce à l'application d'une impulsion électrique. Reproduction de (b) et (c) à partir de^[38].

1.1.6.5.1 Principe des PCM

Le changement entre les états amorphe et cristallin d'un matériau à changement de phase dans une PCM est assuré par le passage d'un courant électrique dans le matériau provoquant un échauffement par effet Joule. Pour cristalliser un matériau à changement de phase initialement dans l'état amorphe,

il suffit de chauffer, pendant un temps relativement long, le matériau au-delà de sa température de cristallisation. Pour passer d'un état cristallin à un état amorphe, le matériau est chauffé au-delà de sa température de fusion, liquéfié et ensuite refroidi très rapidement. Le schéma de la *Figure 1.7.d* illustre cette transition réversible de l'ordre au désordre.

Dans une cellule PCM, le matériau à changement de phase est confiné entre deux électrodes comme schématisé sur la *Figure 1.7.a*, qui montre une structure de type champignon (ou *mushroom*). La cellule possède ainsi deux états de résistance en fonction que le matériau est cristallin (état SET de faible résistance visualisé sur la *Figure 1.7.b*) ou amorphe (état RESET de haute résistance visualisé sur la *Figure 1.7.c*).

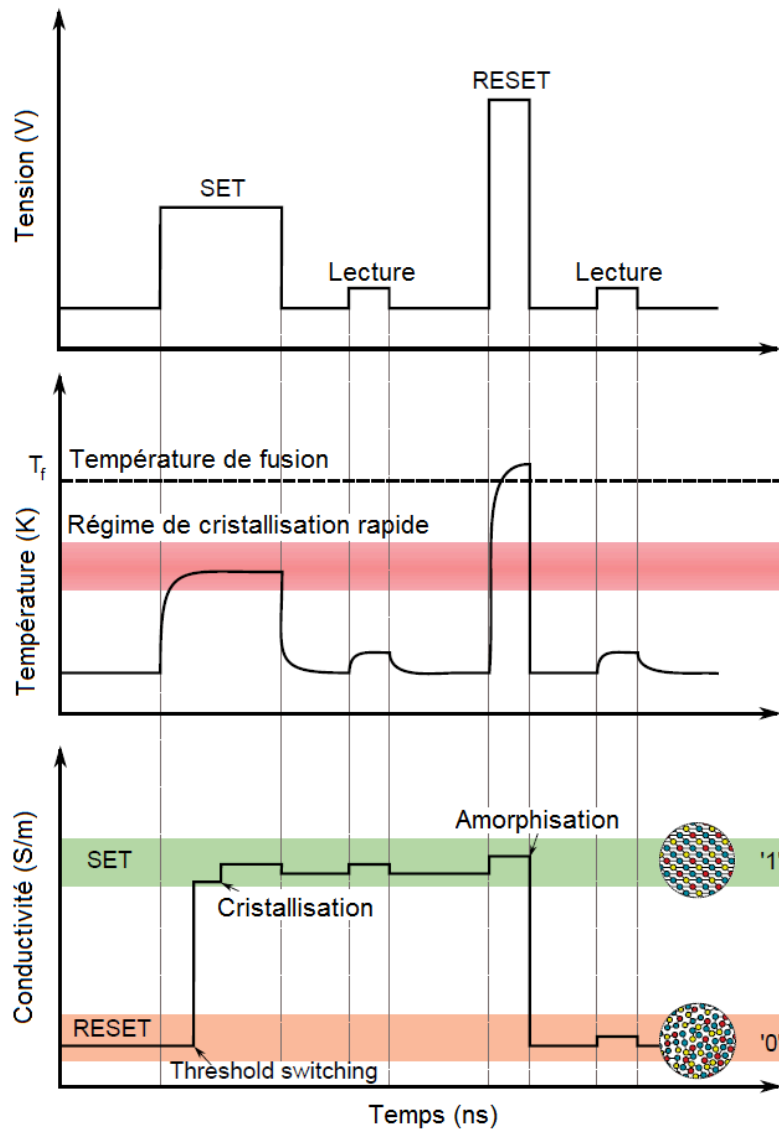


Figure 1.8 : Impulsions électriques SET et RESET de programmation entraînant les changements de phase. La commutation du dispositif dans son état SET (en vert, correspondant à un matériau cristallin) s'effectue avec l'application d'une impulsion électrique qui chauffe le point mémoire par effet Joule jusqu'à atteindre son régime de cristallisation rapide (bandeau rouge). L'obtention du dispositif dans son état RESET (en orange, correspond à un matériau amorphe) est réalisée avec une impulsion courte et de très forte amplitude qui chauffe le matériau au-dessus de sa température de fusion T_f , suivi par un refroidissement rapide. La lecture du dispositif est assurée par une impulsion de très faible amplitude afin de ne pas chauffer le point mémoire. Reproduction de la figure à partir de^[39].

Le passage d'une impulsion électrique d'intensité et de durée adaptée permet l'écriture et la lecture de la cellule mémoire. Ces procédés d'amorphisation, de cristallisation et de lecture sont schématisés sur la *Figure 1.8* et décrit comme suit :

- Etape de programmation RESET, la phase amorphe de haute résistance est obtenue en chauffant le matériau au-dessus de sa température de fusion puis brutalement refroidi. Cet étape demande beaucoup d'énergie mais est très rapide, une durée de 400 ps a pu être atteinte pour le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ^[40].
- Etape de programmation SET, la cristallisation se produit grâce à une longue impulsion électrique qui chauffe le matériau au-dessus de sa température de cristallisation. La durée de cette étape est beaucoup plus longue que celle de l'étape RESET, elle impose donc la vitesse d'écriture d'une PCM.
- Etape de lecture, une impulsion de faible amplitude permet la mesure de l'état de résistance de la cellule. L'impulsion doit être suffisamment longue afin de discerner les deux états de façon reproductible.

Grâce à la faible résistance R de l'état cristallin, une puissance importante (V^2/R) peut être apportée pour l'étape de RESET. A l'opposé, l'étape de SET devrait demander une tension très élevée (de l'ordre de plusieurs dizaines voire centaines de Volts) afin d'apporter l'énergie suffisante pour induire le chauffage par effet Joule et la cristallisation. Ceci est néanmoins rendu possible par la propriété unique de la phase amorphe des matériaux chalcogénures qui possède une transition électronique (ou *threshold switching*) qui, à partir d'une tension V_{TH} , fait brusquement chuter la résistance de la phase amorphe. La *Figure 1.9* montre la caractéristique courant-tension typique d'un matériau à changement de phase. Pour un état initial RESET (amorphe), une augmentation de la tension conduit à une très faible augmentation du courant. Pour la valeur de tension critique V_{TH} , le matériau bascule en un état amorphe conducteur, le courant augmente alors de façon très brusque. Cette transition électronique ne correspond pas à la cristallisation, elle est réversible si l'impulsion électrique est stoppée rapidement. En revanche, si la durée de l'impulsion est suffisante, l'échauffement au sein du matériau induit la cristallisation et le point mémoire bascule dans l'état SET. L'origine de cette transition électronique est débattue. Certains chercheurs considèrent qu'elle est essentiellement due à un effet thermique et que le passage du courant dans la phase amorphe résulte de la création d'un filament conducteur^[41]. D'autres comme Adler *et al.* considèrent la transition comme un effet purement électronique et l'attribuent à une compétition entre un mécanisme de génération de porteurs et un mécanisme de recombinaison de type Shockley-Read-Hall^[42,43].

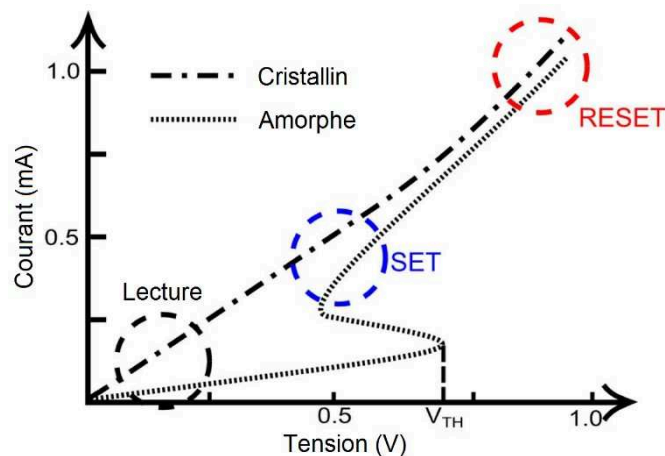


Figure 1.9 : Caractéristique courant-tension (I - V) d'une PCM. Au-delà de la tension de seuil V_{TH} , la résistance chute fortement et commute dans son état de basse résistance. Reproduction à partir de^[44].

1.1.6.5.2 Les matériaux chalcogénures à changement de phase

Hormis certains alliages comme le GeSb, GaSb et InSb^[45,46] à base d'antimoine, la plupart des matériaux à changement de phase appartiennent à la famille des chalcogénures qui contiennent donc au moins un élément chalcogène de la colonne VI du tableau périodique comme le soufre, le sélénium, et le tellure (voir la *Figure 1.10.a*).

Les alliages appartenant à la ligne pseudo-binaire GeTe-Sb₂Te₃ de composition Ge_xSb_yTe_z sont les matériaux à changement de phase les plus étudiés et servant de références (*Figure 1.10.b*). Historiquement, ils ont été la première famille de matériaux découverte à présenter des vitesses de cristallisation relativement élevées^[37] et ont ainsi été utilisés dans les disques optiques. Ces compositions ont ensuite été reprises dans les PCM. Les composés définis présents sur cette ligne pseudo-binaire sont Ge₄Sb₂Te₇, Ge₃Sb₂Te₆, Ge₂Sb₂Te₅, Ge₁Sb₂Te₄, Ge₁Sb₄Te₇ et Ge₁Sb₆Te₁₀^[47], ils sont communément appelés GST. Les matériaux aux extrémités de cette ligne, qui sont le GeTe et le Sb₂Te₃, présentent aussi des propriétés intéressantes. Les compositions riches en germanium et proches du composé GeTe présentent des vitesses de cristallisation plus faibles, mais une meilleure rétention de l'information comparées aux composés pauvres en germanium^[48].

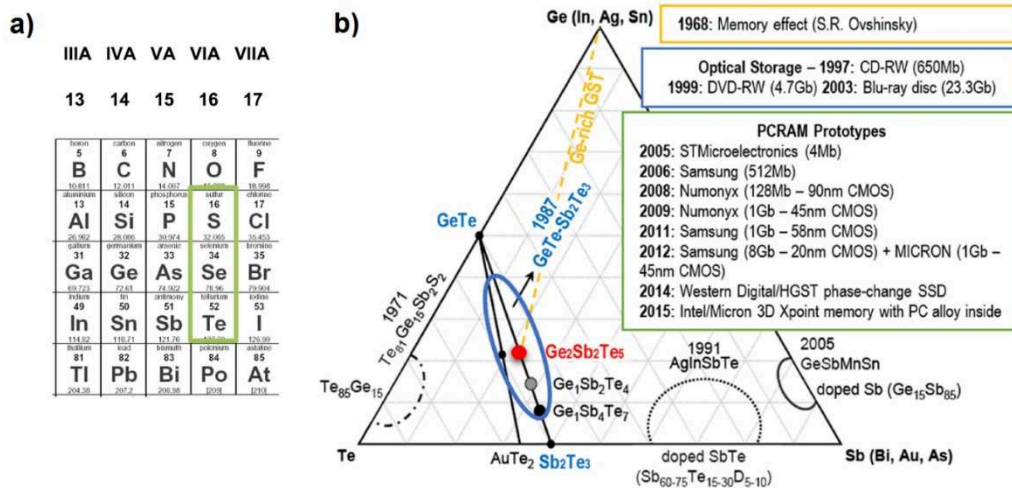


Figure 1.10 : **(a)** La famille des chalcogénures regroupe les alliages à base des éléments chalcogénures S, Se ou Te liés avec des éléments du groupe 15 (As, Sb, ...) ou 14 (Ge, Sn, ...). La plupart des PCM contiennent du Te avec du Ge et/ou du Sb. **(b)** Diagramme ternaire illustrant les différents matériaux à changement de phase avec leur année de découverte et un résumé de leur intégration dans des mémoires électroniques ou optiques. Reproduction à partir de^[49].

Le choix entre deux compositions est alors affaire de compromis entre une phase amorphe stable qui permet une bonne rétention de l'information et une phase amorphe moins stable qui permet une vitesse de cristallisation plus élevée mais le plus souvent avec une moins bonne rétention. D'autres lignes pseudo-binaires ont été étudiées comme le GeTe-Sb, au sein de laquelle l'enrichissement de l'alliage Ge₂Sb₁Te₂ en germanium (nommé « *golden composition* ») présente une cristallisation rapide, une température de cristallisation élevée et une meilleure stabilité thermique en comparaison avec un Ge₂Sb₂Te₅^[50].

De nombreuses voies de recherche se sont aussi focalisées sur le dopage des matériaux à changement de phase afin d'améliorer les performances des PCM. L'azote^[51], le carbone^[52,53], le silicium^[54], l'oxygène^[55], l'indium^[56], etc. ont été testés et montrent une modification importante des caractéristiques des matériaux.

1.1.6.5.3 Propriétés des matériaux chalcogénures à changement de phase

Etat de liaison particulier

Les matériaux à changement de phase sont caractérisés par une différence exceptionnelle de propriétés électriques et optiques entre leur phase amorphe et leur phase cristalline. Bien qu'il existe aussi une augmentation de la conductivité électrique après cristallisation pour les métaux et les semi-conducteurs, très peu de matériaux présentent une différence aussi prononcée de propriétés optiques entre les deux phases. En effet, l'état cristallin des matériaux à changement de phase possède des propriétés spécifiques : i) une valeur élevée de la constante diélectrique, ii) un nombre de coordination autour de 6, ce qui correspond à des liaisons p et une distorsion de Peierls modérée^[57] (invalidité de la règle de l'octet par une alternance de liaisons courtes et longues), iii) une valeur élevée de la charge effective de Born, qui correspond au changement de polarisation lors du déplacement d'un ion dans le cristal et iv) une modification importante des modes de vibrations optiques avec un changement de pression. K. Shportko *et al.*^[58] et B. Huang & J. Robertson^[59] ont supposé que la différence de contraste optique entre la phase amorphe et la phase cristalline d'un matériau à changement de phase est lié à la présence de liaisons résonantes (ou *resonant bonding*) dans la phase cristalline. L'ajout de ce type de liaison dans les calculs aboutit à une augmentation de la constante diélectrique de la phase cristalline, et donc à un indice de réfraction plus élevé. L'existence des liaisons résonantes requiert un arrangement atomique dans lequel les orbitales p adjacentes sont alignées, comme visualisé sur la *Figure 1.11*. Dans la phase amorphe, cet alignement disparaît du fait du désordre et la distorsion de Peierls augmente. Il n'y a donc plus que des liaisons covalentes, ce qui explique que la phase amorphe possède une constante diélectrique plus faible que la phase cristalline. Il a été montré^[60] que le caractère résonant dépend de deux paramètres : le degré d'ionocité et la faculté d'hybridation des liaisons. Une faible ionocité et une faible hybridation sont indispensables dans la formation de liaisons résonantes. Une forte hybridation implique des distorsions plus grandes, ce qui favorise des liaisons covalentes fortes, alors qu'un degré d'ionocité important réduit l'effet de résonance en attirant la charge près de l'ion. Ainsi, les matériaux à changement de phase se trouvent dans la zone à faible ionocité et faible hybridation.

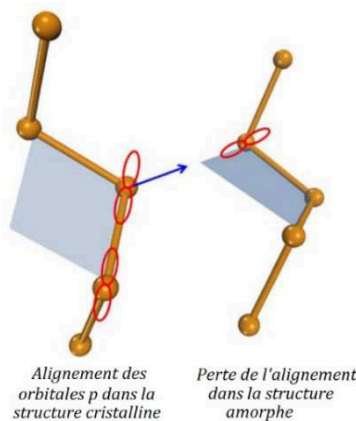


Figure 1.11 : Perte de l'alignement des orbitales p adjacentes en passant d'une structure cristalline à une structure amorphe d'un matériau à changement de phase. Reproduction à partir de^[59].

Cependant, une récente approche fait évoluer le modèle des liaisons résonantes dans les matériaux à changement de phase afin de prendre en compte les distorsions de Peierls^[61]. Une distorsion de Peierls (existence de liaisons courtes et longues) réduit l'énergie électronique en faisant apparaître un gap autour du niveau de Fermi^[62]. Ces distorsions peuvent être détruites en diminuant le volume occupé par les atomes (par augmentation de la pression) ou au contraire exaltées en augmentant ce volume

(ce qui est le cas pour l'amorphisation d'un matériau à changement de phase). Leur présence ou disparition explique l'existence de différentes propriétés comme l'expansion thermique négative du liquide $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ avec $x < 0,15$ ^[57]. Cette nouvelle approche rattache les matériaux à changement de phase à une classe plus large de matériaux appelée « *incipient metals* » dont les états de liaison sont dits métavaleints (pour *metavalent bonding*)^[61].

La transition métal-isolant :

Certains matériaux à changement de phase comme les alliages ternaires appartenant à la famille des GST possèdent deux transitions résistives lors de leur cristallisation.

La *Figure 1.12.a* montre ce phénomène en mesurant la résistivité d'un film de $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ de 100 nm en fonction de la température de recuit. La transition abrupte à 150 °C est due à la cristallisation du film amorphe en une phase cubique qui est une phase métastable. A plus haute température cette phase cubique se transforme progressivement en une phase hexagonale qui est stable. La résistance de la phase cristalline, une fois le refroidissement à température ambiante atteint, est fortement dépendante de la température finale de recuit. Elle décroît de deux ordres de grandeur lorsque la température finale de recuit passe de 170 à 350 °C, la phase cristalline passant d'un état non métallique à métallique^[63]. Il s'agit d'une transition métal-isolant dont le mécanisme provient d'un changement de désordre dans la couche^[64]. En effet, les GST cubiques possèdent des colonnes atomiques de tellure et des colonnes atomiques avec un mélange de germanium, d'antimoine et de sites vacants^[65]. Cette structure est visualisable sur la *Figure 1.12.b*. Lors du recuit, les plans atomiques vont s'organiser et les sites vacants vont se regrouper pour former des plans vacants (« *vacancy layers* ») qui sont aussi appelés gaps de van der Waals dans la phase hexagonale. La *Figure 1.12.c* montre une étape de cette réorganisation avec la formation des plans vacants en foncé sur l'image. Des études structurales ont de plus souligné que la réorganisation se fait au sein de la phase cubique qui devient alors à partir de 170 °C^[66] une phase cubique dite ordonnée^[67-69]. La mobilité atomique est donc non négligeable pour les GST dans cette gamme de température. Des modèles théoriques ont corroboré ce mécanisme avec la stabilisation de la structure lors de la formation des plans vacants^[70]. A noter que certaines des températures reportées ici sont susceptibles de changer en fonction de la présence ou non d'une couche de protection qui modifie les températures de cristallisation^[71].

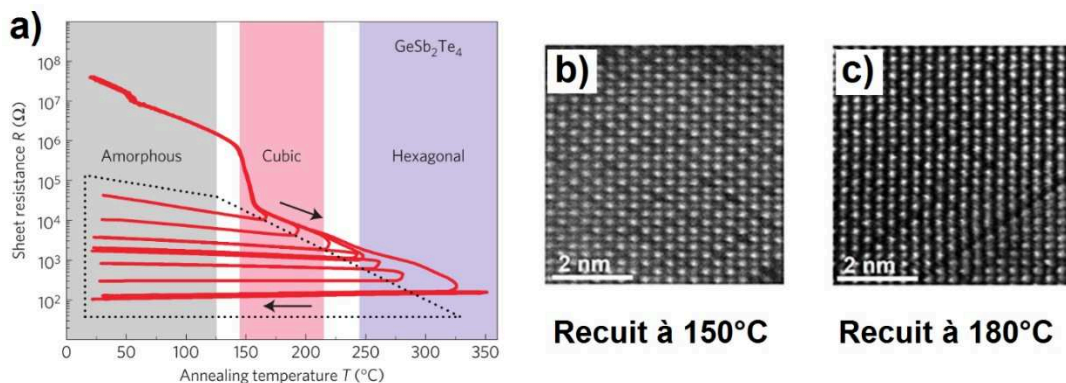


Figure 1.12 : **(a)** Mesure de la résistance en fonction de la température de recuit pour un film de $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ de 100 nm. Chaque courbe correspond à une montée en température suivi d'un refroidissement à température ambiante^[63]. Images HAADF-STEM d'un échantillon amorphe de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ recuit à 150 °C **(b)** et 180 °C **(c)**^[65]. L'image (c) montre l'organisation des atomes avec l'apparition de plans vacants (ou gap de van der Waals) en comparaison de l'image (b).

Dans un dispositif PCM la phase hexagonale présente peu d'intérêt car elle demande beaucoup de temps et d'énergie pour son obtention. La transition amorphe – cristal cubique est ainsi celle qui est utilisée dans les PCM intégrant des GST.

1.1.7 Industrialisation des PCM

Les PCM possèdent de nombreux avantages avec des vitesses de fonctionnement inférieures à la centaine de nanosecondes^[72], une endurance supérieure à 10^8 cycles^[73] et une rétention de l'information à 85 °C supérieure à dix ans^[74]. Il a de plus été démontré qu'une cellule PCM peut être miniaturisée jusqu'au nœud 22 nm sans altération des performances mémoires^[74]. Une comparaison des différentes mémoires émergentes est montrée sur la *Figure 1.13*. Un facteur important qui n'est pas mentionné est le coût de fabrication de ces mémoires. Les RRAM (regroupant OxRAM et CBRAM) devraient être les moins chères, suivies des PCM avec un coût intermédiaire et enfin des STTRAM qui ont un coût très élevé à cause de la complexité de fabrication.

Selon Guy Wicker, CEO de Ovshinsky Innovation, lors de la conférence EPCOS de 2016, la PCM est l'unique mémoire émergente pouvant correspondre au cahier des charges d'une SCM (pour *storage class memory* décrite en 1.1.5 *Opportunités d'insertion des mémoires émergentes*). Avec les investissements importants qui ont été réalisés ces dernières années et ses performances, la PCM est la seule mémoire capable de combler le gap entre les technologies NAND-Flash et DRAM. Les OxRAM ne sont pas suffisamment matures, leur importante variabilité, leur mauvaise rétention et le manque de compréhension des mécanismes rendent leur commercialisation difficile^[75]. Les STT-RAM sont à l'inverse très stables, ont une faible consommation et peuvent être miniaturisées ; cependant leur coût élevé et le faible écart de résistance entre les deux états les porte plutôt à concurrencer les DRAM voir même les SRAM^[76]. A noter la tristement oubliée FeRAM sur la *Figure 1.13*, mise à l'écart à cause des problèmes d'intégration des pérovskites et des difficultés de miniaturisation. Les récentes recherches sur le HfO_x pourraient peut-être la faire revenir sur le devant de la scène^[14].

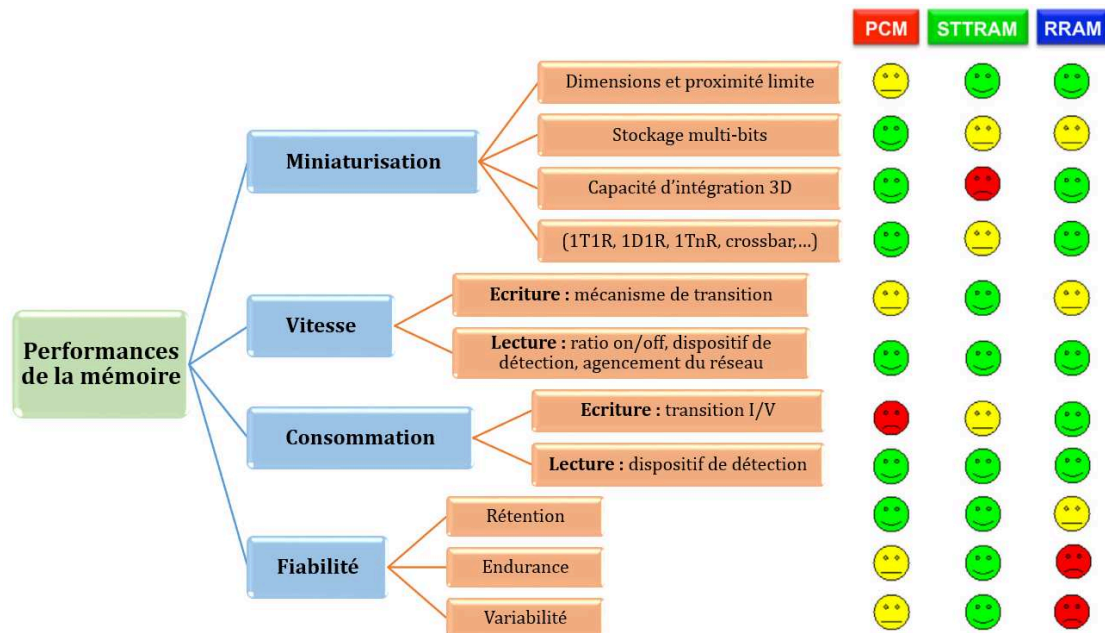


Figure 1.13 : Indicateurs de performances et comparaison qualitative entre les PCM, STT-RAM et RRAM (qui regroupe les familles des OxRAM et CBRAM). Reproduction et traduction de la figure à partir de^[77].

Le potentiel industriel des PCM est ainsi récemment exploité dans des produits commerciaux. Les entreprises Samsung et Micron ont conjointement fabriqué en 2009 des mémoires au nœud

technologique 45 nm pour les téléphones portables en remplacement des mémoires NOR-Flash^[73]. Les mémoires PCM ont montré de bonnes performances, mais le choix de leur utilisation dans des architectures NOR dans les téléphones se révéla préjudiciable avec la prédominance des smartphones à architecture NAND. Ceci n'a pas stoppé l'émergence des PCM avec Intel[®] qui a commercialisé en 2017 sa mémoire Optane[™] basée sur une intégration 3D crossbar baptisée 3D Xpoint. La *Figure 1.14* montre la PCM intégrée et les cartes informatiques pour serveur ou PC (pour *Personal Computer*). La société Micron devrait aussi prochainement lancer une nouvelle gamme de produits similaires sous la marque QuantX[™]. La capacité de stockage multi-bits (plusieurs bits stockés sur un seul point mémoire) des PCM n'a pas échappé à la société IBM qui devrait bientôt la commercialiser dans des mémoires dites TLC^[44,78]. Le potentiel des PCM est aussi étudié pour le neuromorphisme, domaine de l'informatique qui tente de reproduire le fonctionnement du cerveau en mimant l'action des neurones et des synapses^[79]. Cette approche neuromorphique a pour but de faire fonctionner plus rapidement les algorithmes de *deep learning* dans les problématiques de l'intelligence artificielle.

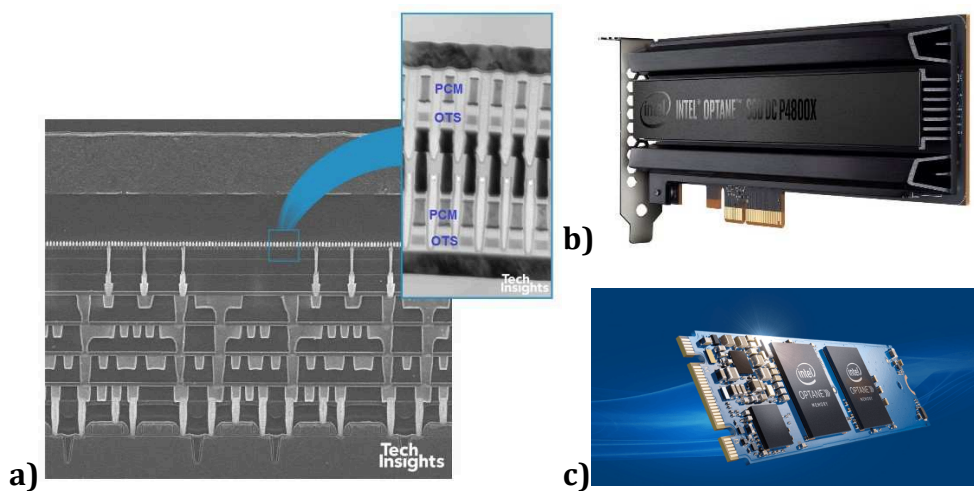


Figure 1.14 : (a) Image de l'intégration d'une PCM dans la mémoire Optane[™] d'Intel[®]. Visualisation des cartes vendues pour serveur (b) et pour PC (c).

1.1.8 Limitations et voies d'optimisation des PCM

La *Figure 1.13* montre que le point le plus problématique des PCM est la consommation d'énergie. Celui-ci pose en effet plusieurs problèmes. Le premier est lié à la consommation globale de la mémoire qui devient un problème crucial dans des appareils fonctionnant sur batterie. Le second problème porte sur le dispositif capable de générer les courants électriques pour piloter le point mémoire appelé « sélecteur ». La minimisation implique à la fois la diminution de la taille du point mémoire et celle de ce sélecteur. Cependant, en dessous des dimensions nécessaires pour le nœud 22 nm, les sélecteurs traditionnels (transistors^[74] ou diode^[80]) n'ont plus la capacité de délivrer un courant suffisant pour l'étape d'amorphisation. C'est donc ceci qui a imposé le développement de nouveaux types de sélecteurs de type OTS (pour *Ovonic Threshold Switching*) à base eux aussi de matériaux chalcogénures^[81]. C'est ce choix qui a été retenu par Intel[®] pour sa mémoire PCM (*Figure 1.14*). Les OTS sont cependant une technologie récente, maîtrisée par peu de groupes de recherches ou d'industriels, qui apporte des contraintes supplémentaires. Il est donc nécessaire pour les futures générations de PCM de résoudre ce problème de consommation énergétique lors de la programmation. D'autres limitations existent aussi sur les PCM comme le « *drift* » de la résistance de la phase amorphe. Ce phénomène intervient après l'étape de RESET et correspond à une réorganisation de la structure de l'amorphe^[82] qui fait augmenter progressivement sa résistance. Ce phénomène est notamment un problème lorsque l'on souhaite réaliser un stockage multi-bits.

Différentes voies d'optimisation existent pour améliorer les points faibles des PCM. Elles consistent à travailler sur le dispositif mémoire, sur sa programmation et sur le matériau à changement de phase. L'architecture du point mémoire est un paramètre influent fortement sur les performances des PCM. De nombreuses études ont été menées et ont montré qu'il était intéressant de réduire la taille de la cellule^[83], de réduire la surface des contacts métalliques avec le matériau à changement de phase^[84] et d'améliorer l'isolation thermique du volume programmable pour limiter la dissipation de chaleur produite lors de l'échauffement par effet Joule^[85]. La forme des impulsions électriques est particulièrement importante pour figer le matériau dans ses états SET et RESET et limiter le *drift* de la résistance de la phase amorphe. L'application d'une rampe de tension lors des transitions réduit en effet ce phénomène de *drift*^[86]. Cependant l'utilisation de rampes augmente la durée des impulsions et diminue donc la vitesse de la mémoire.

Les propriétés du matériau à changement de phase peuvent être optimisées en changeant sa composition ou en le dopant. Le *Tableau 1.1* montre les liens entre performances de la mémoire et propriétés du matériau. Une réduction du courant est apportée par un matériau qui présente une température de fusion plus faible. On peut remarquer aussi que vitesse et rétention de la mémoire sont antagonistes, en lien avec la température de cristallisation qui doit être respectivement faible ou élevée. En effet, un matériau amorphe peu stable ne conservera pas longtemps cet état, mais cristallisera rapidement. Un compromis sur les performances doit être fait et le changement de la composition du matériau n'apportera pas une solution idéale. C'est pour cela que de récents travaux ont proposé d'utiliser à la place d'un matériau à changement de phase homogène une hétérostructure. Un premier système, baptisées IGS (pour *Inter-Granular Switching*), est basé sur la fabrication d'un réseau de nanoparticules de matériau à changement de phase dans une matrice amorphe^[87]. Un second système, dans des mémoires dites iPCM (pour *interfacial Phase Change Memory*), consiste en un empilement cristallin de couches très fines de matériaux à changement de phase sous forme de super-réseaux^[88]. Ces deux principes ont montré une amélioration des performances, mais ne sont pas complètement maîtrisés ni compris.

La considération de l'ensemble des points précédent est nécessaire pour obtenir une mémoire PCM adaptée à une application précise. Dans ce contexte, ce manuscrit de thèse va se concentrer en détails sur l'étude des super-réseaux pour les mémoires iPCM.

Performance de la PCM	Propriétés du matériau à changement de phase
Reconnaissance facile des états logiques et possibilité de stockage multi-bits	<ul style="list-style-type: none"> • Différence importante de résistivité entre les états amorphe et cristallin • Réduction du <i>drift</i> de la résistance de la phase amorphe
Faible consommation électrique	Température de fusion faible couplée avec une faible conductivité thermique et une résistance pas trop faible dans l'état cristallin
Vitesse de commutation	Faible température de cristallisation
Bonne rétention des données (typiquement 10 ans à la température de fonctionnement)	Température de cristallisation élevée
Cyclabilité (endurance) élevée du dispositif	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction de l'écart de densité entre les phases amorphe et cristalline pour éviter la formation de cavités dans le matériau. • Limitation de l'inter-diffusion entre les électrodes et le matériau à changement de phase • Limitation de la séparation des éléments chimiques par électromigration sous le champ électrique • Limitation de la ségrégation de phases lors de la cristallisation
Capacité de miniaturisation du point mémoire	Conservation, voir même amélioration, des propriétés du matériau avec la diminution du volume actif

Tableau 1.1 : Lien entre les performances du dispositif PCM et des propriétés du matériau à changement de phase intégré. Adapté à partir de^[49].

1.2 Les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ dans les mémoires iPCM

1.2.1 Description Générale

Le principe des super-réseaux (ou *superlattice* en anglais) a commencé à être étudié en 1925^[89], il consiste en la succession répétée de couches minces cristallines chimiquement différentes de leurs voisines. Le concept a été développé dans la microélectronique avec les semi-conducteurs dans les années 1969^[90,91] afin d'opérer un couplage entre les couches minces et d'obtenir des puits quantiques ou une conduction par effet tunnel. Les matériaux magnétiques ont aussi été utilisés sous forme de super-réseaux à partir des années 80 afin de créer des propriétés de magnétorésistance géante^[92]. Rigoureusement, le terme de super-réseau désigne un empilement périodique de couches de matériau cristallin, mais il est dans de nombreux cas étendu à un empilement périodique de couches amorphes ou poly-cristallines, pour lequel le terme de multicouches serait plus approprié.

Le concept de faire des multicouches avec des matériaux à changement de phase a été introduit en 2006 par Chong *et al.*^[93] avec les matériaux GeTe et Sb₂Te₃ déposés amorphe et de quelques nanomètres d'épaisseur. Le terme de « *superlattice-like* » (SLL) a été utilisé par les auteurs pour nommer ces multicouches. L'objectif était de profiter de la vitesse de cristallisation du Sb₂Te₃ et de la stabilité du GeTe. L'intégration de ces multicouches dans une mémoire montre des courants de programmation plus faibles et des vitesses de commutation plus élevées^[93-95], avec amorphisation et cristallisation de tout ou partie de la multicouche. Cette réflexion sur l'empilement des couches de matériaux à changement de phase a trouvé un écho avec la volonté de réduire la variation d'entropie lors du changement de phase. Partant du constat que les étapes d'amorphisation et de cristallisation demandent une grande mobilité atomique, il a été proposé de diminuer l'énergie consommée par la PCM en localisant le mouvement des atomes à seulement une interface^[96]. C'est ainsi qu'en 2011 Simpson *et al.*^[88] démontrent que l'utilisation d'un super-réseau cristallin GeTe/Sb₂Te₃ en remplacement de l'alliage Ge₂Sb₂Te₅ permet une amélioration des propriétés de la mémoire en termes de consommation électrique, d'endurance et de vitesse. Les auteurs proposent que la transition de résistance s'effectue entre deux états cristallins distincts du super-réseau et annoncent donc que l'état de haute résistance ne possède pas de phase amorphe. Le nom de *interfacial Phase Change Memory* (iPCM)^[88] a été trouvé pour cette nouvelle mémoire ; à noter l'utilisation éventuelle dans la littérature de *Topological Random Access Memory* (TRAM)^[97] en lien avec les possibles propriétés physiques du super-réseau qui seront discutées dans la suite.

1.2.2 Les performances des mémoires iPCM

Les performances électriques des iPCM ont été montrées par différents groupes de recherche^[88,98-101]. Le *Tableau 1.2* résume les résultats de trois articles. De façon systématique, les iPCM montrent des performances supérieures à une PCM incorporant un alliage Ge₂Sb₂Te₅.

Faible consommation électrique

Ce point se caractérise par une diminution des tensions et des courants de programmation, point important, surtout pendant l'étape de RESET. La *Figure 1.15.a* montre une comparaison des courants de programmation entre une iPCM et un Ge₂Sb₂Te₅, on peut voir qu'il y a une diminution d'un facteur deux des courants avec le dispositif iPCM et ce même après 10⁶ cycles de fonctionnement. Takaura *et al.*^[102] annoncent même être capables de descendre à un courant de 55 μA lors de l'étape de RESET. A noter qu'il y a dégradation du super-réseau si l'énergie injectée est trop importante^[101].

1.2 Les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ dans les mémoires iPCM

	Simpson <i>et al.</i> 2011 ^[88]				Takaura <i>et al.</i> 2014 ^[102]		Zhou <i>et al.</i> 2017 ^[103]	
	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅		iPCM [(GeTe) ₂ /(Sb ₂ Te ₃) ₂]		iPCM [(GeTe) ₂ /(Sb ₂ Te ₃) ₄]		iPCM [(GeTe) _{1nm} -(Sb ₂ Te ₃) _{4nm}] ₆	
	SET	RESET	SET	RESET	SET	RESET	SET	RESET
Durée de l'impulsion	100 ns	50ns	50 ns	50 ns	120 ns	75 ns	50ns	100ns
Tension	3,0 V	6,0 V	1,5 V	3,5 V	0,6 V	0,8 V	1.1 V	1.15 V
Intensité	0,30 mA	1,25 mA	0,15 mA	0,73 mA	55 μA	55 μA	/	2,5 mA
Puissance	90 pJ	375 pJ	11 pJ	255 pJ	4,0 pJ	3,3 pJ	/	288 pJ
Densité de courant	6,8 MA/cm ²	28 MA/cm ²	3,4 MA/cm ²	16 MA/cm ²	2,8 MA/cm ²		/	8,8 MA/cm ²
Endurance	2.10 ⁶		>2.10 ⁷		>10 ⁷		10 ⁵	
Taille de l'électrode	75 nm				50 nm		190 nm	

Tableau 1.2 : Synthèse des mesures électriques sur des iPCM intégrés dans des dispositifs de type champignon^[104] avec des électrodes en TiN^[88,102] et en W^[103].

Bonne endurance et longue rétention de la mémoire

Il a été montré qu'une iPCM possède une meilleure endurance comparée à une PCM traditionnelle utilisant un alliage Ge₂Sb₂Te₅, cette performance est illustrée sur la Figure 1.15.b. où les performances d'une iPCM montent à 10⁹ cycles pour des épaisseurs de couches de 15 et 40 nm. D'autres articles sont venus soutenir cette comparaison avec le Ge₂Sb₂Te₅^[101,103], et une endurance comprise entre 10⁶^[105] et 10⁸^[100,102,106] cycles est généralement obtenue. Ces résultats sont cohérents avec une diminution de la consommation électrique de la cellule mémoire. En effet, réduire cette consommation permet de limiter les contraintes qui fragilisent la cellule. De plus, dans une PCM traditionnelle, les étapes successives d'amorphisation-cristallisation sont susceptibles de conduire à la formation de cavités dans le matériau. L'absence de phase amorphe dans l'état RESET, proposée par Simpson *et al.*^[88], permettrait de supprimer ce problème.

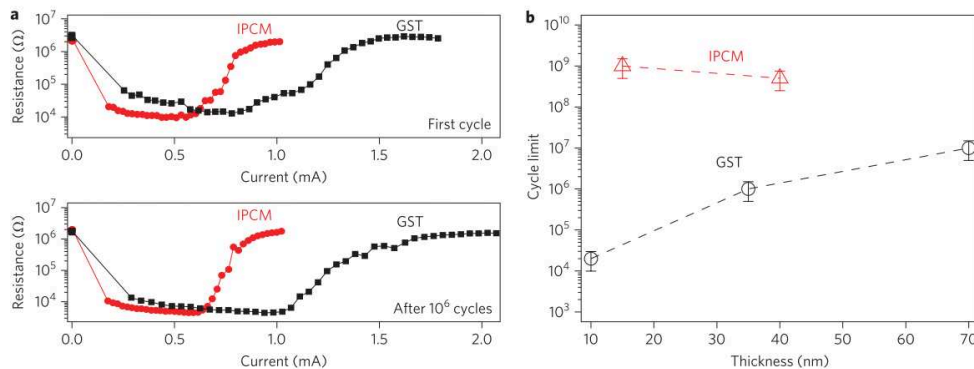


Figure 1.15 : **(a)** Evolution de la résistance en fonction du courant injecté dans le dispositif lors du premier cycle (en haut) et après 10⁶ cycles (en bas) pour les matériaux GST (carrés noirs) et super-réseau [(GeTe)₄/(Sb₂Te₃)₂] (ronds rouges). La durée de l'impulsion de l'étape SET est de 100 ns pour le GST et de 50 ns pour l'iPCM, l'impulsion de l'étape RESET est de 50 ns pour les deux matériaux. **(b)** Nombre maximum de cycles SET-RESET tracé en fonction de l'épaisseur du film de GST (cercles noirs) et de l'épaisseur totale du super-réseau (triangles rouges). Figures reproduites à partir de^[88].

Peu d'articles font état de la rétention en température des iPCM. Tai *et al.*^[99] annoncent qu'une iPCM est stable 10 ans à 70 °C. Elle serait en effet capable de retenir l'état de haute résistance jusqu'à 200 °C

et de le maintenir à cette température pendant 15 min. Une seconde étude de Mitrofanov *et al.*^[107] fait en revanche état d'une perte de l'état RESET à 150 °C, donc à une température plus faible. Ces températures sont néanmoins proches de la température de cristallisation d'un GST, ce qui pose la question de la présence d'une phase amorphe dans l'état RESET.

Vitesse d'une iPCM

Comme exposé dans la partie 1.1.6.5.1 *Principe des PCM*, dans une PCM traditionnelle l'étape de SET est plus longue que l'étape de RESET afin de laisser le temps au matériau de cristalliser. On peut voir dans le *Tableau 1.2* que pour les articles^[88,102] la durée de l'impulsion SET peut même être plus courte que celle de l'impulsion RESET. Il semble, pour ces articles, qu'il ne soit plus nécessaire de changer la durée de l'impulsion électrique entre les étapes de SET et RESET, mais seulement de modifier la tension. Ceci devrait considérablement augmenter la vitesse des dispositifs mémoires. La *Figure 1.16.a* montre une comparaison des performances entre des iPCM et un $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, le temps de transition pour l'état SET est considérablement réduit pour les iPCM et ce pour des tensions plus faibles.

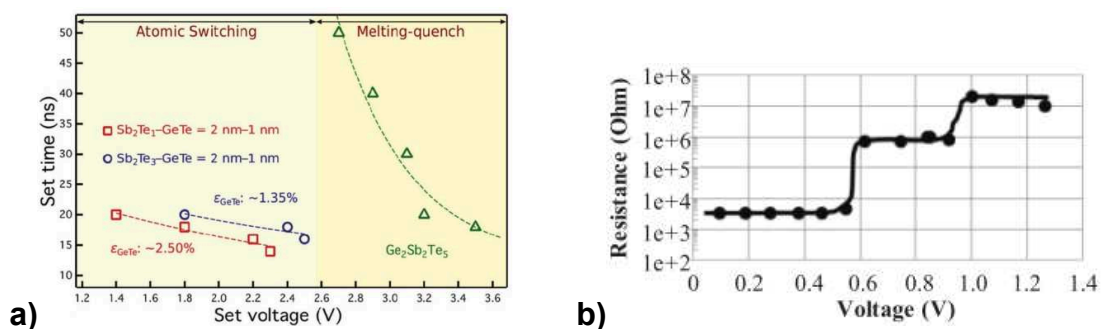


Figure 1.16 : **(a)** Comparaison des vitesses et des tensions de transition (SET) entre des iPCM et un $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ^[101]. Les termes « Melting-quench » et « Atomic Switching » font référence aux processus ayant porté respectivement un alliage de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et un super-réseau dans leur état de haute résistance avant la transition SET. **(b)** Stockage multi-bits via le codage sur plusieurs niveaux de résistance dans une iPCM^[105].

Absence de « drift » de la résistance et opportunités de stockage multi-bits

Si, comme proposé par les auteurs^[88], une iPCM ne possède pas de phase amorphe dans son état de haute résistance, elle ne devrait donc pas, en théorie, connaître de phénomène de *drift*. Cependant aucune étude ne montre le suivi de la résistance après l'étape de RESET, ce qui laisse la question encore ouverte, faute de preuves. Une mesure du *drift* de la résistance permettrait en revanche de confirmer s'il y a présence ou non d'un amorphe au sein du super-réseau.

Toutefois, la capacité de stockage multi-bits a été prouvée dans une iPCM^[98,105], ce qui laisse envisager des capacités de stockage de très haute densité. Un exemple des différents niveaux de résistance obtenus dans un iPCM est visualisable sur la *Figure 1.16.b*.

Questionnements sur les performances

Toutes les caractéristiques remarquables présentées pour les iPCM prêtent à de multiples questions. Outre le mécanisme qui sera débattu dans la partie suivante, les résultats électriques présentent quelques curiosités. Le point majeur est que Simpson *et al.*^[88] ont considéré l'absence de phase amorphe dans l'état de haute résistance, ce qui implique une transition cristal-cristal. Pourtant, la courbe $I=f(V)$ d'une iPCM visualisée sur la *Figure 1.17.a* possède une forme très similaire à la *Figure 1.9* qui correspond à une PCM traditionnelle avec la présence d'une tension de seuil liée à la transition électronique (ou *threshold switching*). Cette présence de transition électronique sur la *Figure 1.17.a* est

ainsi paradoxale, puisqu'elle est liée dans une PCM à la présence d'un état amorphe alors qu'il ne devrait pas y en avoir dans une iPCM.

De plus, on peut remarquer des différences dans la forme des caractéristiques électriques entre les différents articles. La courbe $R=f(V)$ de la *Figure 1.17.b* est visualisable dans les articles^[97,108]. La forme de la caractéristique de l'iPCM est particulière avec une résistance qui augmente progressivement avec la tension puis qui chute brutalement. Cette forme est bien différente de celle présentée dans la *Figure 1.15.a*. Pourtant, les courbes de ces deux figures sont issues du même groupe de recherche. On est à même de se demander si le système ne posséderait pas deux régimes de transitions résistives.

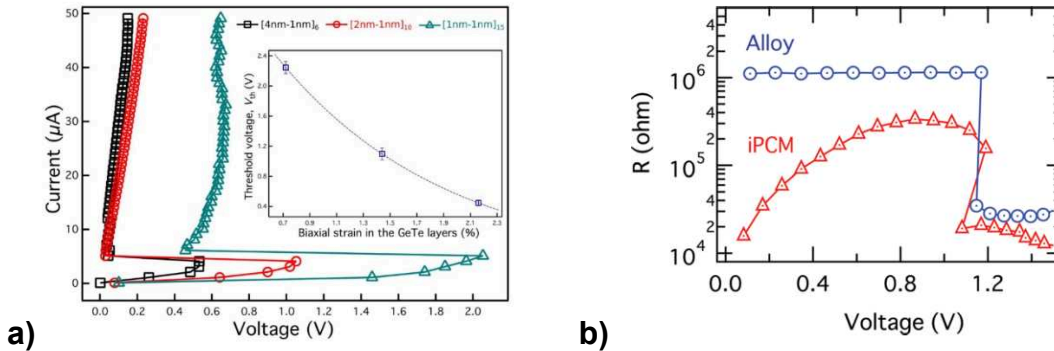


Figure 1.17 : **(a)** Courbes $I=f(V)$ pour des iPCM possédant différentes épaisseurs de Sb₂Te₃. L'insert correspond à l'évolution de la tension de seuil en fonction de la contrainte supposée s'exercer sur la couche de GeTe^[103]. **(b)** Courbes expérimentales $R=f(V)$ d'un super-réseau $[(GeTe)_2(Sb_2Te_3)_4]_8$ comparé à un alliage GST initialement amorphe^[97].

Bien que différents articles scientifiques montrent les bonnes performances des iPCM, de nombreux points nécessitent des éclaircissements.

1.2.3 Hypothèses sur le mécanisme de fonctionnement des iPCM

Comme nous le verrons dans la suite du manuscrit, le mécanisme de transition est à ce jour loin d'être compris. Il a été premièrement supposé par la communauté que le changement de résistance s'effectue sans qu'il y ait fusion des matériaux à changement de phase. En effet, Takaura *et al.*^[109] proposent qu'avec l'énergie fournie au point mémoire (obtenue avec les valeurs courant et de tension) et la conductivité thermique du super-réseau, l'énergie n'est pas suffisante pour le faire fondre. Des mesures de conductivité thermique effectuées avec la technique de thermoréflexivité pompe-sonde donne une valeur de 0,33 W.m⁻¹.K⁻¹ pour le super-réseau dans son état RESET^[88], valeur légèrement supérieur au Ge₂Sb₂Te₅ dans son état amorphe (0,21 W.m⁻¹.K⁻¹). La conductivité thermique de l'état SET a été déterminée égale à environ 2 W.m⁻¹.K⁻¹ à température ambiante^[110]. Cette valeur est cependant très différente des résultats de la thèse de Félix Lange^[111] qui trouve une valeur d'environ 0,6 W.m⁻¹.K⁻¹ pour le super-réseau cristallin après dépôt. Une clarification des conductivités thermiques des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ est nécessaire, d'autant plus qu'elles devraient être anisotropes compte tenu de la structure cristalline de ce système.

1.2.3.1 Les différentes structures des matériaux

Avant de rentrer en détail dans les mécanismes atomiques de transition, il est nécessaire de faire un rappel sur la structure des matériaux pouvant intervenir dans les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃. Nous allons examiner premièrement les structures du Sb₂Te₃ et du GeTe. Ces deux matériaux sont à considérer si l'on suppose que leur structure reste inchangée après la réalisation du super-réseau. Il est cependant nécessaire, comme il sera montré par la suite, de s'intéresser aussi à la structure des

phases hexagonales des $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ car celles-ci rentrent potentiellement dans la description des super-réseaux.

1.2.3.1.1 Structure du Sb_2Te_3

Le Sb_2Te_3 est un composé défini qui fait partie de la famille des matériaux 2D dont les cristaux ont une forte tendance à s'orienter naturellement. Le diagramme binaire Sb-Te est donné sur la *Figure 1.18.a*. La composition Sb_2Te_3 est le composé défini le plus enrichi en Tellure, un ajout de Te aboutit à une démixtion de Te. Inversement, dans le cas d'une composition plus faible en Te, des composés existent comme le Sb_8Te_9 , le Sb_2Te_1 , etc. Le Sb_2Te_3 adopte une structure cristalline rhomboédrique^[112] de groupe d'espace $R\bar{3}m$, il peut être représenté avec une maille hexagonale dont les paramètres de maille sont $a = 4,264(1) \text{ \AA}$ et $c = 30,458(7) \text{ \AA}$ ^[112]. Il est composé de blocs de 5 plans d'atomes (3 de Te et 2 de Sb) nommés « *quintuple layer* » (QL) séparés par des gaps de van der Waals (vdW) comme représenté sur la *Figure 1.19.a*. Une QL avec un gap de vdW fait 10,15 Å, il est en effet nécessaire dans la maille hexagonale de considérer trois QL selon l'axe c afin de garantir la périodicité. Les gaps de vdW se situent entre deux plans de Te et ont une épaisseur de 2,81 Å^[112]. Les composés définis enrichis en Sb présentent des incorporations de biplans de Sb entre les QL comme sur la *Figure 1.19.b*. A noter que le Sb_2Te_3 ^[113] et ses homologues $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m(\text{Sb}_2)_n$ ^[114] possèdent la propriété d'isolant topologique (voir l'Annexe A).

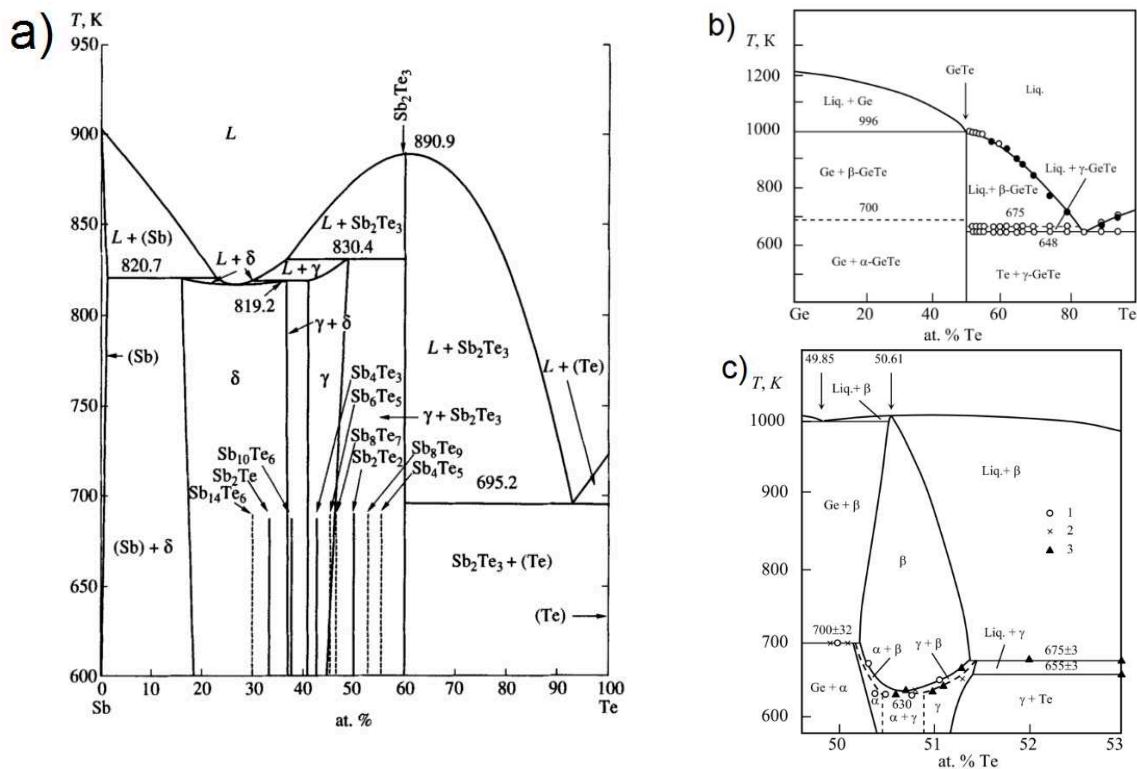


Figure 1.18 : (a) Diagramme de phase du composé binaire Sb-Te reproduit à partir de^[47]. (b) Diagramme de phase du composé binaire Ge-Te avec (c) un agrandissement sur la zone de 50 à 53 %at. en concentration de Te. Figures reproduites à partir de^[115].

1.2.3.1.2 Structure du GeTe

Le diagramme de phase du GeTe est présenté sur la *Figure 1.18.b* avec un agrandissement sur la *Figure 1.18.c*. La phase rhomboédrique α du GeTe (pouvant être représentée en maille hexagonale) est la plus courante, elle est obtenue avec une concentration en Te légèrement supérieure à 50 %. Ceci est dû à la présence de lacunes au niveau des sites de Ge, aboutissant à une concentration $\text{Ge}_{0,49}\square_{0,01}\text{Te}_{0,5}$ ^[116].

Cependant, il est courant avec les techniques de pulvérisation d'obtenir des dépôts amorphes de couches minces avec 48 % en Te et 52 % en Ge^[71]. Après cristallisation, les atomes de Ge en excès sont ainsi expulsés de la phase α -GeTe et forment une phase amorphe de Ge^[117]. Le GeTe cristallin possède une transition réversible (entre 277 °C et 427 °C^[118,119]) entre la phase rhomboédrique α (de groupe d'espace $R3m$) et une phase cubique β à haute température. Une représentation de la structure hexagonale du GeTe est donnée sur la *Figure 1.19.c*. Le α -GeTe possède des paramètres de maille $a = 4,163(3)$ Å et $c = 10,693$ Å^[118] avec une liaison courte (2,82 Å) et une liaison longue (3,18 Å)^[119] entre les atomes de Ge et de Te en lien avec une distorsion de Peierls.

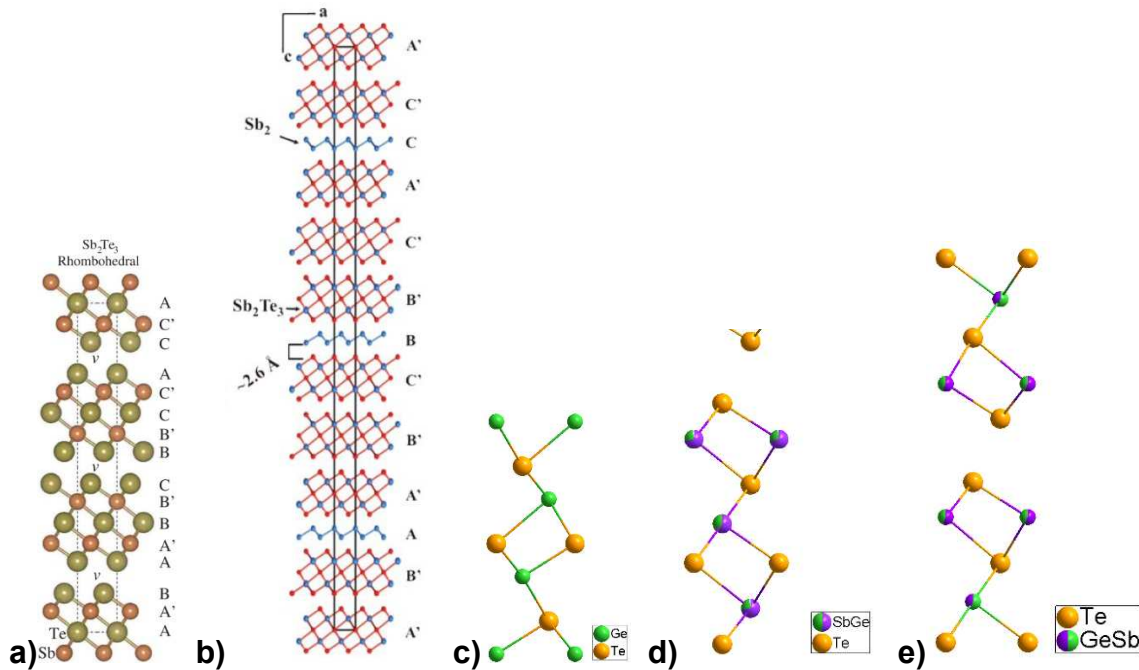


Figure 1.19 : **(a)** Structure du Sb_2Te_3 ^[120]. **(b)** Visualisation de l'intercalation de biplans de Sb_2 entre les QL de Sb_2Te_3 pour la composition Sb_8Te_9 ^[121]. **(c)** Structure du GeTe, **(d)** du $Ge_1Sb_2Te_4$ selon Karpinsky^[122] et **(e)** du $Ge_2Sb_2Te_5$ selon Matsunaga^[123]. Toutes les structures sont tracées en utilisant la représentation hexagonale. Pour (c), (d) et (e) les atomes de Te sont représentés en jaune, les atomes de Sb en violet et les atomes de Ge en vert.

1.2.3.1.3 Structure des composés cristallins hexagonaux $Ge_xSb_yTe_z$

Les *Figure 1.19.d* et *Figure 1.19.e* montrent respectivement les structures du $Ge_1Sb_2Te_4$ ^[122] et du $Ge_2Sb_2Te_5$ ^[123]. De façon similaire au Sb_2Te_3 , des blocs de 7 et 9 plans atomiques sont séparés par un gap de vdW. Ces phases sont rhomboédriques mais sont le plus souvent représentées dans la littérature par une maille hexagonale qui est plus simple à visualiser. La structure des composés stables de GST a été progressivement découverte (principalement avec des techniques de diffraction et de microscopie électronique). Si l'existence des gaps de vdW et des plans ne contenant que du Te a été rapidement décelé et accepté, l'idée d'un mélange chimique entre les plans Ge/Sb a nécessité plus de temps pour émerger et s'imposer.

Petrov en 1968 introduit une première version de la structure du $Ge_2Sb_2Te_5$ avec les gaps de vdW et des plans purs de Ge près du gap (*Figure 1.20*)^[124]. A la fin des années 90, Shelimova *et al.*^[47] et Karpinsky *et al.*^[122] ont identifié plusieurs phases hexagonales, décrites comme des composés homologues $(GeTe)_n(Sb_2Te_3)_m$, avec des plans occupés par un mélange Ge/Sb (*Figure 1.19.d*), la majorité des atomes de Ge se trouvant au centre des blocs. En 2002 Kooi et de Hosson émettent une critique sur le modèle de Petrov et proposent à partir de l'analyse d'images TEM que des plans purs de

Ge soient situés au centre des blocs (*Figure 1.20*)^[125]. Ils ne considèrent cependant pas le mélange Ge/Sb. En 2004, Matsunaga *et al.* démontrent par analyse des intensités de diffraction des rayons X la présence d'un mélange chimique Ge/Sb pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (voir *Figure 1.19.e*)^[123]. D'autres articles suivront pour étendre cette conclusion aux autres GST^[126-129], obtenant ainsi des résultats similaires aux articles antérieurs de Shelimova *et al.*^[47] et Karpinsky *et al.*^[122]. Enfin, Urban *et al.* en 2013 montrent avec une technique de diffraction anormale des rayons X sur un monocristal de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ qu'un recuit jusqu'à 471 °C provoque une distorsion des plans atomiques près des gaps de vdW, mais conserve le mélange chimique Ge/Sb avec un très faible changement de la répartition des atomes^[130]. Les phases hexagonales de GST possèdent donc un désordre chimique entre leurs plans Ge/Sb et les structures Kooi et Petrov n'existent pas dans les alliages étudiés.

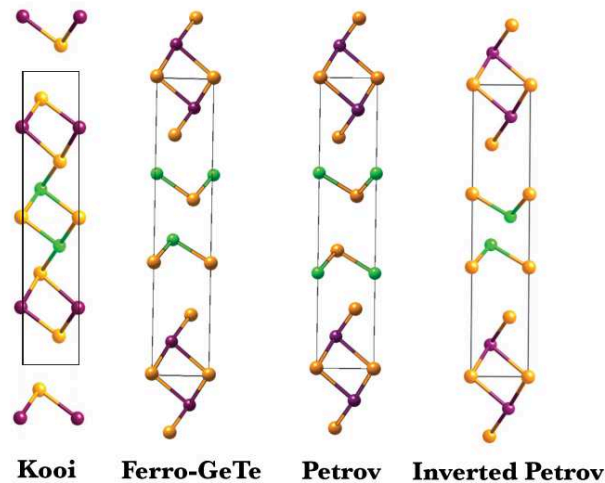


Figure 1.20 : Les premières structures proposées dans la littérature pouvant décrire le super-réseau $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$. En vert les atomes de Ge, en jaune les atomes de Sb et en violet les atomes de Te. Figure reproduite à partir de^[97].

Cependant, ces résultats expérimentaux ne sont pas en accord avec la plupart des simulations. Les écarts existent sur l'empilement des plans atomiques et sur le mélange des plans Ge/Sb. La structure dite « Ferro » (*Figure 1.20*) est calculée comme étant la plus stable au-dessus de 150 K^[97,131,132]. La structure dite de « Kooi » (voir *Figure 1.20*) avec des plans purs se révèle être la plus stable dans^[133], tandis qu'un désordre chimique stabilise légèrement la structure dans^[120,132]. Une raison de ces écarts entre les expériences et la modélisation est la complexité pour prendre en compte le désordre chimique dans les modèles. Sa prise en compte nécessite de considérer des boîtes de simulation au moins six fois plus grande que la maille et de reproduire la simulation en changeant la répartition des atomes pour voir l'impact. Le temps de calcul devient donc très élevé. Beaucoup d'auteurs se limitent ainsi à des simulations demandant peu de temps de calcul. A noter que certains articles attribuent la propriété d'isolant topologique au $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ avec la structure de Matsunaga *et al.* et de semi-métal de Weyl avec la structure « Ferro »^[134] (voir l'*Annexe A* pour une description détaillée).

1.2.3.1.4 Structures proposées pour le super-réseau $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$

Il est possible d'envisager la structure des super-réseaux $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ à partir de toutes celles qui ont été décrites précédemment. La question étant de savoir comment vont se placer les atomes lors du dépôt séquentiel de GeTe et Sb_2Te_3 . Dans la littérature, une iPCM a été conçue comme possédant une couche très mince de $(\text{GeTe})_2$ correspondant à environ 0,7 nm (voir la structure de la *Figure 1.19.c*)^[88,97,108]. L'épaisseur attendue de la couche de Sb_2Te_3 est dépendante du nombre m de QL de Sb_2Te_3 constituant une période du super-réseau, une QL faisant environ 1 nm (avec la prise en compte

du gap de vdW). Typiquement, les articles considèrent du (Sb₂Te₃)₁ ou du (Sb₂Te₃)₄. Une augmentation de l'épaisseur du Sb₂Te₃ n'est pas censée changer la structure adoptée par le (GeTe)₂. La *Figure 1.20* montre les premières structures proposées pour les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃. Elles considèrent toutes des plans de Ge et Sb purs car certaines modélisations^[97] ont montré qu'elles sont les plus stables et supposent que l'énergie n'est pas suffisante pour faire diffuser les atomes^[135]. Le fait de déposer un super-réseau GeTe/Sb₂Te₃ permettrait donc d'obtenir de nouvelles structures différentes des alliages GST hexagonaux.

Un point important est qu'en fonction de la structure, des simulations montrent des propriétés tout à fait particulières du super-réseau. En effet, Sa *et al.*^[136] ont montré que la structure dite « Inverted Petrov » confère au matériau la propriété d'être un isolant topologique (voir l'*Annexe A* pour une description détaillée). D'autres articles ont suivi en précisant qu'il s'agirait d'un semi-métal de Dirac^[97,108,137]. La structure dite « Ferro » pourrait elle aussi posséder des propriétés liées à la topologie en étant un semi-métal de Weyl^[134,138]. Il semble que les états électroniques soient sensibles à l'arrangement des atomes, d'où l'importance de connaître avec précision la structure de ce système.

Les paragraphes qui suivent vont tenter de faire un état de l'art sur les différents modèles proposés dans la littérature pour expliquer le changement de résistance des iPCM.

1.2.3.2 Premier modèle de transition résistive : transition du Germanium

1.2.3.2.1 Principe de la migration des plans de Germanium

Tominaga *et al.*^[97] ont proposé que le changement de résistance soit lié à la commutation d'un plan de germanium sous l'effet du champ électrique. Deux structures seraient alors mises en jeu : la structure « Ferro » pour l'état SET et la structure « Inverted Petrov » pour l'état RESET. Les structures de bandes de ces deux empilements sont suffisamment différentes afin de provoquer une modification de la conduction, comme montré sur la *Figure 1.21*. Les atomes de germanium subiraient un déplacement vertical suivi par un déplacement latéral lors de la transition^[131,139]. Avec ce changement dans l'état topologique du matériau, les auteurs ont proposé de rebaptiser les iPCM en TRAM (pour *Topological Random Access Memory*). A noter que sur la même base de déplacement des atomes de germanium, des articles mentionnent plutôt la transition entre les structures « Petrov » et « Inverted Petrov »^[140,141].

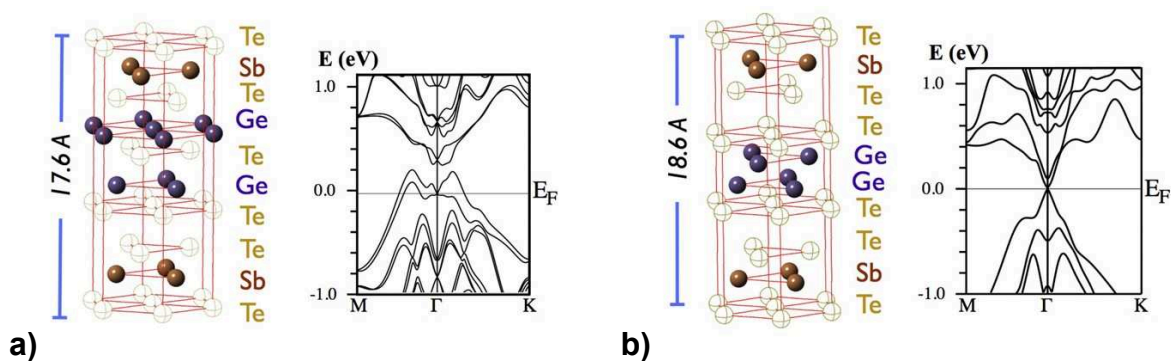


Figure 1.21 : Structures et diagrammes de bande pour (a) l'état SET avec une structure « Ferro » et (b) l'état RESET avec une structure « Inverted Petrov ». Reproduction de la figure à partir de^[108].

Des mesures expérimentales ont déterminé qu'un empilement GeTe/Sb₂Te₃ avec des couches épaisses (entre 10 et 70 nm) possède la propriété d'isolant topologique^[142], cependant les auteurs attribuent le phénomène aux couches de Sb₂Te₃ dont l'interaction entre les modes de surface permet la manipulation de différentes phases topologiques.

1.2.3.2.2 Les faiblesses du modèle TRAM

La première critique que l'on peut émettre sur les modèles précédents est l'importante contrainte imposée sur la structure. Saito *et al.*^[143] montrent qu'il faut injecter dans le modèle -0,5 GPa afin d'avoir l'apparition du cône de Dirac, cette valeur variant en fonction du modèle de calcul utilisé. De plus, les résultats de thèse de W. Ibarra-Hernandez^[144], qui a effectué des simulations sur ces mêmes structures, ne montrent pas l'apparition de cône de Dirac et invalident la propriété d'isolant topologique.

Un autre point important est le manque de cohérence entre les publications. La structure idéale possédant la propriété d'isolant topologique doit avoir la composition $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_1$, une épaisseur plus importante de GeTe ou de Sb_2Te_3 brise la propriété^[97,137]. Pourtant les articles décrivant les performances des iPCM utilisent aussi bien des super-réseaux $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_1$, $(\text{GeTe})_4/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2$ ou $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4$ ^[88,99,102,103].

Et enfin, un point important est le désaccord de ces modèles avec les résultats expérimentaux des structures des super-réseaux publiés à partir de 2015 et ceux de cette thèse qui tendent à montrer la formation locale d'un GST comportant des plans occupés par un mélange Ge/Sb. Ce point sera détaillé dans la partie 1.2.3.5 *Structure des super-réseaux déterminée expérimentalement* ci-après.

Au final, cette théorie qui fait appel à la topologie se montre séduisante aux premiers abords, d'autant qu'elle permettrait d'expliquer la sensibilité de ces super-réseaux à un champ magnétique et aux ondes Téràhertz (dont une description est fait dans le chapitre 1.2.5 *iPCM, au-delà d'une mémoire résistive classique*). Mais le manque de cohérence des résultats issus des calculs *ab initio* entre les différents groupes de recherche et surtout l'incompatibilité des structures employées avec la structure réelle rendent ce modèle caduc. Ainsi, de nouvelles théories sont actuellement en train d'émerger afin d'expliquer cette baisse de courant de programmation dans les iPCM.

1.2.3.3 Emergence de nouveaux modèles

1.2.3.3.1 Amorphisation sous contrainte

Un second modèle existe en considérant cette fois-ci la fusion localisée du matériau GeTe. En effet, des modélisations ont montré qu'avec la montée en température liée à l'impulsion électrique, la QL de Sb_2Te_3 reste stable et garde une structure cristalline, tandis que la couche de GeTe est fortement impactée et s'amorphise^[145]. Le principe est visualisable sur la *Figure 1.22.a* et *Figure 1.22.b*. Il y a toujours déplacement des atomes de germanium dans le gap de van der Waals, mais ceci se fait de manière désordonnée. Un phénomène « d'avalanche » permet de faciliter la commutation des atomes de germanium dans le gap, lorsqu'un atome de germanium commute, cela abaisse l'énergie nécessaire pour qu'un autre atome commute à son tour et ainsi de suite^[103]. Ce phénomène d'amorphisation locale serait aussi optimisé par la contrainte exercée par la ou les QL de Sb_2Te_3 sur la couche de GeTe. Ainsi, l'utilisation du matériau Sb_2Te_1 ayant un paramètre de maille a plus élevée que le Sb_2Te_3 contraindrait plus le GeTe et expliquerait une diminution de l'énergie nécessaire à la commutation^[101].

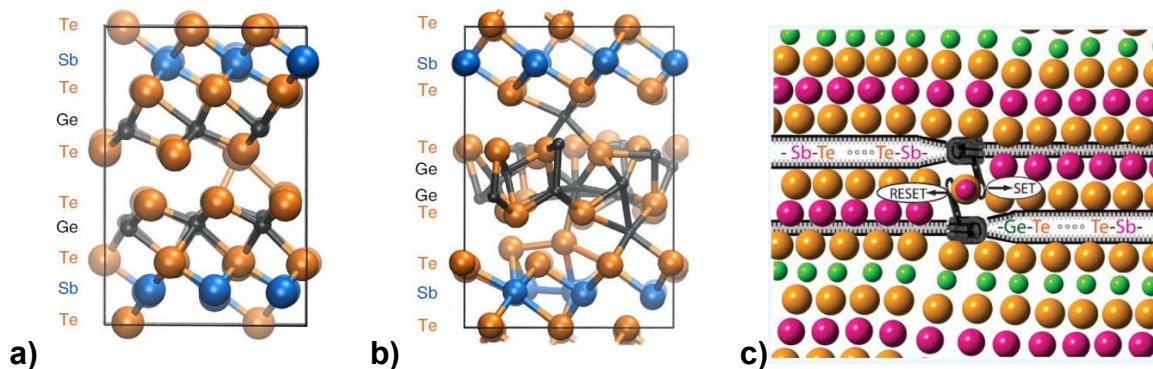


Figure 1.22 : Représentation du modèle d'amorphisation localisée sous contrainte : **(a)** Etat SET avec une structure « Petrov », **(b)** Etat RESET avec amorphisation uniquement de la couche de GeTe^[145]. Représentation du modèle de reconfiguration des gaps : **(c)** schématisation de l'inversion des plans d'antimoine^[135].

1.2.3.3.2 Reconfiguration des gaps de van der Waals

A la différence des modèles précédents, ce serait cette fois-ci les atomes d'antimoine qui commuteraient dans le gap^[135]. Le modèle a émergé en 2017 à la suite des résultats expérimentaux (voir la partie 1.2.3.5 *Structure des super-réseaux déterminée expérimentalement*) qui ont montré la présence de fautes d'empilements et d'une majorité d'atomes d'antimoine dans les plans adjacents aux gaps de vdW. Un schéma du principe est présenté sur la Figure 1.22.c. avec une structure initiale de type « Kooi » dans laquelle la commutation d'un plan d'antimoine provoquerait l'apparition de deux nouveaux blocs de GST. Les deux structures auraient des propriétés électroniques suffisamment différentes pour induire un changement de résistance.

1.2.3.3.3 Destruction des gaps de van der Waals, parallèle avec le composé In₂Se₃ ?

Un parallèle intéressant peut être fait entre les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ et le composé In₂Se₃. Récemment, Choi *et al.*^[146] ont montré en 2017 que le matériau In₂Se₃ présente une transition de résistance entre sa phase β correspondant à l'état de haute résistance et sa phase γ de basse résistance. Le mécanisme consisterait en la destruction de gaps de vdW présents dans la phase γ et absents dans la phase β . La transition serait donc équivalente à une transition métal-isolant entre deux phases cristallines qui possèdent une valeur différente de bande interdite.

1.2.3.4 Mécanisme de croissance des super-réseaux et mobilité atomique

Différents mécanismes de croissance des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ ont été récemment proposés dans la littérature. La Figure 1.23 montre 3 voies de croissance envisagées. Dans la Figure 1.23.a, les auteurs ont fait l'hypothèse qu'il ne peut y avoir mélange entre les atomes déposés^[135]. Les atomes s'empilent donc les uns sur les autres avec un possible changement entre les distances des plans atomiques créant l'apparition de gaps de vdW. Cette hypothèse exclut complètement la présence de plans de Ge et de Sb mélangés. La voie (i) est celle envisagée permettant l'apparition de la phase « Ferro », un gap de vdW sépare les dépôts successifs des couches de GeTe et de Sb₂Te₃. La voie (ii) mène à la formation de la phase « Kooi ». Lors du dépôt de la couche de Sb₂Te₃, la stabilité de la structure imposerait une terminaison du bloc de GeTe par un Sb-Te. Cette supposition sur l'absence de mélange entre les atomes est cependant en contradiction avec la réorganisation des atomes qui intervient lors de transition cubique-hexagonale d'un GST. Comme décrit dans la partie 1.1.6.5.3 *Propriétés des matériaux chalcogénures à changement de phase*, il y a réorganisation de la phase cristalline cubique à partir de 170 °C^[66] pour former progressivement les plans vacants qui deviendront les gaps de van der Waals de la phase hexagonale. Cette réorganisation n'est évidemment

possible qu'avec une mobilité des atomes. La quasi-totalité des articles parlent d'un dépôt de super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ avec une température entre 200 et 300 °C^[101,147], ce qui impose une certaine mobilité des atomes dans la structure et une réorganisation à courte distance. Wang *et al.*^[148] ont ainsi proposé une voie de croissance qui considère une diffusion des atomes de Ge au centre du bloc de Sb₂Te₃ sous-jacent comme le montre la *Figure 1.23.b*. Ce modèle de croissance peut aboutir aux structures « Kooi » ou de GST avec le mélange des plans Ge et Sb. De plus, ce modèle permet d'envisager des gradients de composition dans le bloc avec des plans plus riches en Ge dans la partie supérieure si l'équilibre thermodynamique n'a pas été complètement atteint durant la croissance.

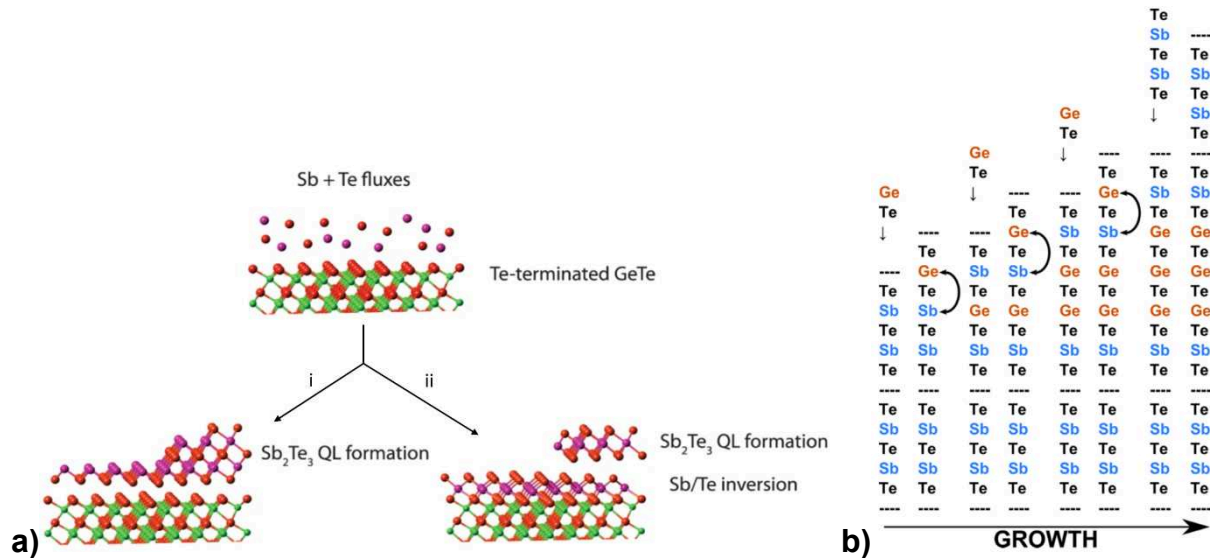


Figure 1.23 : (a) Deux voies de croissance montrées dans^[135] à partir d'une couche terminale parfaite de GeTe : (i) formation directe d'une QL de Sb₂Te₃, ceci aboutit à un empilement avec la structure dite « Ferro » et (ii) terminaison d'un bloc de GeTe par le SbTe et formation de la structure dite « Kooi ». (b) Représentation schématique par étapes de la croissance d'un GST formé lors du dépôt de GeTe sur le Sb₂Te₃ proposé dans^[148].

1.2.3.5 Structure des super-réseaux déterminée expérimentalement

Notion de vocabulaire :

Le terme « *intermixing* » est systématiquement employé dans la littérature pour décrire le mélange des plans de Ge et de Sb. Il est proposé dans ce manuscrit de nommer ce phénomène inter-diffusion.

Pour vérifier la validité des modèles présentés, la microscopie électronique en transmission (ou TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) est une technique de choix pour visualiser une structure avec la résolution atomique. D'autant plus que la technique de HAADF-STEM (pour *High-Angle Annular Dark-Field Imaging Scanning Transmission Electron Microscopy*) est sensible au nombre atomique des atomes avec ce qui est appelé le contraste en Z^[149], ceci permet ainsi d'avoir un contraste chimique entre les colonnes atomiques (voir la section 2.2.2.2 *Microscopie électronique à balayage en transmission (STEM)* du chapitre 2). Des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ déposés par MBE (pour *Molecular Beam Epitaxy* ou épitaxie par jet moléculaire) ont été analysés en détail par HAADF-STEM^[150] en 2015, un cliché est présenté sur la *Figure 1.24.a*. Il révèle une diffusion des atomes de germanium au sein des blocs adjacents de Sb₂Te₃. Il en résulte la formation de différents blocs de GST qui contiennent verticalement 7 plans atomiques (Ge₁Sb₂Te₄), 9 plans atomiques (Ge₂Sb₂Te₅), 11 plans atomiques (Ge₃Sb₂Te₆) ou 13 plans atomiques (Ge₄Sb₂Te₇) séparés par des gaps de vdW. Un agrandissement de chaque bloc est présent sur la *Figure 1.25*. L'empilement des plans atomiques à l'intérieur de ces blocs est similaire à ceux présents dans les phases cristallines hexagonales de GST (voir la partie 1.2.3.1.3

1.2 Les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ dans les mémoires iPCM

Structure des composés cristallins hexagonaux $GexSbyTez$ avec un mélange Ge/Sb dans les plans atomiques. Les clichés révèlent aussi de nombreuses fautes d'empilement entre les blocs, comme le montre la Figure 1.24.b. Ces fautes d'empilement témoignent d'une structure cristalline imparfaite et des nombreuses accommodations que peut avoir le système Ge-Sb-Te.

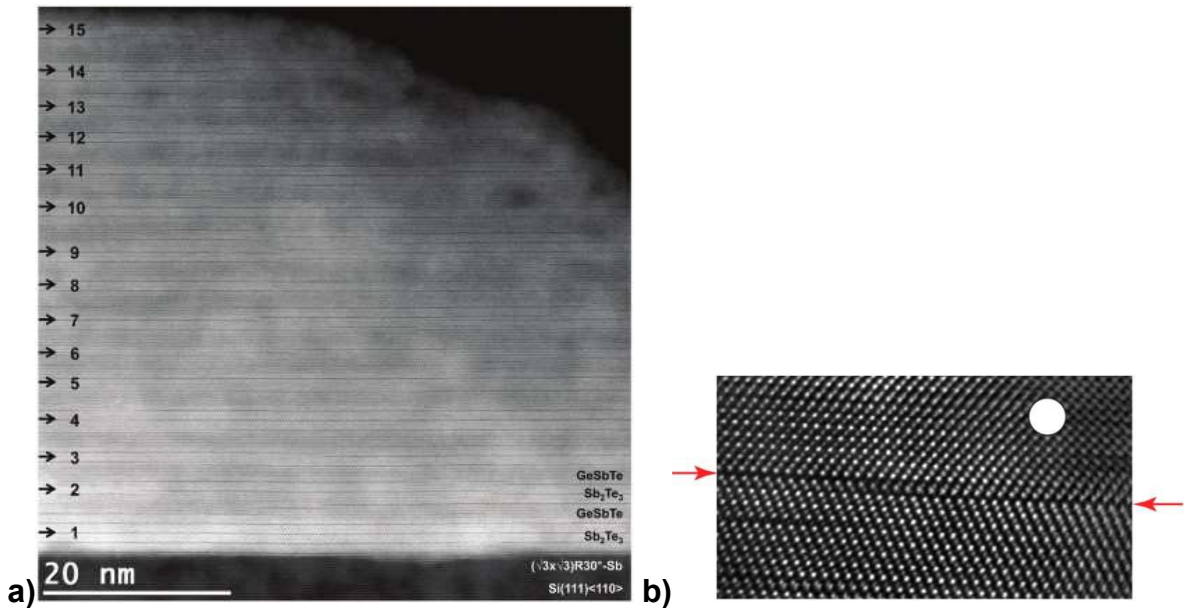


Figure 1.24 : (a) Image HAADF-STEM d'un super-réseau $[GeTe(1nm)-Sb_2Te_3(3nm)]_{15}$ déposé par MBE^[150]. (b) Mise en évidence d'une faute d'empilement repérée par les flèches rouges pour un super-réseau $[(GeTe)_2-(Sb_2Te_3)_1]_{1351}$ ^[135].

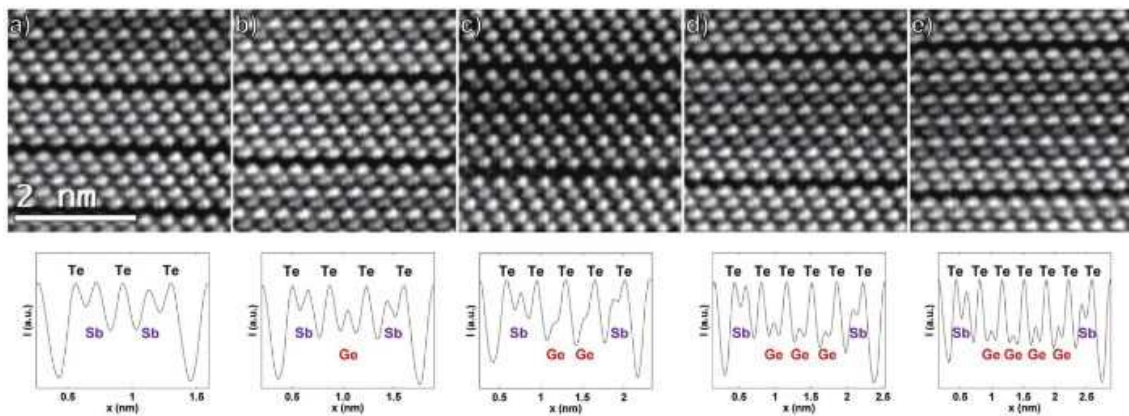


Figure 1.25 : Agrandissement des différents blocs de van der Waals présents dans un super-réseau $[GeTe(1nm)-Sb_2Te_3(3nm)]_{15}$ déposé par MBE. Les lignes d'intensité au-dessous correspondent à l'intégration verticale des niveaux de gris et témoignent du contraste en Z. Le creux d'intensité correspond au gap de vdW et les pics aux colonnes atomiques de Ge, Sb et Te. Des blocs de 5 plans (a), 7 plans (b), 9 plans (c), 11 plans (d) et 13 plans (e) sont reconnaissables. A noter que les colonnes atomiques montrent le mélange entre les éléments Ge et Sb. Reproduction à partir de^[150].

L'inter-diffusion entre les couches de GeTe et de Sb₂Te₃ avec un mélange entre les plans de Ge et de Sb s'est avérée indépendante de la technique de dépôt. En effet, des images TEM de dépôts PVD en 2016 révèlent aussi le phénomène pour des super-réseaux comportant une épaisseur de couche de GeTe plus élevée de 4 nm^[151]. Les travaux exposés dans le chapitre 5 de cette thèse montreront l'inter-diffusion pour des super-réseaux $(GeTe)_2/(Sb_2Te_3)_m$ déposés par PVD pour différentes épaisseurs de Sb₂Te₃. La Figure 1.26 montre une cartographie chimique par EDX des éléments Ge, Sb et Te pour un super-réseau $(GeTe)_2-(Sb_2Te_3)_1$ déposé par PVD^[152]. Bien que les auteurs n'admettent pas la présence

de l'inter-diffusion entre les couches de $(\text{GeTe})_2$ et de Sb_2Te_3 , on peut voir la superposition des signaux des trois éléments. Les gaps de vdW sont visualisables lorsque deux plans de Te se font face s'accompagnant d'une diminution du signal de Sb et Ge. Deux blocs de GST de 7 et 9 plans sont visualisables avec une intensité de Sb plus faible et une intensité de Ge maximum sur les plans au centre des blocs. A noter que du fait de l'étalement du signal de Ge et de l'absence de colonnes atomiques résolues, la position des atomes de Ge semble moins localisée que le Te et le Sb, mais ceci peut être la cause d'une moins bonne sensibilité au Ge. Cette cartographie EDX confirme donc les résultats sur l'inter-diffusion obtenus par contraste en Z des clichés HAADF-STEM. A noter que certains articles^[108,153] présentant des super-réseaux déposés par PVD font une indexation erronée des colonnes atomiques à cause de clichés TEM flous et trop petits.

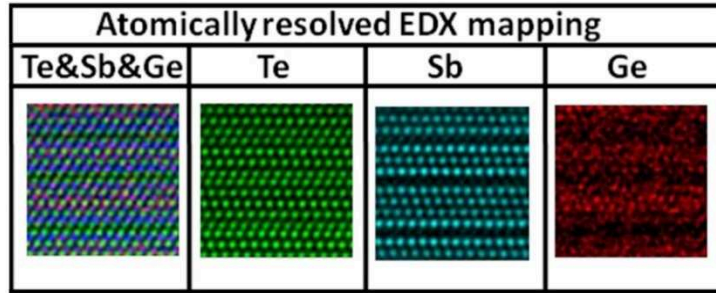


Figure 1.26 : Cartographie EDX sur une zone d'un super-réseau $(\text{GeTe})_2-(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_1$ déposé par PVD pour chaque élément chimique Te, Sb et Ge. L'aspect diffus de la cartographie en Ge peut être dû à une dispersion des atomes ou à une moins bonne détection de l'élément. Modification de la figure à partir de^[152].

Des dépôts de super-réseaux ont aussi été obtenus avec la technique PLD (pour *Pulsed Laser Deposition*) et cette fois encore l'inter-diffusion entre les couches est observée^[154]. Cependant, cette technique permet de réduire la température du substrat à 140 °C lors du dépôt (avec tout de même une première couche d'orientation de 8,5 nm de Sb_2Te_3 déposé à 240 °C). Le résultat montre qu'une température plus faible du substrat ne supprime donc pas l'inter-diffusion entre les couches de GeTe et Sb_2Te_3 .

D'autres conséquences de l'inter diffusion ont été reportées dans la littérature. Des mesures EXAFS (pour *Extended X-ray Absorption Fluorescence Spectroscopy*) au seuil K du Ge et du Sb sur des super-réseaux fabriqués par MBE ont pu être interprétées par un modèle prenant en compte l'inter-diffusion GeTe et Sb_2Te_3 ^[155]. La distance de l'ajustement réalisé avec le modèle étant cependant limitée à 4 Å. La présence des blocs de GST de tailles différentes dans l'empilement cristallin a un impact sur les courbes de XRD (pour *X-Ray Diffraction* ou diffraction des rayons X) et de spectroscopie Raman en apportant un élargissement de certains pics^[148]. Cette question de l'impact des différents blocs de GST sur la XRD sera traitée plus en détail dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

Les déterminations expérimentales de la structure des super-réseaux GeTe/ Sb_2Te_3 sont donc en total désaccord avec les modélisations *ab initio* de la structure^[97,108,131,135,139]. Il est donc nécessaire de compléter ces études afin de clarifier ce point important qui est à la base de la compréhension du fonctionnement des iPCM.

1.2.3.6 Métastabilité des super-réseaux

Les super-réseaux GeTe/ Sb_2Te_3 sont des structures métastables susceptibles de subir d'importantes transformations lors d'un apport d'énergie. Un recuit long à haute température à 400 °C provoque une réorganisation atomique complète avec la destruction du super-réseau et la formation d'un alliage GST correspondant à la composition moyenne^[150,151]. Un super-réseau $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_1$ formera donc un alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, un $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2$ formera un $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, un $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4$ formera un

Ge₁Sb₄Te₇, etc. Cette réorganisation s'accompagne par une homogénéisation de la taille des différents blocs^[156] présentés dans la partie précédente et en particulier sur la *Figure 1.25*.

L'utilisation de faisceaux d'électrons lors d'une acquisition TEM montre aussi la possibilité de modifier localement le super-réseau en réorganisant ses fautes d'empilement^[135,154]. La mobilité des gaps de vdW souligne que la structure après dépôt n'est pas dans un état à l'équilibre thermodynamique.

Une transformation irréversible des super-réseaux en alliages GST peut enfin être provoquée par irradiation intense provenant d'une source laser. Lorsque la fluence du laser est suffisamment élevée, il se produit un changement définitif dans la réponse optique du matériau^[157]. Il a aussi été montré que le passage par des états électroniques excités liés à l'impulsion laser conduit à une transformation du système dans un état cristallin stable non équivalent à celui obtenu par un recuit en température^[158]. Cependant, une réduction de la fluence des lasers permet la réalisation d'études sur les comportements optiques avec des expériences résolues en temps ou incluant des lasers polarisés. Ainsi, une expérience de spectroscopie d'absorption des rayons X résolue en temps a établi que les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ se dilatent de 2 % de façon réversible avec un temps de relaxation de 255 ps à la suite d'une impulsion laser femtoseconde (à 800 nm)^[159]. Une réponse anisotrope des super-réseaux à des sondes laser polarisées a aussi été présentée, traduisant des modes de phonon plus intenses lorsqu'ils se propagent horizontalement par rapport au substrat^[160].

1.2.4 Procédés de fabrication de dispositifs iPCM

1.2.4.1 Les différentes techniques de dépôt

Les techniques de dépôts actuelles permettant de déposer des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ sont la MBE (pour *Molecular Beam Epitaxy*), la PVD (pour *Physical Vapor Deposition*) avec la pulvérisation cathodique et la PLD (pour *Pulsed Laser Deposition*). La croissance s'effectue par épitaxie de van der Waals, celle-ci se caractérise par l'absence de liaison covalente entre le substrat et la couche déposée avec la présence d'un gap de van der Waals^[161,162]. La méthode autorise un grand désaccord de paramètre de maille entre le substrat et la couche cristalline déposée qui est alors faiblement contrainte^[163]. Afin d'obtenir l'épitaxie de vdW de ces super-réseaux, il est nécessaire que le substrat ait une température élevée. Une température trop faible provoquerait le dépôt d'une couche amorphe ou polycristalline^[164]. Les températures du substrat lors du dépôt varient entre 140 et 300 °C en fonction des différents articles et de la technique considérée. La MBE présente des températures de dépôt entre 225 et 250 °C^[148,150,159], la PVD montre différentes température de 200 °C^[147], 210°C^[111], 240 °C^[141], 250 °C^[88,108] et 300 °C^[101] et enfin la PLD montre un dépôt à plus basse température à 140 °C environ^[154]. A noter que certains écarts de températures peuvent être imputables à des calibrations différentes de la température des substrats.

Une sous-couche de Sb₂Te₃ est premièrement déposée afin de permettre le démarrage de l'épitaxie de vdW et de conférer une bonne orientation aux cristaux du super-réseau. Ce choix de sous-couche de Sb₂Te₃ est effectué dans tous les articles traitant des iPCM, car il a été montré qu'elle est préférable à une sous-couche de GeTe^[165]. La propriété de matériau 2D du Sb₂Te₃ permet à la croissance d'être auto-organisée et d'utiliser des techniques de dépôt non habituelles pour réaliser une épitaxie comme la PVD. Il a même été envisagé de déposer cette sous couche en deux étapes avec un premier dépôt amorphe de Sb₂Te₃ de 3 nm suivi d'un recuit à 250 °C afin de diminuer sa rugosité^[166].

1.2.4.2 Impact du substrat sur la croissance

Une épitaxie de van der Waals implique la présence de liaisons faibles entre la couche et le substrat, elle se différencie ainsi d'une épitaxie covalente. Afin de réaliser correctement cette épitaxie, il est

nécessaire de se concentrer sur le substrat et sur son état de surface. Saito *et al.*^[167] ont proposé qu'une épitaxie de Sb_2Te_3 par PVD peut se produire correctement lorsqu'il y a sélectivité chimique entre le Sb et le Te vis-à-vis du substrat. La *Figure 1.27.a* montre les deux cas de croissance. Sans sélectivité chimique(i), les atomes de Te et de Sb peuvent se lier au substrat et entamer des croissances de QL dans de nombreuses directions. Avec sélectivité chimique (ii), le Te se fixe premièrement sur le substrat et permet ainsi d'initier une croissance ordonnée verticale. Le substrat peut ainsi être cristallin ou amorphe. Les auteurs identifient une liste d'éléments sur lesquelles l'épitaxie peut avoir lieu, il s'agit de Si, P, Ge, W, Re et Pb. De fait, les surfaces oxydées ne sont pas idéales pour faire croître un Sb_2Te_3 épitaxié. Boscker *et al.*^[168] ont également établi que l'application d'une pulvérisation d'ions Ar^+ ou l'exposition à un flux d'électron d'un substrat SiO_2 permet la formation d'un sous-oxyde SiO_x appauvri en oxygène en surface et un meilleur dépôt du Sb_2Te_3 . Cependant, d'autres articles mentionnent qu'une bonne épitaxie peut être réalisée sur des matériaux qui ne présentent pas cette affinité chimique comme sur le graphène avec une croissance de Sb_2Te_3 par ALD^[169]. Momand *et al.*^[151] montrent de plus que la rugosité du substrat pourrait être le facteur dominant de la désorientation des cristaux devant la sélectivité chimique. Les *Figure 1.27.b* et *Figure 1.27.c* imagent deux endroits d'un même dépôt de Sb_2Te_3 réalisé par PVD sur un SiO_2 natif. La présence d'une surface rugueuse provoque la désorientation du cristal, alors qu'une surface lisse montre une belle épitaxie verticale. L'interface entre le Sb_2Te_3 et son substrat fera l'objet d'un développement dans le chapitre 3 de cette thèse.

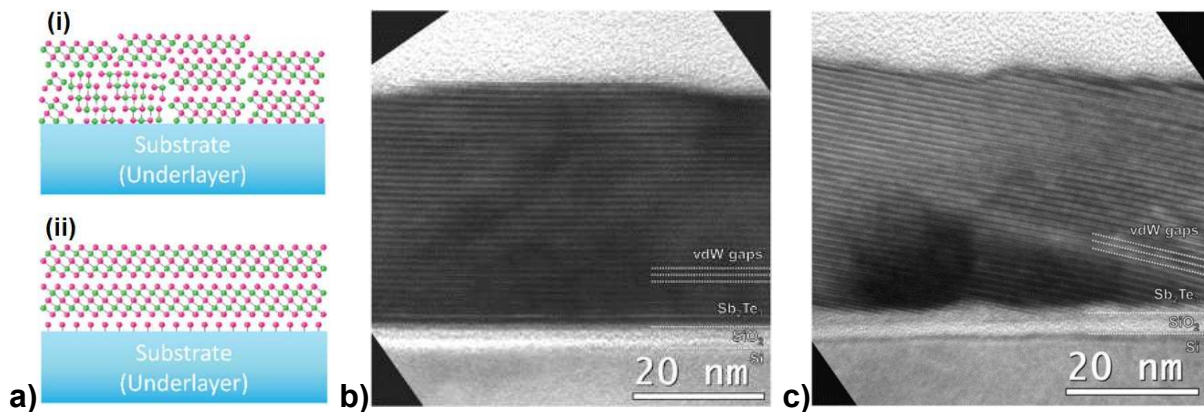


Figure 1.27 : (a) Modèle de croissance du Sb_2Te_3 sans (i) et avec (ii) sélectivité chimique^[167]. (b) et (c) images TEM d'une couche mince de Sb_2Te_3 déposée par PVD sur un SiO_2 natif. Une surface régulière montre une bonne orientation hors du plan avec l'alignement parallèle des gaps de vdW vis-à-vis de l'interface (b), tandis qu'une surface rugueuse montre des domaines inclinés (c)^[151].

Les cas mentionnés précédemment font état de croissance sur substrat amorphe, donc sans orientation préférentielle dans le plan horizontal (\vec{a} , \vec{b}) des cristaux déposés. Il est bien évidemment possible de favoriser l'orientation des cristaux dans ce plan en effectuant une reprise d'épitaxie sur un substrat possédant une surface cristalline atomiquement ordonnée, *i.e.* reconstruite. L'utilisation d'une telle surface permet de réduire le nombre d'orientations des cristaux dans le plan horizontal à deux, ce qui correspond à des macles (ou *twin boundaries*). En effet, les cristaux de GST, de α -GeTe et de Sb_2Te_3 rhomboédriques possèdent une symétrie d'ordre trois, causant une désorientation de 60° entre deux familles de cristaux. Le substrat de silicium est le plus étudié pour la croissance des super-réseaux GeTe/ Sb_2Te_3 , néanmoins la reconstruction idéale diffère en fonction des techniques de dépôt. Les cristaux déposés par PLD montre une orientation idéale pour un Si(111)-H (sans reconstruction, désoxydation HF d'un substrat Si orienté [111]) dans le cas du Sb_2Te_3 ^[170] ou du $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ^[171]. Inversement, les dépôts par MBE présentent une épitaxie optimale pour une surface Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Sb (reconstruction d'un Si(111)-H par ajout d'une monocouche d'antimoine) dans les cas du Sb_2Te_3 ^[172], du α -GeTe ou des super réseaux GeTe/ Sb_2Te_3 ^[148].

A noter qu'une légère désorientation de la surface du substrat n'a pas un impact néfaste sur la croissance. En effet, Zallo *et al.*^[173] ont montré la possibilité de déposer du GST épitaxié sur une surface de silicium (111) vicinale possédant une désorientation verticale pouvant aller jusqu'à 6° (voir la Figure 1.28).

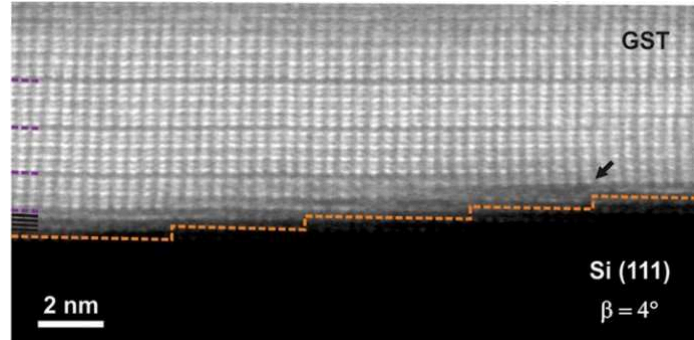


Figure 1.28 : Image HAADF-STEM d'un GST déposé par MBE sur une surface vicinale de Si(111) désorienté de 4°. L'interface est marquée par les pointillés orange. Reproduction de la figure à partir de^[173].

Enfin, le dépôt de Sb₂Te₃ comporte un risque de délamination avec les électrodes du haut et du bas lorsqu'elles sont en tungstène à cause des contraintes exercées^[152,168].

1.2.4.3 Procédé de gravure des super-réseaux et intégration dans des dispositifs

Les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ possèdent des conditions de gravure similaires à celles des alliages GST cristallins. Des premiers articles mentionnent l'utilisation d'une chimie HBr+Ar dans le procédé de gravure sèche pour la réalisation de piliers^[109,147]. Cependant une étude plus récente établit qu'une gravure sèche avec une chimie BCl₃+Ar permet d'obtenir une gravure de meilleure qualité en réduisant les redépôts sur les flancs du pilier^[174]. Les Figure 1.29.a et 1.29.b montrent un plot de 170 nm de diamètre après gravure sèche BCl₃+Ar avec la conservation de la structure du super-réseau. Néanmoins, une étape supplémentaire de gravure humide par HF diluée est nécessaire afin de retirer les dépôts restants sur les flancs du pilier.

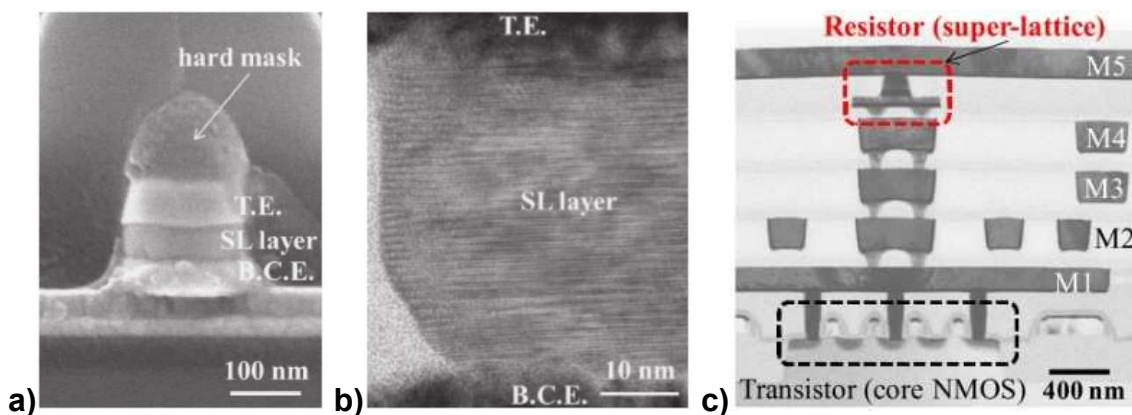


Figure 1.29 : Visualisation d'un pilier avec un super-réseau (SL layer) après gravure sèche BCl₃+Ar : (a) image SEM de l'intégralité du pilier, (b) image TEM en coupe de la couche du super-réseau^[174]. (c) Image TEM d'un dispositif mémoire 1T-1R intégrant un super-réseau GeTe/Sb₂Te₃^[99].

Finalement, les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ réalisés par PVD ont montré leur capacité à être intégré dans des dispositifs de très haute densité sur des wafers de 300 mm^[99]. La Figure 1.29.c montre

l'intégration d'un super-réseau dans un dispositif mémoire 1T-1R comportant cinq niveaux de métal. Les iPCM possèdent donc une capacité d'intégration et de miniaturisation identique aux PCM.

1.2.4.4 Différentes compositions de super-réseaux chalcogénures

Bien que le super-réseau GeTe/Sb₂Te₃ soit le plus étudié dans la littérature, à la fois sur les plans théoriques et expérimentaux, il n'est pas le seul envisageable.

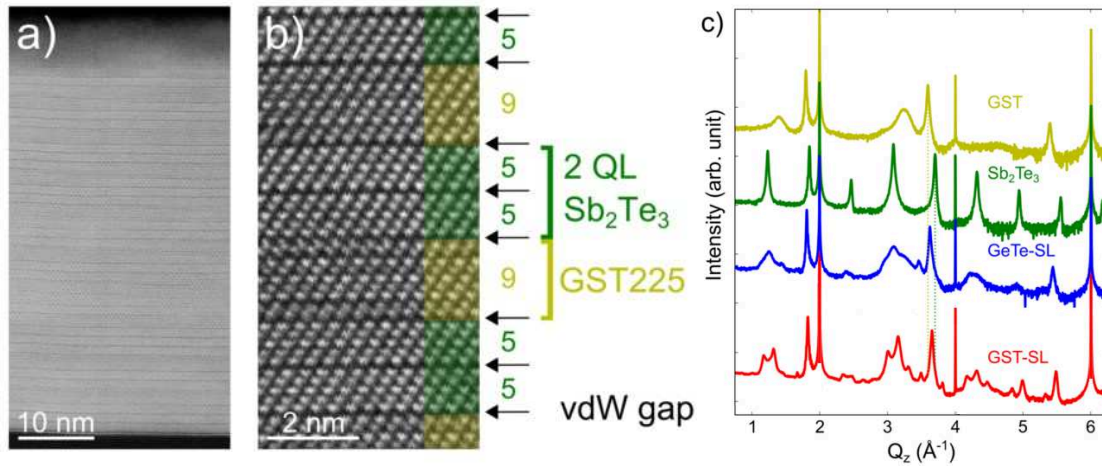


Figure 1.30 : Coupe transversale HAADF-STEM d'un super-réseau Ge₂Sb₂Te₅/Sb₂Te₃ imagé en (a) grand champ et (b) en image haute résolution. (c) Comparaison de courbes de XRD entre un super-réseau Ge₂Sb₂Te₅/Sb₂Te₃ (rouge) et GeTe/Sb₂Te₃ (bleu), avec pour références le Sb₂Te₃ (vert) et le Ge₂Sb₂Te₅ (vert-jaune). Tous les échantillons ont été déposés par MBE. Figures reproduites à partir de^[175].

1.2.4.4.1 Dépôt de super-réseaux Ge₂Sb₂Te₅/Sb₂Te₃

Ce point de la littérature aurait pu figurer dans la partie 1.2.3.5 *Structure des super-réseaux déterminée expérimentalement*, puisqu'il est dans la continuité du phénomène d'inter-diffusion entre les couches de GeTe et de Sb₂Te₃ discuté dans cette partie. Partant du constat que ces deux couches se mélangent inévitablement, Cecchi *et al.*^[175] ont eu l'idée de déposer par MBE directement l'alliage Ge₂Sb₂Te₅ à la place du GeTe afin d'augmenter la qualité du super-réseau en limitant le nombre de fautes d'empilement et en ayant un apport de Ge mieux contrôlé. Les Figure 1.30.a et Figure 1.30.b montrent des clichés HAADF-STEM du super-réseau Ge₂Sb₂Te₅/Sb₂Te₃. Bien que la structure conserve quelques fautes, leur nombre est significativement réduit en comparaison avec la Figure 1.24.a d'un super-réseau GeTe/Sb₂Te₃ déposé par MBE. L'amélioration de la structure est aussi visible en considérant les courbes de XRD (Figure 1.30.c). Les pics de diffraction du Ge₂Sb₂Te₅/Sb₂Te₃ sont mieux définis, plus étroits et leur position correspond bien à la période souhaitée (voir la comparaison avec un modèle de diffraction dans la référence^[175]). Ces résultats constituent une voie dans l'amélioration de l'ordre local de ces empilements et un argument supplémentaire en faveur de l'inter-diffusion.

1.2.4.4.2 Utilisation de composés binaires Sb_xTe_y ou de Bi₂Te₃ comme matériau 2D

Il s'agit dans ce cas de remplacer le matériau Sb₂Te₃ par un autre matériau capable d'apporter la structuration au super-réseau. Les composés définis Sb_xTe_y présents sur le diagramme de phase de la Figure 1.18.a peuvent être de bons candidats. Au fur et à mesure que le matériau cristallin s'enrichit en Sb, son paramètre de maille *a* augmente, passant de 4,264(1) Å pour le Sb₂Te₃ à 4,307(1) Å pour le Sb₂^[47,121]. Le choix d'un de ces matériaux devrait ainsi pouvoir moduler la contrainte horizontale appliquée sur les blocs adjacents. Zhou *et al.* en 2016^[101] ont en effet montré que l'utilisation du Sb₂Te₁ améliore légèrement les performances de leurs dispositifs iPCM en diminuant la tension de transition

SET de 1,8 V à 1,4 V pour des impulsions de 20 ns. Ils attribuent cette diminution à l'augmentation de la contrainte sur la couche de GeTe car ils ne considèrent pas l'inter-diffusion dans leur modèle.

La tentative d'utiliser d'autres matériaux 2D comme le Bi₂Te₃ a aussi été envisagée, même si le dépôt par pulvérisation semble montrer des difficultés pour obtenir le matériau stœchiométrique^[176]. Le paramètre de maille a élevé de 4,386(5) Å^[177] devrait apporter une contrainte importante. Inversement, des dépôts de matériaux présentant un paramètre de maille plus faible que le GeTe comme le Bi₂Se₃ ($a = 4,143$ Å^[177]) n'ont pas encore été étudiés et pourraient se révéler intéressants. A noter que l'ensemble de ces matériaux Bi₂Te₃ ont la propriété d'être des isolants topologiques^[113,114].

1.2.4.4.3 Substitution du Germanium par le Silicium ou l'étain : super-réseaux SiTe/Sb₂Te₃ et SnTe/Sb₂Te₃

Des super-réseaux Sn_xTe_{100-x}/Sb₂Te₃ ont été déposés par pulvérisation magnétron par Soeya *et al.* en 2013^[178]. Il est montré que ce type d'empilement permet, pour un même dispositif, de réduire les courants de commutation entre 50 et 2250 fois en comparaison du matériau Ge₂Sb₂Te₅. Cette réduction importante du courant est obtenue en faisant varier la concentration en Sn dans le Sn_xTe_{100-x} de $x=10\%$ (courant 2250 fois plus faible) à $x=35\%$ (courant 50 fois plus faible). Cependant, une teneur faible en Sn rapproche la structure vers la composition Sb₂Te₃, matériau connu pour sa vitesse de transition et sa faible consommation mais possédant une rétention médiocre^[179]. La diminution du courant pourrait tout simplement être liée à la composition et non à un effet d'iPCM. D'autant plus que les caractérisations montrent des difficultés pour déposer le matériau avec la présence de grains désorientés et d'une phase de Te. Le récent intérêt de déposer ce type de super-réseau par MBE^[180] pourrait donner lieu à une étude de ce type de super-réseau plus approfondie et à des performances plus détaillées.

1.2.4.4.4 Les multicouches de matériaux à changement de phase déposées amorphe à température ambiante

Il a déjà été fait mention dans ce manuscrit des couches amorphes de GeTe/Sb₂Te₃ de plusieurs nanomètres déposées à température ambiante à partir de 2006 par Chong *et al.*^[93]. Les auteurs ont imputé les modifications de comportement, comme la diminution du courant de programmation (*Figure 1.31.a*) ou la vitesse de programmation, à la réduction de la conduction thermique, au changement de l'énergie d'activation et de la température de cristallisation^[94,95]. D'autres compositions des multicouches amorphes ont aussi été étudiées. Les matériaux GaSb/Sb₂Te₃^[181], GeTe/Sb₇Te₉^[182] et GeTe/Sb^[183,184] (*Figure 1.31.b* et *Figure 1.31.c*) ont ainsi été obtenus et montrent des propriétés de changement de phase améliorées en comparaison des alliages. A noter même l'idée de déposer un matériau à changement de phase en multicouches avec un isolant, comme le Sb₇Te₃ dopé-N avec ZnS-SiO₂^[182].

Les mémoires obtenues à partir de ces matériaux ne peuvent pas être considérées comme des iPCM car il y a amorphisation et cristallisation de la couche. Cependant, la question est aujourd'hui de savoir si la diminution de l'épaisseur d'une des couches de la multicouche en dessous du nanomètre, comme pour le couple GeTe/Sb₂Te₃, peut créer une iPCM.

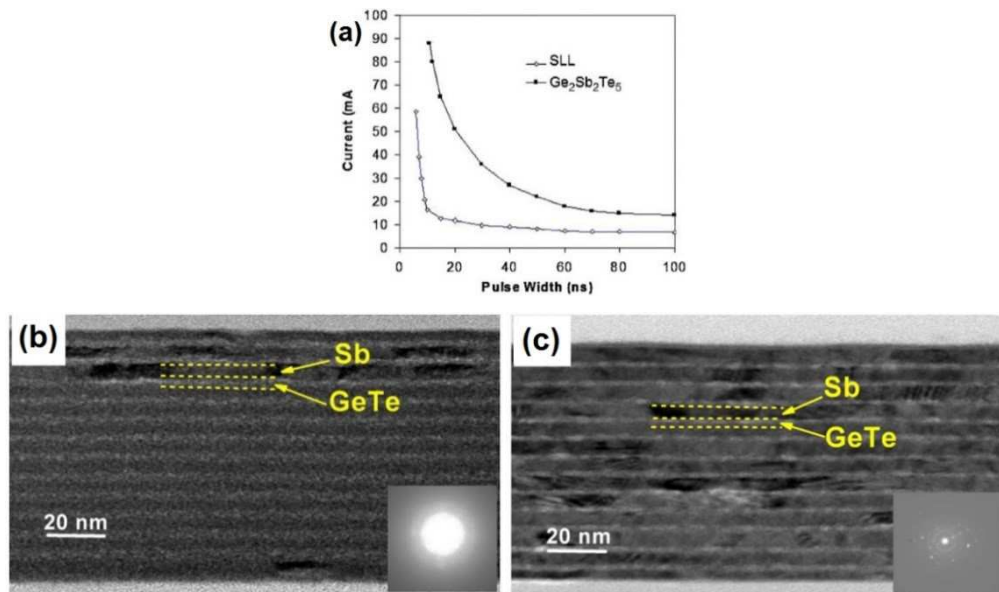


Figure 1.31 : (a) Courant de programmation RESET en fonction de la durée de l'impulsion pour une multicouche GeTe/Sb₂Te₃^[93]. Images TEM en coupe transversale d'une multicouche GeTe/Sb (b) après dépôt et (c) après 10 min de recuit à 250 °C ^[183].

1.2.5 iPCM, au-delà d'une mémoire résistive classique

1.2.5.1 Effets de magnétorésistance et de magnéto-optique

Une particularité surprenante des iPCM est leur sensibilité aux champs magnétiques, bien que les atomes de Ge, Sb et Te ne possèdent pas de moment magnétique. L'application d'un champ magnétique vertical sur le dispositif provoque en effet une augmentation de la tension de SET^[185]. La Figure 1.32.b montre que le changement brusque de la pente de la courbe I-V, correspondant au passage dans l'état de basse résistance, s'effectue à 2 V au lieu de 0,85 V lorsque le dispositif iPCM est soumis à un champ magnétique de 0,1 T. Un dispositif incorporant l'alliage Ge₁Sb₄Te₇ (vraisemblablement polycristallin) n'est en revanche pas sensible au champ magnétique (Figure 1.32.a).

De plus, il a été montré que lorsque le super-réseau dans son état de haute résistance électrique est chauffé jusqu'à 200 °C, sa résistance diminue de façon réversible. Selon les articles, cette diminution peut être de 25 %^[153] ou d'un facteur 1000^[186]. Conjointement à ce changement de résistance, un effet magnéto-optique de Kerr apparaît à partir de 90 °C^[187]. Cet effet magnéto-optique correspond à la modification de la polarisation d'une onde électromagnétique lorsque celle-ci entre en contact avec un matériau plongé dans un champ magnétique intense, il est dit effet Faraday lorsque l'onde est transmise ou effet Kerr lorsqu'elle est réfléchie. Ces effets sont généralement observables pour des matériaux ferromagnétiques. La présence de l'effet Kerr pour les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ entre 90 et 200 °C suggère donc une levée de dégénérescence des états de spin.

Enfin, un effet de mémoire lié au champ magnétique peut être mesuré dans les iPCM^[108,188]. La Figure 1.32.c montre la transition pour un dispositif iPCM sous champ magnétique ou non. Lors d'une commutation en présence du champ magnétique, la tension de seuil est plus élevée que sans, comme mentionné précédemment. Cependant après coupure du champ magnétique le cycle suivant est perturbé et possède une tension de seuil intermédiaire ; un second cycle après coupure du champ permet de retrouver la caractéristique électrique obtenue avant l'application du champ magnétique^[108]. A noter tout de même la forme particulière des courbes R-V pour cet article. Cet effet de mémoire peut aussi se retrouver avec un balayage du champ magnétique pour des super-réseaux

recuits à 200 °C pendant plusieurs heures sous champs électrique et magnétique. A la suite de ce traitement, la résistance des super-réseaux est mesurée sous un champ magnétique variant de -0,5 à 0,5 T et une chute brusque de résistance de quelques kΩ est visualisée^[188]. L'effet n'est présent qu'avec une épaisseur du GeTe correspondant à (GeTe)₂.

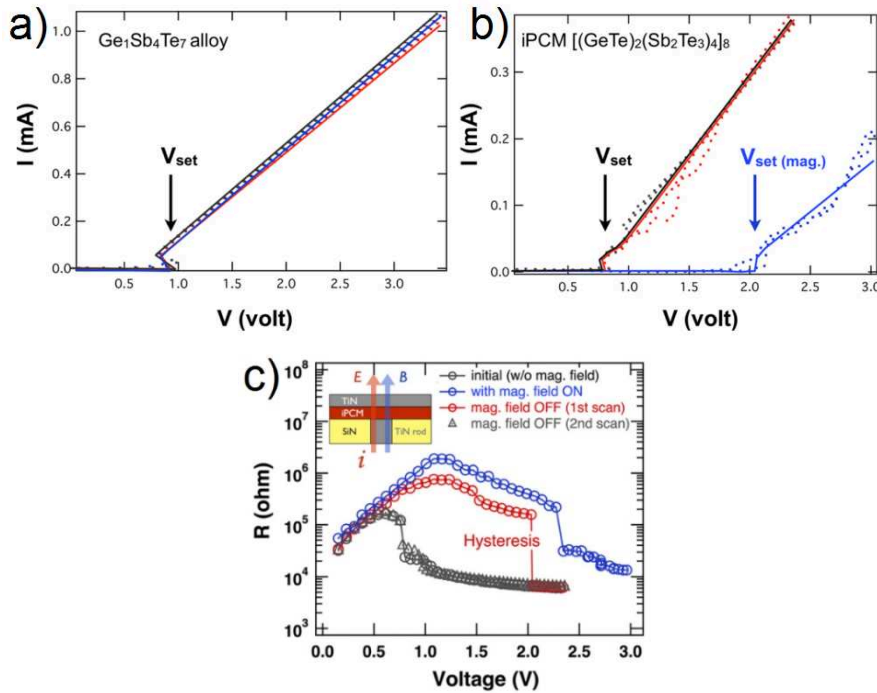


Figure 1.32 : Caractéristiques courant-tension d'un dispositif pour (a) un alliage Ge₁Sb₄Te₇ et (b) une iPCM. Le dispositif commute dans l'état de basse résistance lorsque la tension de seuil V_{set} est atteinte. Le dispositif iPCM montre un décalage de la tension de seuil sous l'application d'un champ magnétique de 0,1 T. En comparaison, l'alliage Ge₁Sb₄Te₇ ne montre aucun changement. (c) Hystérèse de magnétorésistance d'un dispositif iPCM [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₈ (insert) à température ambiante soumis à un champ magnétique de 0,12T. Le dispositif est premièrement mesuré sans champ magnétique (ronds noirs), puis le champ magnétique est appliqué (ronds bleus). La première courbe R-V après coupure du champ (ronds rouges) montre des résistances et une tension de seuil intermédiaires, la seconde (triangles gris) montre un retour à une réponse sans champ magnétique. Figures reproduites à partir de^[108,185].

La théorie utilisée par les auteurs pour expliquer ces propriétés de magnétorésistance est liée aux isolants topologiques (voir *Annexe A*). Il est proposé^[97,108,153,188] que le champ électrique présent lors des mesures brise la symétrie de parité et provoque la destruction du cône de Dirac avec l'ouverture d'un gap. Quant au champ magnétique, il brise la symétrie d'invariance par renversement du temps et provoque une levée de dégénérescence des états de spin. Un effet Zeeman exalté par les propriétés de l'isolant topologique pourrait lui aussi contribuer à ces phénomènes. Toutefois, bien que les effets d'un champ magnétique sur les isolants topologiques soient connus^[189], l'utilisation de toutes ces théories dans le cas des iPCM nécessite des clarifications puisque la structure réelle des super-réseaux n'est pas encore considérée dans ces modèles.

1.2.5.2 Réalisation de portes logiques

Il est maintenant bien établi que l'utilisation des matériaux à changement de phase n'est pas limitée au simple stockage de données, comme nous le montre la réalisation de réseaux de neurones^[190]. La propriété de magnétorésistance des iPCM décrite précédemment, en particulier le fait que l'application d'un champ magnétique sur le dispositif nécessite une tension plus élevée pour le faire commuter, permet la conception de nouveaux circuits de calculs. En effet, un peu à la manière d'un transistor, la variable de sortie qui est ici la résistance est dépendante de deux variables d'entrée qui sont la tension

et le champ magnétique. Lu *et al.*^[191] ont ainsi montré la possibilité de réaliser des fonctions logiques (AND, NAND, XNOR, XOR, OR, NOR et NOT) avec des iPCM. Cette avancée entrevoit la conception de circuits capables de réaliser à la fois du stockage d'information et du calcul.

1.2.5.3 Vers des dispositifs de détection des ondes THz

Une dernière propriété, qui montre la versatilité d'utilisation des super-réseaux chalcogénures, est la détection d'onde térahertz (THz) par Makino *et al.* en 2016^[192]. En utilisant un dispositif présenté sur la *Figure 1.33.a*, le passage d'ondes THz provoque le changement brusque dans la réponse électrique du dispositif. Cette réponse est tracée sur la *Figure 1.33.b* et montre l'augmentation du courant qui circule dans le dispositif à l'instant qui succède à l'impulsion d'onde THz. La variation de 62 nA reste tout de même faible car correspondant à environ 0,01 % du courant total. L'agrandissement de la réponse à l'impulsion révèle un temps de détection de 0,6 μ s et une décroissance qui s'ajuste avec deux composantes temporelles. Deux mécanismes de dissipation semblent ainsi avoir lieu dans le super-réseau. Une fois encore, la théorie des isolants topologiques (voir *Annexe A*) est utilisée par les auteurs pour expliquer le phénomène d'absorption. Il a en effet été démontré qu'une transition électronique est envisageable au sein d'un cône de Dirac avec l'absorption d'un photon de basse énergie^[193], la *Figure 1.33.c* illustre le phénomène. Cependant, aucune preuve expérimentale ou théorique ne démontre à ce jour le mécanisme responsable de la sensibilité des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ aux ondes THz.

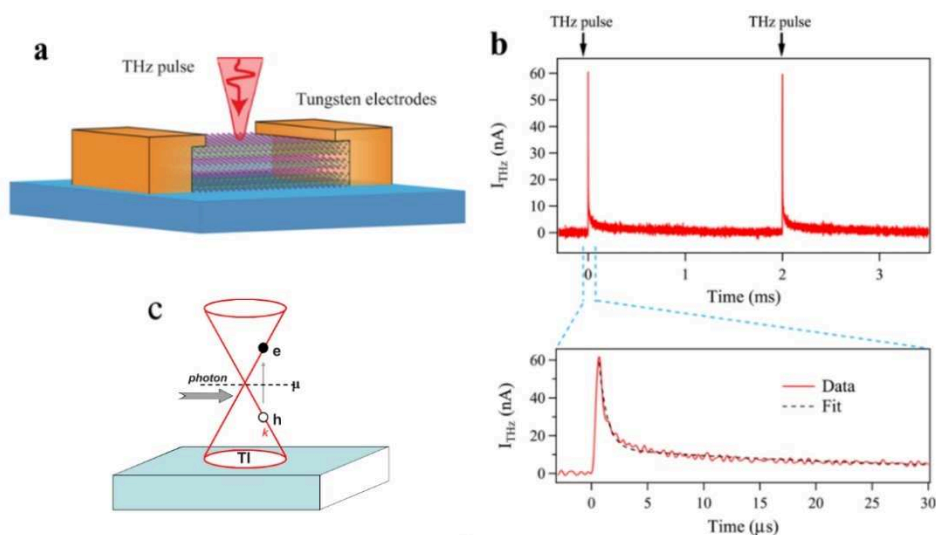


Figure 1.33 : **(a)** Illustration du dispositif de détection des ondes THz. **(b)** Résolution temporelle de l'évolution du courant pour une cellule contenant le super-réseau $[(GeTe)_2(Sb_2Te_3)_1]_{20}$. Une tension continue de 8 V est appliquée à la cellule qui est soumise à des impulsions d'ondes THz d'une puissance de 820 μ W avec une fréquence de 500 Hz. En dessous : Agrandissement de la courbe pour une impulsion, la décroissance de l'intensité obéit à une combinaison linéaire de deux exponentielles décroissantes^[192]. **(c)** Schéma de l'absorption optique des états de surface avec la génération d'une paire d'électron-trou pour un isolant topologique 3D. Figures reproduites à partir de^[193].

Conclusion et objectifs de la thèse

La mémoire dans les systèmes informatiques modernes est un facteur clef influençant grandement leurs performances. La mémoire PCM s'est imposée comme l'unique mémoire émergente capable de combler l'écart de capacités entre les DRAM et les NAND-Flash. Sa récente commercialisation atteste de ses performances et de sa capacité à être utilisée dans le milieu industriel. Cependant, les PCM souffrent de plusieurs limitations comme une consommation électrique importante. Il est donc nécessaire d'améliorer leurs performances afin qu'elles puissent être intégrées dans des dispositifs de très hautes densités et pour de nombreuses applications. Des récentes recherches ont montré que l'utilisation de super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ dans des mémoires dites iPCM permet la diminution des courants de commutation avec des vitesses de transition plus importantes. Néanmoins, de nombreux points restent à clarifier, notamment concernant les caractéristiques électriques et les mécanismes de transition actuellement proposés qui ne sont pas en adéquation avec les résultats expérimentaux. Il est ainsi fondamental d'effectuer le dépôt de super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃, puis de les caractériser afin de déterminer leur structure et leurs propriétés.

Dans un premier temps, il est primordial de s'assurer que le dépôt de couches nanométriques de Sb₂Te₃ et de GeTe est bien maîtrisé. La couche de Sb₂Te₃ est particulièrement importante car elle sert de sous-couche d'orientation permettant l'épitaxie des super-réseaux. Contrairement à la littérature qui accorde peu d'importance à ce point, le chapitre 3 de ce manuscrit développe la nécessité d'optimiser les paramètres de dépôt pour obtenir un Sb₂Te₃ stœchiométrique doté d'une bonne structure. Un procédé de co-pulvérisation de cible de Sb₂Te₃ et de Te est ainsi testé. Différents substrats (Si amorphisé par pulvérisation d'ion Ar⁺ ou avec oxyde natif, électrodes en TiN et en WSi) sont utilisés pour l'épitaxie du matériau afin de constater si ce nouveau procédé de co-pulvérisation permet de déposer sur d'autres matériaux. Saito *et al.*^[167] ont en effet avancé que l'épitaxie du matériau Sb₂Te₃ par pulvérisation ne peut se produire que sur les substrats de Si, P, Ge, Re, W et Pb.

Dans un second temps, le dépôt de super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ est réalisé par pulvérisation alternée de couches de GeTe et de Sb₂Te₃ (chapitre 4). Les épaisseurs des couches sont choisies de telle sorte que l'on obtienne les super-réseaux (GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m (avec $m = 1, 2, 4$ et 8) correspondant au matériau visé par Tominaga *et al.*^[97]. Le procédé de dépôt est ainsi optimisé par l'emploi de la co-pulvérisation qui permet d'obtenir les super-réseaux stœchiométriques avec la périodicité souhaitée et avec une orientation des plans cristallins parallèle à la surface du substrat.

Une fois cette étape franchie, l'objectif dans un troisième temps est d'étudier l'ordre atomique local des super-réseaux optimisés grâce à l'imagerie HAADF-STEM, ce qui est l'objet du chapitre 5. En effet, au début de cette thèse les structures proposées par Tominaga *et al.*^[97] expliquant la transition de résistance dans les iPCM n'avaient pas été validées expérimentalement. Elles ont été remises en cause à partir de 2015 par Momand *et al.*^[150] qui ont observé sur des images HAADF-STEM la formation locale de blocs Ge_xSb_yTe_z rhomboédriques pour des super-réseaux réalisés par MBE. Il y a donc un débat sur la structure des super-réseaux et le but du travail présenté dans ce chapitre est de déterminer la structure des super-réseaux déposés par pulvérisation. De nouveaux éléments seront de plus apportés en obtenant des mesures quantitatives de l'occupation des plans atomiques en Ge/Sb grâce à la simulation d'images HAADF-STEM provenant de différentes structures théoriques. L'ordre à longue distance des super-réseaux est aussi explicité dans cette thèse avec la création d'un modèle de structure permettant la simulation des courbes de diffraction, cet élément n'ayant pas été décrit à ce jour dans la bibliographie.

Enfin, dans un dernier temps, les super-réseaux sont intégrés dans des dispositifs de tests électriques (chapitre 6) afin de valider les faibles courants de programmation des iPCM montrés depuis 2011^[88].

Chapitre 1. Contexte, intérêts et principe des iPCM

Des super-réseaux avec des épaisseurs de Sb_2Te_3 et des qualités cristallines différentes sont considérés dans le but de déceler des tendances et des informations supplémentaires sur les performances des iPCM.

2

Méthode d'élaboration et de caractérisation de films minces de super-réseaux chalcogénures

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description du procédé de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron utilisé dans la réalisation des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃. Le principe de cette technique ainsi que les principales caractéristiques du bâti de dépôt CLN200 utilisé sont exposés. Ensuite, une description des techniques de caractérisation employées est présentée avec les techniques d'analyses par rayons X, de microscopies électroniques et de caractérisations optiques. Ces caractérisations permettent de fournir des informations sur la composition, la structure cristalline et l'ordre atomique local des couches minces épitaxiées.

« Méprise bien la raison et la science, suprême force de l'humanité. Laisse-toi désarmer par les illusions et les prestiges de l'esprit malin, et tu es à moi sans restriction », Johann Wolfgang von Goethe

2.1 Méthode d'élaboration par pulvérisation cathodique

Le procédé de dépôt par pulvérisation cathodique appartient au groupe des techniques PVD (pour *Physical Vapor Deposition*). Les atomes à déposer sont émis à partir d'une cible par des collisions à haute énergie d'ions inertes. Ces atomes peuvent se condenser sur le substrat et ainsi induire la croissance d'une couche mince. La composition du dépôt est facilement modifiable en changeant simplement de cibles. Ceci rend cette technique très versatile et en fait une des techniques les plus utilisées dans l'industrie. Elle est employée aussi bien pour déposer des revêtements sur de larges surfaces (plusieurs mètres carrés) que pour fabriquer des puces dans le domaine de la microélectronique.

2.1.1 Principe de la pulvérisation cathodique

Le moyen le plus simple d'établir un procédé de pulvérisation est d'utiliser une décharge à courant continu (DC pour *Direct Current*). Dans ce cas, la cible conductrice (la cathode) et le substrat (anode) forment deux électrodes planes, comme sur la *Figure 2.1*. Afin d'apporter des ions qui puissent être accélérés sur la cible, le processus se déroule dans une atmosphère gazeuse à basse pression contenant un gaz inerte et facilement ionisable, typiquement de l'argon.

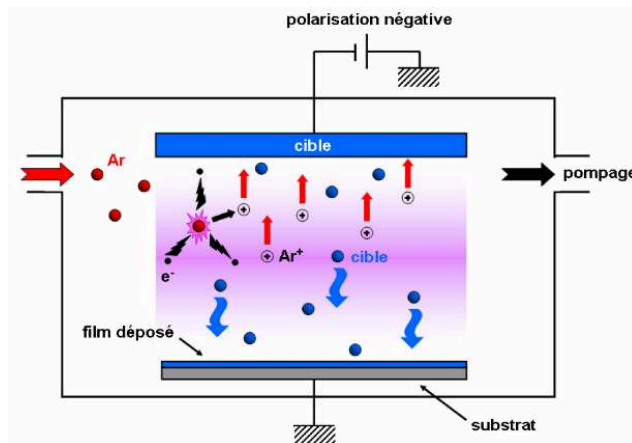


Figure 2.1 : Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique fonctionnant en courant continu (DC) et utilisant de l'argon^[194].

Initialement, quelques atomes dans le gaz sont ionisés par collisions ou par des radiations cosmiques. Ce nombre est alors augmenté par un processus d'amplification électronique (collisions inélastiques entre des électrons accélérés par le champ et les atomes). Puis ces ions sont accélérés par un champ électrique (quelques kV) en direction de la cible où ils pulvérisent ses atomes et génèrent des électrons secondaires. Les électrons ajoutés par émission secondaire vont fortement enrichir la décharge gazeuse en électrons la rendant alors autonome. Le critère d'auto-entretien de la décharge est donné par la loi de Paschen^[195] :

$$V = \frac{B \cdot p \cdot d}{\ln(A \cdot p \cdot d) - \ln(\ln[1 + \gamma_e^{-1}])} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Avec V le potentiel disruptif, p la pression, d la distance entre l'anode et la cathode, A et B des constantes du gaz considéré et γ_e le coefficient de génération des électrons secondaires de la cible.

2.1.1.1 Interaction des ions avec la surface de la cible

La *Figure 2.2* montre les différentes interactions que peuvent avoir les ions avec la surface de la cible pendant le processus de pulvérisation. La plupart des interactions ne participent pas au processus de

2.1 Méthode d'élaboration par pulvérisation cathodique

dépôt. Les ions Ar^+ peuvent être premièrement réfléchis par la surface ou implantés dans le matériau. Ce bombardement d'ions de haute énergie peut aussi causer des défauts dans le matériau de la cible. Un atome de la cible peut être éjecté de la cible de façon élastique, ce qui est un processus peu probable, ou inélastique par un mécanisme de collisions en cascade. Dans ce dernier cas, l'énergie des ions Ar^+ est transférée au matériau et rétrodiffusée jusqu'à la surface de la cible. Si cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison d'un atome, celui-ci est éjecté. Dans ce type de processus en cascade, la plus grande partie de l'énergie initiale est convertie en chaleur, ce qui nécessite un refroidissement important de la cible. De plus, des électrons secondaires sont générés lors des collisions. Ils participent au processus d'ionisation et peuvent l'amplifier dans le cas de la pulvérisation cathodique magnétron avec l'aide d'un champ magnétique.

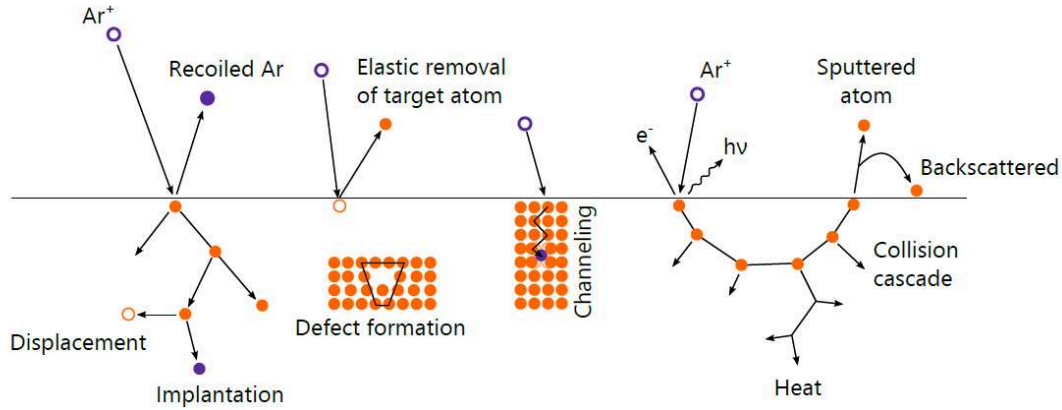


Figure 2.2 : Schéma de l'interaction des ions Ar^+ avec la surface. Figure reproduite à partir de^[111].

2.1.1.2 Rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation S est défini par le nombre d'atomes pulvérisés à la suite d'une collision par les ions Ar^+ . Il traduit l'efficacité du processus de pulvérisation cathodique.

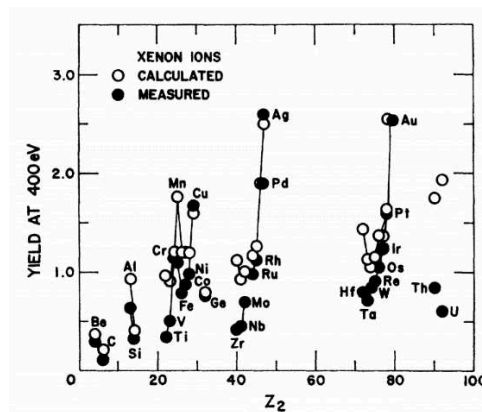


Figure 2.3 : Nombre d'atomes éjectés à partir d'une cible pure mono-élément soumise à un bombardement d'ions xénon accélérés à 400 eV. Reproduction à partir de^[196].

Il existe une théorie qui permet de prédire les valeurs de S en supposant que le processus de collisions en cascade est l'unique mécanisme participant à la pulvérisation^[196] :

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_I M_T}{(M_I + M_T)^2} \frac{E_I}{E_B}, \quad (E_I < 1 \text{ keV}) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Avec M_I et M_T les masses de l'ion incident et de l'atome constituant la cible, E_I et E_B l'énergie des ions incidents et l'énergie de liaison des atomes de la cible en surface et α une mesure de l'efficacité du transfert de l'impulsion par collision. On peut remarquer que $S \propto E_I$ et qu'il peut être contrôlé par la tension V appliquée. La *Figure 2.3* montre les rendements de pulvérisation de différents éléments soumis à un gaz de xénon accéléré à 400 eV. Il présente une forte dépendance vis-à-vis des rapports de masses, ainsi que des énergies de liaisons.

2.1.1.3 Energie des atomes pulvérisés

Une différence majeure de la pulvérisation cathodique avec les autres techniques de PVD est la haute énergie cinétique des atomes pulvérisés. Ceci devient flagrant en comparant la pulvérisation cathodique avec la technique d'évaporation. Dans un procédé d'évaporation l'énergie des atomes est de l'ordre de grandeur de leur énergie thermique ($E \sim k_B T$), énergie qui varie en fonction de la température de fusion de l'élément considéré. Par exemple, dans le cas du Ge (température de fusion de 1210,4 K), l'énergie correspondante est d'environ 0,1 eV. L'énergie des ions dans un procédé de pulvérisation est proportionnelle à la tension appliquée ($E_I \propto V$) qui est de l'ordre de grandeur de quelques centaines à quelques milliers de volt, ceci aboutit à une énergie des ions de l'ordre du keV. Bien que la majeure partie de cette énergie soit convertie en chaleur dans le mécanisme de collisions en cascade, l'énergie moyenne des atomes éjectés est de plusieurs eV. Une valeur bien plus importante que pour l'équivalence thermique. Par exemple, la pulvérisation d'une cible de Ge par des ions Kr^+ accélérés à 1,2 keV induit une énergie moyenne des atomes de Ge éjectés à environ 15 eV^[197].

2.1.1.4 Libre parcours moyen des atomes pulvérisés

Le libre parcours moyen λ des atomes pulvérisés peut être estimé en considérant le gaz inerte comme un gaz parfait. Avec cette hypothèse, λ peut être exprimé en fonction de la quantité de particules du gaz par unité de volume n et de la section efficace de collision σ comme suit :

$$\lambda \approx \frac{1}{n\sigma} \quad \text{où} \quad \sigma = \pi(r_{gaz} + r_T)^2 \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Avec r_{gaz} le rayon des atomes du gaz inerte et r_T le rayon des atomes pulvérisés. De plus, en considérant la loi des gaz parfaits $p = nk_B T$, on peut modifier l'équation (Eq. 2.3) sous la forme :

$$\lambda \propto p^{-1} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Ceci souligne que λ dépend principalement de la pression de la chambre de dépôt. Par exemple, en considérant la décharge d'un gaz d'Ar ($r_{Ar} = 1,06 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{[198]}$) avec une pression $p = 1 \text{ mbar}$ pour une décharge auto-entretenu (respectant la loi de Paschen (Eq. 2.1)) à $T = 300 \text{ K}$ ($n = 2,42 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et une cible de Ge (avec $r_{Ge} = 1,20 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{[198]}$), le libre parcours moyen est égal à $\lambda = 25,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Les atomes pulvérisés subissent donc de nombreuses collisions avant d'atteindre le substrat. On perd ainsi la particularité d'avoir des particules plus énergétiques qu'en évaporation puisqu'après chaque collision élastique, si la particule cible du plasma et l'atome pulvérisé ont une masse du même ordre de grandeur, alors l'atome perd la moitié de son énergie. Il peut ainsi arriver sans énergie sur le substrat si son libre parcours moyen est bien plus petit que la distance cible-substrat. A noter que l'utilisation d'un champ magnétique dans le cas de la pulvérisation cathodique magnétron augmente significativement le libre parcours moyen en permettant de diminuer la pression de la décharge.

2.1.1.5 Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt $\dot{R} = \frac{dz}{dt}$ (avec z l'épaisseur de la couche déposée) est généralement exprimée en nm/s et est proportionnelle au nombre d'atomes atteignant la surface du substrat. Deux étapes définissent le flux final d'atomes arrivant sur le substrat : la génération initiale d'atomes pulvérisés au

niveau de la cible et la pénétration des atomes à travers le gaz neutre. La première étape est influencée par le taux S de pulvérisation, défini précédemment, qui dépend de l'énergie des ions incidents (donc de la tension V), de la nature de la cible, et du taux d'ionisation dans le plasma (donc du courant I). La seconde étape dépend du nombre de particules présentes entre la cible et le substrat, elle est donc impactée par le libre parcours moyen (influencé par la pression p) et la distance cible-substrat d . Au final, la vitesse de dépôt, à une température, une cible et un gaz donné est donc proportionnelle à :

$$\dot{R} \propto \frac{P}{pd} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Avec $P = V \cdot I$ la puissance appliquée sur la cible. A noter qu'il n'y a pas de contrôle indépendant du courant et de la tension dans une décharge à courant continu^[199] :

$$I \propto (p - p_0)(V - V_0)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Avec p_0 et V_0 la pression et la tension minimum qui permettent d'entretenir le plasma.

2.1.2 Améliorations du procédé de pulvérisation cathodique

La technique de pulvérisation cathodique utilisant une décharge à courant continu (DC) présente cependant plusieurs problèmes. Elle ne peut se produire qu'à des pressions élevées (quelques mbar), ce qui réduit le flux d'atomes au niveau du substrat et donc les vitesses de dépôt. Les électrodes doivent être métalliques pour permettre l'émission d'électrons secondaires, ce qui cause l'impossibilité de pulvériser des cibles isolantes. La tension minimale de fonctionnement est élevée (supérieure à 200 V). Et enfin, il n'y a pas de contrôle indépendant de l'énergie des ions et de la densité des électrons (équivalent à la densité des ions dans le plasma Argon). Ces limites ont nécessité l'ajout de dispositifs comme l'application d'un champ magnétique ou d'un champ électrique alternatif afin d'améliorer la technique de dépôt.

2.1.2.1 La pulvérisation cathodique magnétron

Pour remédier aux inconvénients de la décharge à courant continu évoqués précédemment, la cible peut être équipée d'un dispositif magnétron qui va venir exploiter la génération des électrons secondaires pour ioniser le gaz neutre de façon plus efficace. Il est constitué sur l'équipement utilisé dans cette thèse de deux aimants concentriques de polarités inversées (voir les *Figure 2.4.a* et *Figure 2.4.b*). Dans une décharge à courant continu, le processus d'ionisation par les ions secondaires est peu efficace car ceux-ci sont éloignés de la cible. Avec l'ajout d'un champ magnétique, ces électrons effectuent des trajectoires cycloïdes en obéissant à la loi de Lorentz et sont ainsi piégés à proximité de la cible. Ceci augmente les probabilités d'une collision des électrons avec le gaz inerte dans le cadre d'une interaction ionisante. Un plasma plus dense est alors généré au niveau de l'entrefer des aimants, ce qui permet une diminution sensible de la pression de travail (aux alentours de 10^{-3} mbar) et une augmentation de la vitesse de dépôt avec une densification du matériau déposé. L'abaissement de la pression provoque en effet l'augmentation du libre parcours moyen et la diminution des collisions lors du parcours cible-substrat par les atomes éjectés. L'abrasion de la cible n'est cependant plus homogène avec ce dispositif, à cause de la pulvérisation plus importante au niveau de l'entrefer des aimants. Il en résulte la formation de sillons de gravure sur la cible, comme visualisé sur la *Figure 2.4.b*.

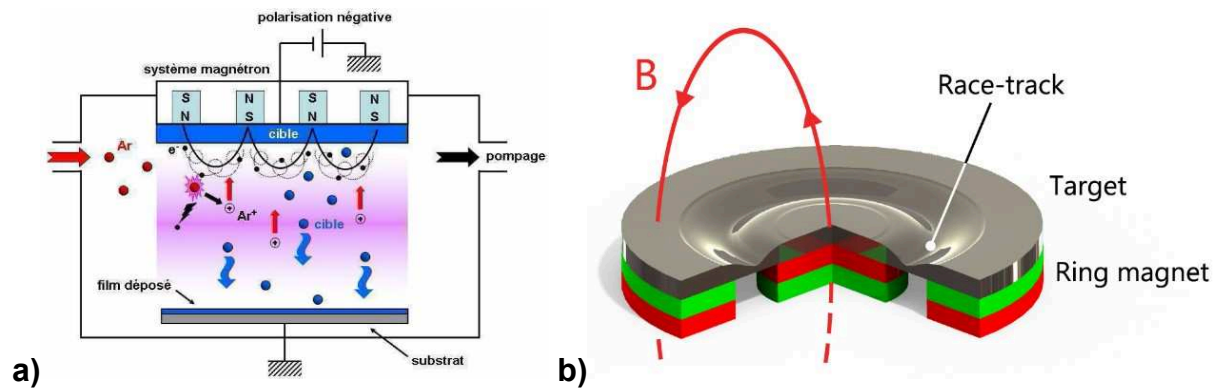


Figure 2.4 : (a) Schéma de principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique magnétron. (b) Alignement des magnétrons sur une cible. Figures reproduites à partir de^[111,194].

2.1.2.2 Générateurs à décharges capacitives RF et à courant continu pulsé (pDC)

Il est de plus possible de modifier la dépendance temporelle de la tension électrique appliquée sur la cible. Des champs alternatifs radiofréquences (RF) ou à courant continu pulsé (ou pDC pour *pulsed Direct Current*) montrent un grand intérêt lorsqu'il s'agit de faire des dépôts à partir de cibles isolantes. Celles-ci n'étant pas utilisables dans un procédé de pulvérisation à courant continu à cause de phénomènes d'accumulations de charges et de production d'arcs électriques. L'utilisation de ces générateurs est de plus indispensable pour des procédés de pulvérisation réactive, mais ceux-ci ne sont pas utilisés dans cette thèse.

Dans une décharge capacitive RF, un générateur RF (à 13,56 MHz) est couplé à la cible par une boîte d'accord qui adapte l'impédance du générateur afin de minimiser la puissance réfléchi. La cible s'auto-polarise à un potentiel continu, ce qui égalise les flux de charges positives et négatives sur une période afin d'annuler le courant moyen sur l'électrode. Dans une décharge pDC, une tension négative importante est appliquée à la cible et provoque sa pulvérisation pendant un temps court dit « on ». A la fin de cette partie du cycle, la tension est annulée ou inversée à des valeurs positives (temps « off »), ce qui permet d'éliminer les charges accumulées à la surface de la cible comme visualisé sur la Figure 2.5. La fréquence d'un cycle de pDC est de l'ordre de la centaine de kHz.

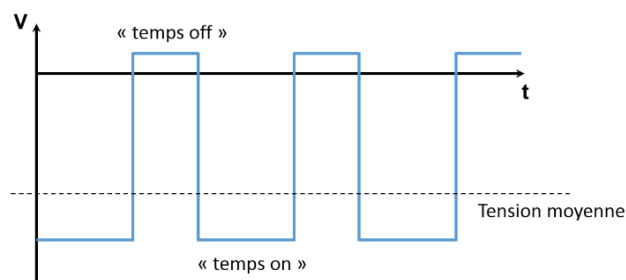


Figure 2.5 : Visualisation de la forme de la tension appliquée sur la cible dans une décharge pDC. La tension pendant le « temps off » peut être nulle ou positive en fonction du générateur.

2.1.3 Le réacteur de dépôt CLN200

L'équipement Oerlikon CLN200 utilisé pour effectuer les dépôts de cette étude se compose de plusieurs modules représentés sur la Figure 2.6.a. Le robot présent dans la chambre de transfert permet le déplacement sous vide des wafers de silicium de 200 mm de diamètre entre les différents modules.



Figure 2.6 : **(a)** Représentation schématique de l'équipement CLN200. **(b)** Visualisation du module de co-pulvérisation avec en **(c)** une photo des quatre emplacements que peuvent occuper les cibles de pulvérisation.

2.1.3.1 Préparation de la surface

Deux chambres de l'équipement permettent une préparation de la surface des substrats. Une première chambre de recuit sous vide à 350 °C provoque la désorption des composés volatils adsorbés à la surface des substrats (hydrocarbures, vapeur d'eau). Tandis qu'une seconde chambre induit une légère gravure de la surface (de quelques nanomètres) avec l'aide d'un plasma d'argon dans un procédé dit de « *pre-clean* ». Ce procédé permet d'éliminer des couches résiduelles d'oxyde, comme l'oxyde natif des substrats de silicium.

2.1.3.2 La chambre de co-pulvérisation

Cette chambre, visualisée sur les *Figure 2.6.b* et *Figure 2.6.c*, est équipée de quatre emplacements de cibles de 100 mm de diamètre distantes d'environ 100 mm du *wafer*. Trois emplacements possèdent une alimentation en DC ou pDC, alors que la quatrième est alimentée par un générateur RF. Chacun des emplacements est équipé de magnétron. Un cache, ouvert sur deux positions adjacentes, limite la contamination entre les cibles. Le porte substrat (ou « *chuck* ») possède un mouvement de rotation qui permet d'homogénéiser le dépôt. Sa vitesse est de 30 tours par minute, ce qui impose d'avoir des temps de dépôt proportionnels à 2 s. Le *chuck* est de plus chauffant, pouvant atteindre une température consigne maximale de 250 °C. Cette température est mesurée à la base du *chuck*. Un écart de température entre la température réelle à la surface du *wafer* et la température de consigne est donc attendu. De plus, du fait d'une modification du montage du thermocouple survenu au cours de cette thèse, pour une consigne de 250 °C, les derniers dépôts ont vraisemblablement été réalisés à une température plus froide que les premiers. La consigne maximale étant de 250 °C il n'a pas été possible d'augmenter la température du *chuck*. Les dépôts survenus après l'incident portent donc la notation 250 °C* pour les différencier et indiquer que la température est plus basse.

La méthode de co-pulvérisation consiste à pulvériser plusieurs cibles différentes simultanément (deux dans le cas de cette étude). Ceci permet de modifier facilement la composition des films déposés.

2.1.3.3 Module de refroidissement

L'équipement possède un module qui permet de rapidement refroidir un *wafer* et évite une éventuelle désorption des atomes après un dépôt à haute température.

2.1.3.4 Chambres de type « Planar »

Deux chambres de dépôt de type « Planar » possédant un générateur DC ou pDC permettent de déposer des couches minces en complément de la chambre de co-pulvérisation. La première chambre a la capacité de déposer un film SiN_x qui permet de protéger le matériau chalcogénure obtenu en co-pulvérisation en évitant son oxydation ultérieure. Son épaisseur est typiquement de 10 nm. La seconde

chambre effectue le dépôt du matériau TiN qui sert d'électrode dans l'intégration du matériau dans des dispositifs électriques. Ainsi, dans tous les cas, le matériau chalcogénure déposé dans la chambre de co-pulvérisation est protégé de façon quasi in-situ et ne se retrouve pas directement en contact avec l'air.

2.1.4 Conditions de dépôt dans la chambre de co-pulvérisation de la CLN200

Pour cette étude, des cibles de GeTe, Sb₂Te₃ et Te sont utilisées. Les cibles de GeTe et Sb₂Te₃ sont pulvérisées en pDC, tandis que la cible de Te est pulvérisée en RF. Les paramètres de dépôt ont été ajustés afin d'obtenir des vitesses de dépôt minimales dans le but de contrôler finement les épaisseurs déposées. Les détails du procédé de dépôt des couches de Sb₂Te₃ et de GeTe seront données dans le chapitre 3. Une surpression initiale avec un débit de 100 sccm d'argon permet l'allumage du plasma. Le débit d'argon est ensuite fixé à 40 sccm pour une pression de $1,07 \cdot 10^{-3}$ mbar lors de la suite des dépôts. La température du substrat optimale est évaluée à 250 °C pour permettre une croissance par épitaxie de van der Waals, en accord avec les températures de la littérature (voir la partie 1.2.3.1 *Les différentes techniques de dépôt* du premier chapitre). L'importance de la température du substrat sur les dépôts sera analysée dans le chapitre 3. Dans cette étude, sont étudiées la pulvérisation des cibles GeTe seul, Sb₂Te₃ seul et Te seul, ainsi que la co-pulvérisation des cibles GeTe+Te et Sb₂Te₃+Te. Les paramètres de pulvérisation sont renseignés dans le *Tableau 2.1* et ne changent pas, qu'il s'agisse d'une pulvérisation mono-cible ou d'une co-pulvérisation. A noter que les paramètres appliqués sont quasiment identiques pour les cibles de GeTe et de Sb₂Te₃. Seule la puissance appliquée sur la cible de Te utilisée en co-pulvérisation avec la cible de Sb₂Te₃ varie.

Cible	Générateur	Puissance	Tension	Courant	Fréquence	Durée du temps « off »
GeTe	pDC	80 W	190 V	0,42 A	150 kHz	2,6 ms
Sb ₂ Te ₃	pDC	80 W	170 V	0,47 A	150 kHz	2,6 ms
Te	RF	20 à 40 W	/	/	13,56 MHz	/

Tableau 2.1 : Paramètres d'élaboration principaux pour les dépôts effectués par pulvérisation cathodique magnétron (équipement CLN200).

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Les techniques d'analyse par rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques à hautes fréquences constitués de photons dont l'énergie est comprise entre environ 100 eV et 1 MeV. Ces énergies permettent aux rayonnements de traverser la matière et d'interagir avec les nuages électroniques des atomes. Ils sont utilisés dans cette thèse afin d'obtenir des informations sur la composition et sur la structure des matériaux.

2.2.1.1 Spectroscopie de fluorescence X par analyse dispersive en longueur d'onde (WDXRF)

La spectroscopie de fluorescence X est employée pour analyser la composition des films. Les rayons X incidents excitent les atomes en leur faisant subir une ionisation qui se caractérise par l'éjection d'un électron de cœur. L'atome se désexcite par la transition électronique d'un électron d'un niveau

supérieur vers la case quantique vacante. Cette désexcitation s'accompagne par l'émission d'un électron Auger ou par l'émission d'un photon. C'est ce dernier phénomène qui s'appelle la fluorescence X, son processus est schématisé sur la *Figure 2.7.a*. En général, les éléments plus légers que le sodium ($Z=11$) sont difficilement mesurables en fluorescence X à cause du rendement de fluorescence qui devient trop faible et l'émission prédominante d'électrons Auger.

Il existe deux méthodes d'analyse de la fluorescence X par EDXRF (pour *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) ou par WDXRF (pour *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*). La différence majeure est l'introduction dans le second cas d'un cristal analyseur placé avant et/ou après l'échantillon qui permet la sélection d'une seule longueur d'onde. Ainsi, la technique de WDXRF perd en intensité collectée mais permet de résoudre chaque raie d'émission atomique.

Le spectromètre utilisé est un AZX400 fabriqué par RIGAKU avec une source polychromatique de Rh. Un schéma de l'équipement est présenté dans la *Figure 2.7.b*. Les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ ont été analysés en considérant les raies de fluorescence Ge-K_α, Sb-L_{β1} et Te-L_α qui ne présentent pas de recouvrement spectral. La méthode des paramètres fondamentaux^[200] est utilisée pour effectuer les mesures quantitatives en calibrant l'instrument avec des éléments purs de Ge, Sb et Te. Les mesures par WDXRF avec cet instrument permettent de détecter des changements de compositions atomiques relatifs avec une bonne précision de ±0,1 %at. La justesse des mesures, qui correspond à l'incertitude sur la méthode de détermination et sur les erreurs d'étalonnage, est cependant plus difficile à estimer. Pour tous les éléments, toutes les valeurs peuvent être en effet multipliées par un facteur constant.

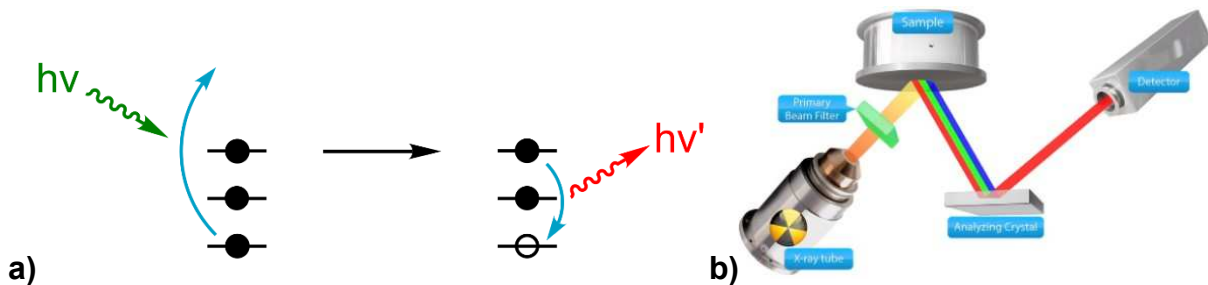


Figure 2.7 : (a) Visualisation du principe de la fluorescence X. (b) Représentation schématique de l'équipement de WDXRF.

2.2.1.2 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (ou XPS pour *X-ray Photoelectron Spectrometry*) est une technique d'analyse de surface, non destructive, qui permet l'identification des éléments chimiques d'un matériau et de leurs environnements de liaisons. Cette technique repose sur l'interaction d'un rayonnement X avec l'échantillon qui entraîne l'émission de photoélectrons issus des niveaux électroniques de cœur (voir la *Figure 2.8.a*). Le photoélectron émis possède une certaine énergie cinétique qui peut être mesurée et permet de remonter à l'énergie de liaison du niveau électronique en appliquant le bilan énergétique suivant :

$$h\nu = E_L + E_C + \Phi_{spectr} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Avec E_L l'énergie de liaison d'un niveau de cœur d'un élément donné (énergie calculée), $h\nu$ l'énergie des photons X incidents (énergie connue), E_C l'énergie cinétique du photoélectron (énergie mesurée) et Φ_{spectr} le travail de sortie entre la surface de l'échantillon et l'analyseur (énergie constante).

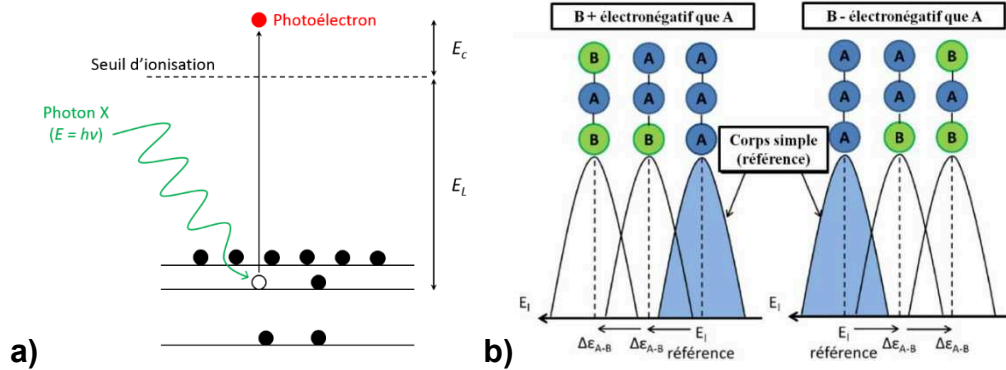


Figure 2.8 : **(a)** Principe de l'émission de photoélectrons par des rayons X. **(b)** Phénomène de déplacement chimique en fonction de l'électronégativité des atomes voisins.

Les énergies de liaisons sont spécifiques à chaque élément et sont sensibles à son environnement chimique, c'est-à-dire aux liaisons que réalise l'élément avec ses voisins. L'existence de voisins différents pour un élément chimique induit un déplacement (au maximum de quelques électron-volts) de ses pics de photoémission sur les spectres XPS. La différence d'électronégativité entre les éléments permet de prédire le déplacement énergétique. La Figure 2.8.b schématise le phénomène qui 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 est d'autant plus important que le nombre de voisins électronégatifs est important.

La profondeur d'analyse en XPS dépend du libre parcours moyen (λ) des photoélectrons dans la couche analysée. Au-delà de 3λ , les photoélectrons sont pratiquement tous écartés. L'ordre de grandeur de la profondeur d'analyse est donc de quelques nanomètres (typiquement entre 3 et 10nm).

L'émission de photoélectrons provoque l'apparition de charges résiduelles sur l'échantillon qui sont difficilement neutralisées dans le cas des isolants. Par conséquence, la surface de l'échantillon se charge positivement. Ces charges ralentissent les photoélectrons et déplacent alors les énergies de liaisons mesurées de tous les pics XPS vers des valeurs plus élevées. Une première solution pour résoudre ce problème consiste à mesurer les raies d'émission d'éléments de référence comme l'or, le silicium monocristallin ou le carbone et d'appliquer un facteur de correction pour les faire correspondre aux valeurs de référence (Au4f_{7/2} à 84 eV, Si2p_{3/2} à 99,4 eV et C1s à 284,7 eV^[201]). Une seconde solution consiste à irradier l'échantillon avec un « flood gun » pendant la mesure. Il s'agit d'appliquer un faisceau d'électrons de faible énergie (inférieure à 10 eV) qui neutralisent les charges positives et ramènent théoriquement les pics XPS à leur position correcte.

L'équipement utilisé dans cette thèse est un spectromètre Theta300 développé par Thermo Scientific. La source de rayons X est une anode en aluminium émettant un faisceau monochromatique d'énergie 1486,6 eV (Al, K α). L'analyseur qui permet une sélection en énergie des photoélectrons est un analyseur concentrique hémisphérique à 180°. Le système est équipé d'un compensateur de charge (Flood gun) et d'un canon ionique (Ion gun) qui permet une abrasion locale de la surface de l'échantillon par des ions Ar⁺ afin de réaliser des analyses en profondeur ou après un nettoyage de la surface.

Des mesures quantitatives de composition sont possibles avec la technique d'XPS dans la mesure où l'aire d'un pic I_i de photoélectrons est définie telle que :

$$I_i = n_i \sigma_i \lambda_i T \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Avec n_i le nombre d'atomes i sondés, T la fonction de transmission en énergie du spectromètre utilisé, λ_i le libre parcours moyen du photoélectron émis par l'élément i et σ_i la section efficace de photo-ionisation du niveau électronique de l'élément i étudié. La section efficace de photo-ionisation est définie comme étant la probabilité pour un atome d'émettre un photoélectron à partir d'une orbitale donnée lorsqu'il est irradié par un photon d'énergie $h\nu$. Elle dépend de la nature de l'atome, de l'orbitale considérée et de l'énergie du photon incident. Un facteur géométrique est aussi pris en compte traduisant la non uniformité de la distribution radiale des photoélectrons émis par une orbitale.

Il existe des paramètres tabulés pour chaque élément et pour chaque raie d'émission, appelés facteur de Scofield^[201], qui permettent d'exprimer la concentration C_A d'un élément A par :

$$C_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_i(I_i/S_i)} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Avec I_i l'aire du pic de l'élément i après traitement et S_i le facteur de Scofield de l'élément i défini par $S_i = \sigma_i \lambda_i$. Cependant, l'utilisation des facteurs de Scofield peut provoquer une erreur dans la justesse des mesures pouvant aller jusqu'à 20 %. Une calibration de l'équipement peut permettre d'améliorer la justesse des mesures, néanmoins cette tâche se révèle être compliquée car la surface des échantillons de référence est susceptible d'être altérée et de ne pas correspondre à ses caractéristiques en volume.

La technique d'XPS sera utilisée dans ces travaux de thèse sur le matériau Sb_2Te_3 déposé en couche mince. Les manipulations vont montrer dans la partie 3.1.2.1 *Contrôle de la stœchiométrie par ajout d'une cible de Te en co-pulvérisation* du chapitre 3 la détermination des énergies de liaison du Sb_2Te_3 et la possible calibration de l'équipement XPS.

2.2.1.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X et spectroscopie EXAFS

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique d'analyse qui permet de sonder l'environnement local d'un élément. Elle consiste à suivre l'évolution de l'absorption d'un échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident. Le phénomène physique à l'origine des variations de ce coefficient est l'absorption d'un photon X, suivi de l'éjection d'un photoélectron de l'atome absorbant. La *Figure 2.9* représente un spectre d'absorption au seuil K du germanium, dans lequel on distingue trois parties : le pré-seuil, le seuil d'absorption, et les oscillations lointaines. A noter que les frontières ne sont pas fondamentalement définies car elles résultent du même phénomène physique. Le pré-seuil et la région du seuil, qui s'étendent jusqu'à environ 50 eV après le saut d'absorption, sont appelées XANES (pour *X-ray Absorption Near Edge Structure*). Les oscillations au-delà de 50 eV sont nommées EXAFS (pour *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) et peuvent s'étendre jusqu'à 1 ou 2 keV au-delà du seuil.

Le balayage en énergie ($E = h\nu$, énergie du photon incident) est effectué au voisinage d'un seuil d'absorption de l'atome dont on souhaite étudier l'environnement (dans la thèse le seuil K du Ge). Lorsque l'énergie des photons est inférieure à celle du seuil étudié (E_0), l'absorption est faible et le coefficient d'absorption présente alors une décroissance monotone. Dans cette région (le pré-seuil), il peut y avoir des transitions électroniques vers des états discrets. Les variations de l'absorption dans cette zone sont donc liées à la structure électronique de l'atome (ou de la molécule). Lorsque l'énergie

Chapitre 2. Méthode d'élaboration et de caractérisation de films minces de super-réseaux chalcogénures

d'ionisation est atteinte, on observe une brutale augmentation du coefficient d'absorption. Un photoélectron correspondant au niveau électronique étudié est alors éjecté. Son énergie cinétique étant égale à $E_c = E - E_0$.

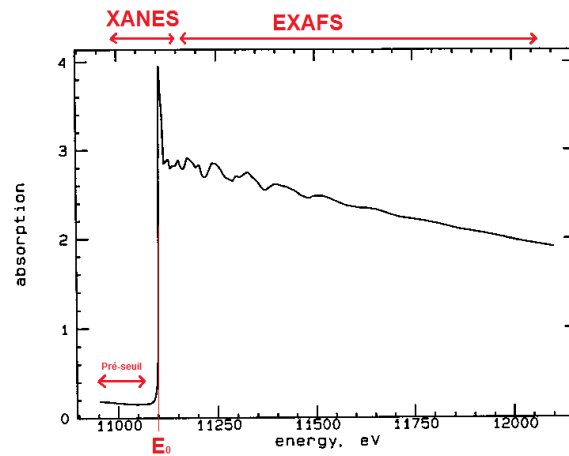


Figure 2.9 : Spectre d'absorption d'un cristal de germanium enregistré au seuil K du Ge. Spectre provenant du Brookhaven National Laboratory (page web).

Le phénomène des oscillations EXAFS s'explique par la dualité onde corpuscule : le photoélectron émis peut être associé à une onde qui se propage dans la matière. Dans le cas d'un atome isolé, un gaz monoatomique, la proximité entre les atomes est trop faible pour qu'il y ait diffusion de l'onde (Figure 2.10.a). Le spectre d'absorption présente alors une décroissance monotone après le seuil. Lorsque l'atome étudié est présent au sein d'une matière condensée, l'onde est diffusée par les atomes environnants. Il y a alors interférence entre l'onde sortante de l'atome central et celle rétrodiffusée par les atomes voisins (Figure 2.10.b). Ces interférences tantôt constructives tantôt destructives forment les oscillations EXAFS. C'est l'étude de ces oscillations qui permet d'accéder à la structure locale de l'échantillon.

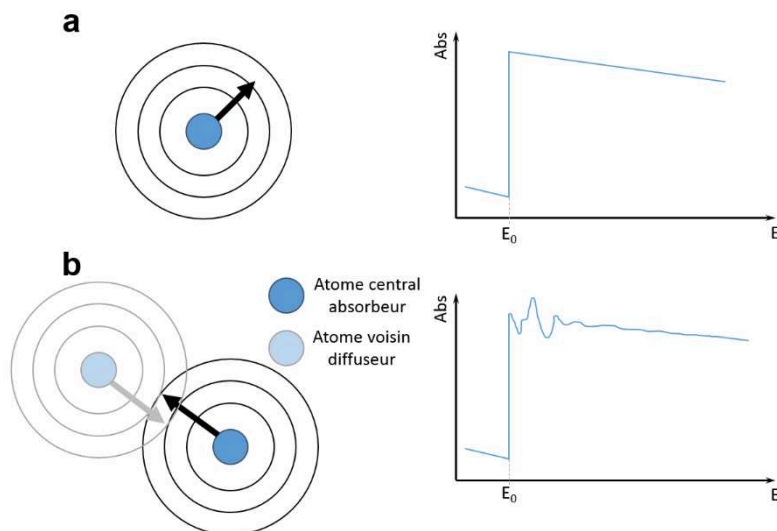


Figure 2.10 : Schéma de la diffusion de l'onde (a) dans le cas d'un atome isolé et (b) par des atomes voisins. Le spectre d'absorption correspondant est visualisé à droite.

La considération des pertes inélastiques et des effets statiques et dynamiques sur tous les chemins de diffusion permet l'expression d'une formule qui décrit les oscillations EXAFS^[2021] :

$$k\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \left[\frac{N_i}{R_i^2} |f_i(\pi, k, R)| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2\left(\frac{R_i}{\lambda(k)}\right)} \sin(2kR_i + 2\delta_1(k) + \psi_i(k)) \right] \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Avec k le vecteur d'onde du photoélectron, S_0 un terme de réduction qui tient compte des effets multiélectroniques, i le nombre de chemin de diffusion, N_i le nombre de voisins situés à la distance R_i de l'atome central, σ_i le facteur de Debye Waller, λ le libre parcours moyen de l'électron éjecté, δ_1 le déphasage dû à l'atome central et ψ_i le déphasage dû à l'atome voisin rétro-diffuseur.

Le traitement des signaux EXAFS mesurés nécessite des simulations à partir de la formule précédente appliquée sur un modèle. La comparaison de ces simulations avec les spectres expérimentaux permet l'ajustement des paramètres du modèle. Ainsi, le nombre et le type de voisins, ainsi que les distances entre l'élément absorbant analysé et ses atomes voisins sont déterminés.

Les expériences EXAFS dans cette étude ont été réalisées sur la ligne LISA (BM08) du synchrotron ESRF. Les mesures ont été effectuées au seuil K du Ge ($E_0 = 11103 \text{ eV}$).

2.2.1.4 Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (ou XRD pour *X-Ray Diffraction*) est une technique permettant d'obtenir de nombreuses informations sur la structure des matériaux.

2.2.1.4.1 Principe

Lors de l'interaction des rayons X avec les atomes d'un matériau, deux principaux phénomènes peuvent se produire : il peut y avoir absorption des rayons X (phénomène intervenant dans les techniques de caractérisations décrites précédemment) et diffusion des rayons X. La diffusion peut se produire de façon élastique (on parle de diffusion de Thomson). Le rayonnement ayant subi ce type d'interaction conserve donc sa cohérence. Dans le cas particulier de la matière cristallisée, cette diffusion cohérente des rayons X donne lieu à des phénomènes d'interférences qui engendrent la diffraction. A noter que la diffusion des rayons X peut aussi se réaliser de façon incohérente avec des interactions inélastiques des rayons X incidents avec un ou plusieurs électrons d'un atome, il s'agit de l'effet Compton. Ce phénomène participe au bruit de fond de la XRD.

Diffusion cohérente par un électron

Par leur propriété d'onde électromagnétique, les rayons X sont décrits par un champ électrique \vec{E} et un champ magnétique \vec{B} qui peuvent être écrits dans leur notation complexe \vec{E} et \vec{B} . La propagation du champ électrique est donnée en fonction du temps t et de sa distance x parcourue par :

$$\vec{E}(t, x) = \vec{E}_0 \cdot e^{2i\pi\nu(t - \frac{x}{c})} = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Avec c la vitesse de la lumière, ν la fréquence de l'onde, ω la pulsation définie par $\omega = 2\pi\nu$ et φ le déphasage tel que $\varphi = 2\pi \frac{x}{c}$.

Chaque électron soumis au champ électrique de l'onde incidente est accéléré et se met ainsi à osciller. L'électron devient alors équivalent à un petit dipôle qui se met à rayonner comme une antenne en émettant une onde électromagnétique sphérique. Ces ondes émises par tous les électrons d'un atome interfèrent, ce qui va être examiné pour un atome isolé.

Diffusion cohérente par un atome

Nous allons maintenant nous intéresser à la diffusion par un atome isolé dont la densité électronique est $\rho(\vec{r})$. Les ondes diffusées par tous les volumes électroniques élémentaires d'un atome ne sont pas en phase. Il faut ainsi prendre en compte les phénomènes d'interférences entre ces ondes afin de déterminer l'amplitude diffusée par un atome dans une direction donnée, de vecteur unitaire \vec{U} . Les amplitudes complexes des ondes diffusées pour chaque volume élémentaire dV s'additionnent en prenant en compte leur écart de phase. La *Figure 2.11* montre un schéma de l'interaction entre les deux ondes diffusées par deux zones du nuage électronique. En considérant que l'origine des phases se trouve sur le noyau O de l'atome, la phase φ de l'onde diffusée par le centre diffractant dV autour du point P de l'atome est donnée par la relation $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta$, avec δ la différence de marche correspondant à un écart de chemin optique entre le chemin optique (2) passant par P et le chemin optique de référence (1) passant par O. On peut montrer que :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{r} \cdot (\vec{U} - \vec{U}_0) = \vec{r} \cdot \vec{H} \quad \text{Avec } \vec{H} = 2\pi \frac{\vec{U} - \vec{U}_0}{\lambda} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

\vec{H} est appelé le vecteur de diffusion et a pour module $\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$.

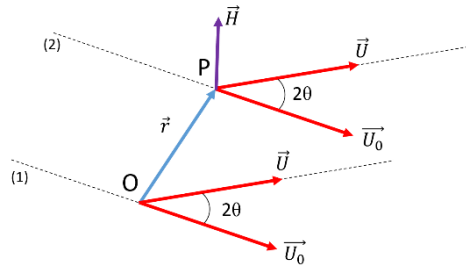


Figure 2.11 : Schéma de l'interférence entre deux ondes diffusées au point P et au point O.

L'amplitude élémentaire diffusée da_j par un atome j dans la direction caractérisée par \vec{H} , de l'élément de volume dV est donnée par :

$$\underline{da_j(\vec{H})} = \rho(\vec{r}) \cdot e^{i\varphi} \cdot dV = \rho(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{r} \cdot \vec{H}} \cdot dV \quad (\text{Eq. 2.13})$$

L'amplitude résultante $\underline{a_j(\vec{H})}$ diffusée par l'ensemble de l'atome est donc :

$$\underline{a_j(\vec{H})} = \iiint_{V_{\text{atome}}} \rho(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{r} \cdot \vec{H}} \cdot dV \quad (\text{Eq. 2.14})$$

A noter que l'équation (Eq. 2.14) correspond à la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et que la distribution de l'amplitude de l'onde diffusée pour une distance r donnée par rapport au centre de l'atome dépend du facteur $\frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}$.

Dans l'approximation d'une densité de symétrie sphérique et isotrope, l'intégration de l'équation (Eq. 2.14) conduit à :

$$\underline{a_j(\vec{H})} = \int_0^\infty \rho(r) \cdot \frac{\sin(\frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda})}{\frac{4\pi r \sin \theta}{\lambda}} \cdot 4\pi r^2 \cdot dr = f_0\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) \quad (\text{Eq. 2.15})$$

La valeur de l'amplitude diffusée par l'atome s'exprime par une fonction f_0 de la variable $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Cette fonction f_0 s'appelle le facteur de diffusion atomique, ses valeurs sont calculables et sont tabulées pour

les différents atomes et ions. On peut de plus noter que quand \vec{H} tend vers $\vec{0}$, f_0 est égal au nombre d'électrons de l'atome (ou de l'ion).

Amplitude diffractée par un cristal

Un cristal est formé d'un ensemble d'atomes arrangés suivant un ordre régulier bien défini. Il se caractérise par la répétition dans les trois directions de l'espace d'une maille définie par les vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ formant un réseau et d'un motif qui détermine la position des atomes dans la maille. La Figure 2.12.a représente le réseau avec les vecteurs caractérisant la position d'un atome dans le cristal. La position de l'atome k par rapport à l'origine du réseau s'écrit donc :

$$\vec{R}_k = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} + \vec{r}_k \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Avec u, v et w des entiers et \vec{r}_k la position de l'atome k dans la maille.

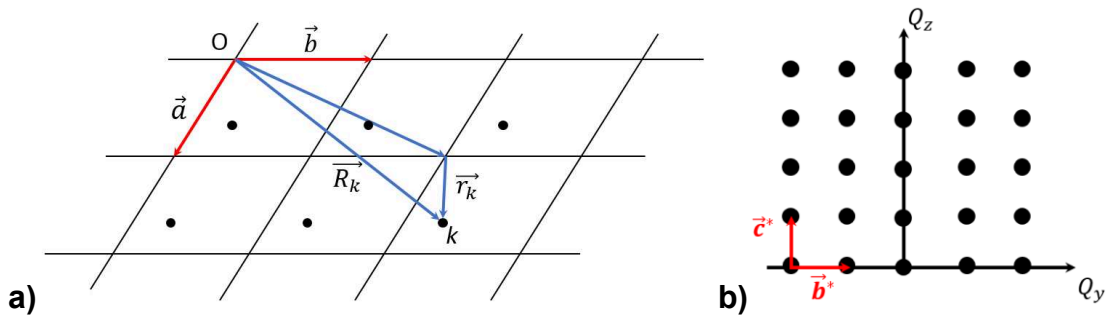


Figure 2.12 : **(a)** Schéma d'un réseau d'origine O avec une maille définie par les vecteurs \vec{a} et \vec{b} . Un vecteur caractérisant la position d'un atome dans le cristal est montré. **(b)** Visualisation d'un réseau réciproque.

De la même façon que dans la partie précédente, il est possible de déterminer les conditions d'interférences entre les ondes diffusées pour l'ensemble des atomes d'un cristal. A partir d'un atome considéré comme l'origine, le déphasage d'un atome k distant de \vec{R}_k s'écrit $\varphi_k = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{R}_k \cdot (\vec{U} - \vec{U}_0) = \vec{R}_k \cdot \vec{H}$, avec \vec{U}_0 la direction du faisceau de rayons X incident et \vec{U} la direction du faisceau diffusé, de la même façon que pour la relation (Eq. 2.12).

Pour une superposition d'ondes cohérentes, leurs amplitudes complexes sont additives, ainsi l'amplitude \underline{A} des ondes diffusées par l'ensemble du cristal s'écrit :

$$\underline{A} = \sum_k \underline{a}_k(\vec{H}) e^{i(\vec{R}_k \cdot \vec{H})} = \left(\sum_u e^{iu\vec{a} \cdot \vec{H}} \right) \cdot \left(\sum_v e^{iv\vec{b} \cdot \vec{H}} \right) \cdot \left(\sum_w e^{iw\vec{c} \cdot \vec{H}} \right) \cdot \left(\sum_k \underline{a}_k(\vec{H}) e^{i(\vec{r}_k \cdot \vec{H})} \right) \quad (\text{Eq. 2.17})$$

Les trois premières sommes de l'équation (Eq. 2.17) sont non nulles si et seulement si $\vec{a} \cdot \vec{H} = 2\pi \cdot h$, $\vec{b} \cdot \vec{H} = 2\pi \cdot k$ et $\vec{c} \cdot \vec{H} = 2\pi \cdot l$ avec h, k et l des entiers. Ainsi, les directions de diffraction ne dépendent que du réseau, pas des positions des atomes dans la maille. Ces conditions de diffraction sont satisfaites si \vec{H} est un vecteur de ce que l'on appelle le réseau réciproque (voir Figure 2.12.b et la partie suivante).

De plus, l'intensité diffractée dans ces directions où \underline{A} est non nul s'écrit :

$$I = |\underline{A}|^2 = \underline{A} \cdot \underline{A}^* = \left(\sum_k \underline{a}_k e^{i(\vec{r}_k \cdot \vec{H})} \right) \cdot \left(\sum_k \underline{a}_k e^{i(\vec{r}_k \cdot \vec{H})} \right)^* \quad (\text{Eq. 2.18})$$

Chapitre 2. Méthode d'élaboration et de caractérisation de films minces de super-réseaux chalcogénures

Avec \underline{A}^* le complexe conjugué. L'intensité diffractée dépend donc des positions atomiques dans la maille.

Réseau réciproque

Le réseau réciproque est un espace dual du réseau direct qui permet des calculs plus simples en cristallographie géométrique, et constitue un outil précieux pour l'interprétation de la diffraction par les structures périodiques. Les vecteurs de base du réseau réciproque sont définis à partir des vecteurs de base du réseau direct et du volume V de la maille par les relations suivantes :

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{b} \wedge \vec{c} \quad ; \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{c} \wedge \vec{a} \quad ; \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{V} \vec{a} \wedge \vec{b} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

Ces relations peuvent être remplacées par l'expression condensée suivante :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij} \text{ avec } \delta_{ij} = 2\pi \text{ si } i = j \text{ et } \delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j \quad (\text{Eq. 2.20})$$

Note importante : Il existe deux façons différentes de définir le vecteur d'onde, ici on a considéré $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, il en résulte que $|\vec{H}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ et $\delta_{ij} = 2\pi$. Il est courant de trouver \vec{k} exprimé en tant que nombre d'onde avec $|\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}$, les expressions deviendraient donc $|\vec{H}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ et $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$.

Les conditions de diffraction sont satisfaites si \vec{H} est un vecteur du réseau réciproque, c'est-à-dire s'il s'écrit :

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad , \quad \text{avec } (h, k, l) \in \mathbb{N}^3 \quad (\text{Eq. 2.21})$$

En effet, à partir de l' (Eq. 2.17) on a pu établir les relations :

$$\begin{cases} \vec{a} \cdot \vec{H} = 2\pi h = h' \\ \vec{b} \cdot \vec{H} = 2\pi k = k' \\ \vec{c} \cdot \vec{H} = 2\pi l = l' \end{cases} \quad (\text{Eq. 2.22})$$

Il s'agit des conditions de diffraction trouvées précédemment et qui sont connues en tant que équations de Laue. C'est ce jeu de paramètres (h', k', l') qui définissent les points de l'espace réciproque visualisés sur la *Figure 2.12.b*.

Loi de Bragg

Plutôt que de considérer une maille formée par les vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, on choisit une maille $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3)$ pour un plan réticulaire donné (h, k, l) . Avec (\vec{R}_1, \vec{R}_2) dans le plan $(h, k, l)_{n=1}$ et \vec{R}_3 hors du plan dirigé vers un nœud du plan $(h, k, l)_{n=2}$.

En appliquant les équations de Laue (Eq. 2.22) on a : $\vec{a} \cdot \vec{H} = 0$, $\vec{b} \cdot \vec{H} = 0$ et $\vec{c} \cdot \vec{H} = 2\pi n''$. Or, avec d_{hkl} la distance inter-réticulaire défini par la projection de \vec{R}_3 sur $\frac{\vec{H}}{H}$:

$$d_{hkl} = \vec{R}_3 \cdot \frac{\vec{H}}{|\vec{H}|} = \frac{2\pi n''}{\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}} \quad (\text{Eq. 2.23})$$

On obtient ainsi la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n_1'' \lambda \quad (\text{Eq. 2.24})$$

2.2.1.4.2 Les différentes techniques de XRD utilisées

Nous venons de voir que les conditions de diffraction ne sont présentes que pour certaines conditions qui dépendent du réseau du cristal. L'étude de ces conditions de diffraction permet de déterminer les paramètres de maille, la symétrie et l'orientation du cristal.

Scan $\omega/2\theta$

Le scan $\omega/2\theta$ est un mode d'acquisition standard en XRD. La *Figure 2.13.a* montre les angles de mesures par rapport à l'échantillon. Initialement, l'alignement des échantillons (films) est effectué par rapport à la surface de l'échantillon. ω est l'angle d'incidence du faisceau avec la surface de l'échantillon, tandis que 2θ est l'angle entre la direction des rayons X incidents et la direction dans laquelle est placée le détecteur. Il est possible d'incliner l'échantillon afin de sonder les plans cristallins qui ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon. Ceci crée un décalage sur la valeur de ω (un *offset*) qui est visualisable sur la *Figure 2.13.b*. Ainsi, les angles sont liés par la relation :

$$\omega = \frac{2\theta}{2} + \omega_{offset} \quad (\text{Eq. 2.25})$$

L'enregistrement d'une courbe s'effectue en faisant varier les grandeurs ω et 2θ tout en conservant la relation suivante. Ceci permet de faire varier la norme du vecteur de diffusion \vec{H} et de se déplacer dans l'espace réciproque. Dans le manuscrit, les courbes de XRD sont tracées selon la norme de ce vecteur avec la notation Q suivant la relation déterminée précédemment :

$$Q = |\vec{H}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Eq. 2.26})$$

En effet, les mesures ayant été réalisées avec différentes énergies de rayons X, un tracé en Q (\AA^{-1}) permet une comparaison plus aisée des différentes courbes qu'un tracé en 2θ . Dans le cas d'un échantillon sous forme de poudre, toutes les directions des cristaux sont présentes et le scan $\omega/2\theta$ permet ainsi de déterminer l'ensemble des plans (h, k, l) . Cependant, dans le cas d'échantillons épitaxiés (le cas qui nous concerne dans cette thèse), tous les cristaux ont leur axe c perpendiculaire (ou presque perpendiculaire) à la surface du substrat. Une acquisition avec $\omega_{offset} = 0$ permettra donc de déterminer uniquement les plans $(0, 0, l)$.

Scan en ω (rocking curve)

Le scan en ω (ou *rocking curve*) consiste à maintenir un angle 2θ fixe et d'incliner progressivement l'échantillon (modifications de ω), ainsi la norme de \vec{H} reste constante et seule sa direction varie par rapport à l'échantillon. Les plans qui ne sont pas parallèles à la surface de diffraction sont donc amenés progressivement en condition de diffraction. Cette technique permet ainsi de déterminer la distribution de l'orientation des cristaux.

In-plane

Dans le cas de cristaux orientés, nous avons vu que le scan $\omega/2\theta$ traditionnel ne permet de sonder que les plans $(0, 0, l)$. Pour déterminer l'ensemble des paramètres de maille du cristal, il est nécessaire d'incliner l'échantillon afin de venir sonder les plans cristallin (h, k, l) avec h et k non tous nuls. La *Figure 2.13.c* montre un schéma de la technique *in-plane*. Le vecteur \vec{H} est contenu dans un plan parallèle à la surface du substrat et les plans cristallographiques $(h, k, 0)$ sondés sont verticaux par rapport au substrat. On peut ainsi remonter aux paramètres de maille a et b . La mesure est effectuée avec l'aide d'un faisceau en incidence rasante sur l'échantillon et d'un détecteur qui varie dans le même plan que la surface de l'échantillon.

Figures de pôle

Les figures de pôles permettent de déterminer la texture de l'échantillon, c'est-à-dire l'orientation des cristaux, dans les trois directions de l'espace. Les angles ω et 2θ sont fixes, tandis que les angles ψ et ϕ varient. ψ est un angle d'inclinaison de l'échantillon et ϕ est l'angle de rotation de l'échantillon dans le plan parallèle au substrat. La Figure 2.13.d représente la géométrie de la mesure. La direction du vecteur de diffusion \vec{H} , de norme constante, varie dans les trois dimensions de l'espace. On peut ainsi déterminer les directions dans lesquelles on retrouve un plan (h, k, l) particulier et en déduire l'orientation globale des cristaux.

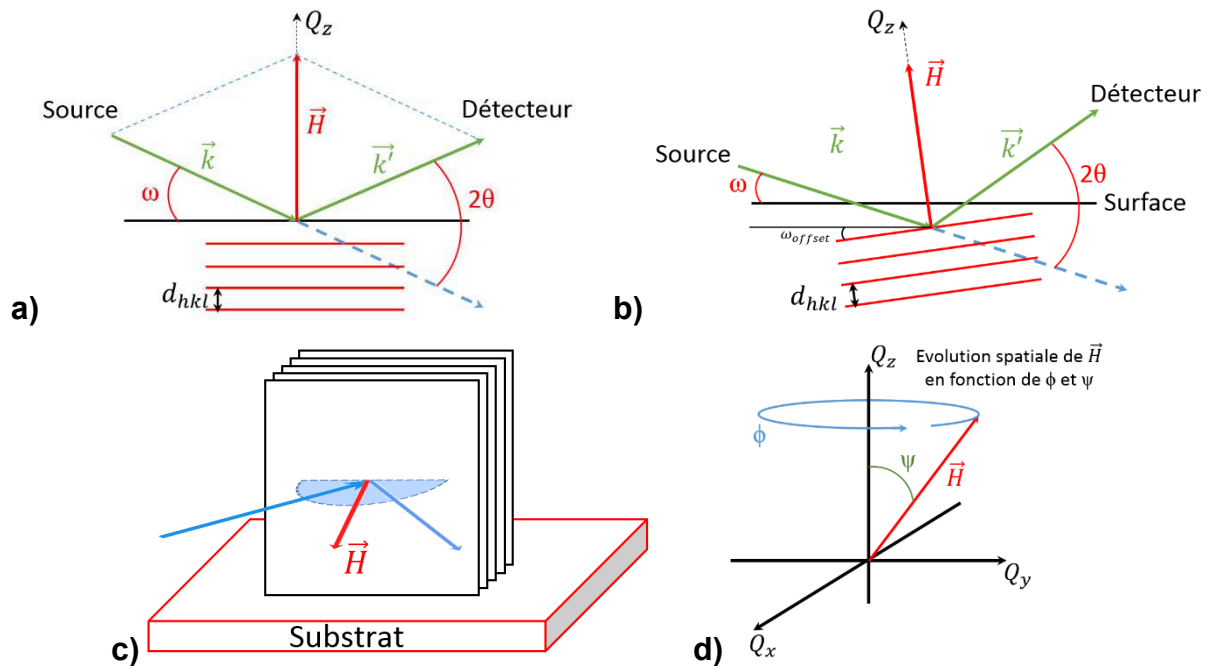


Figure 2.13 : Visualisation du principe d'un scan $\omega/2\theta$ sans offset sur ω (a) et avec offset (b). (c) Schéma du principe d'acquisition in-plane, les feuillets verticaux représentent les plans cristallographiques. (d) Représentation de la technique de figure de pôle.

2.2.1.4.3 Les équipements de XRD

Acquisitions sur la ligne DiffAbs au synchrotron SOLEIL

La majorité des acquisitions ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière DiffAbs sur un diffractomètre six cercles en géométrie kappa. Un monochromateur en Si(111) permet de sélectionner l'énergie souhaitée des rayons X ($\frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-4}$), la suppression des harmoniques est assurée par deux miroirs en incidence rasante équipés d'un revêtement en Rh. Le faisceau de rayons X collimaté possède une taille de $\sim 200 \times 250 \mu m^2$ (largeur à mi-hauteur).

Les courbes de XRD dans la géométrie $\omega/2\theta$, les *rocking curve* et les figures de pôle ont été mesurées à une longueur d'onde de $\lambda = 1,4907 \text{ \AA}$ (i.e. une énergie de $8317,4 \pm 1 \text{ eV}$, calibrée avec une feuille de Ni sur son seuil K d'absorption).

Les mesures de diffraction *in-plane* ont été réalisées en incidence rasante à une longueur d'onde de $\lambda = 0,69086 \text{ \AA}$ (i.e. une énergie de $17946,4 \pm 1 \text{ eV}$, calibrée avec une feuille de Zr sur son seuil K d'absorption), avec une incidence rasante de $0,21^\circ$. Un défaut au niveau du cercle de confusion du

diffractomètre a nécessité l'utilisation de la relation empirique de Nelson et Riley afin de corriger les paramètres de maille calculés^[203] :

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} \propto \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (\text{Eq. 2.27})$$

Un détecteur ponctuel équipé d'un scintillateur en LaCl₃ a été principalement utilisé pour réaliser les acquisitions. Cependant, un détecteur 2D XPAD^[204] a aussi été employé pour visualiser directement un volume de l'espace réciproque avec une reconstruction du profil de diffraction. Il a de plus été utilisé pour suivre l'évolution simultanée des pics de diffraction et de la réflectivité des rayons X (XRR) lors d'un recuit *in-situ*.

Acquisitions en laboratoire

Des mesures complémentaires de XRD avec des scans $\omega/2\theta$ et des *rocking curves* ont été réalisées dans cette thèse sur un diffractomètre deux cercles de laboratoire PANalytical Empyrean fonctionnant avec une cathode de Cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$ équivalent à une énergie de 8040,5 eV). La configuration comporte une mise en forme du faisceau par des miroirs parallèles et un détecteur ponctuel. La suppression de la contribution $K\beta$ est effectuée avec l'aide d'un filtre en Ni. Les acquisitions ont été traitées avec le logiciel HighScore plus de PANalytical qui permet de prendre en compte les contributions $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Les déterminations des paramètres de maille sont ainsi affinées en ne considérant que la $K\alpha_1$ ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,540598 \text{ \AA}$).

2.2.1.5 La réflectivité des rayons X (XRR)

La technique de réflectivité des rayons X (ou XRR pour *X-Ray Reflectivity*) utilise la réflexion spéculaire d'un faisceau de rayons X mesuré à incidence rasante sur un échantillon plan. Elle permet de déterminer l'épaisseur, la densité et la rugosité de couches minces déposées sur un substrat.

Lorsqu'un faisceau lumineux franchit une interface, la loi de Descartes prédit que l'angle de réfraction peut être déterminé par la relation :

$$n_1 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_1\right) = n_2 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_2\right) \quad (\text{Eq. 2.28})$$

Avec n_1, n_2 les indices des milieux et θ_1, θ_2 les angles d'incidence et de réfraction définis sur la *Figure 2.14*.

Cette relation reste valable dans le cas des rayons 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 par $n_2 = 1 - \delta$ avec δ un nombre positif très petit (de l'ordre de 10^{-6}). Ce terme correctif est proportionnel à la densité électronique du matériau ρ_e , au rayon de l'électron r_e et au carré de la longueur d'onde du faisceau incident λ . Il est ainsi défini par :

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot r_e \cdot \rho_e \quad (\text{Eq. 2.29})$$

Ainsi, en considérant que le milieu 1 est de l'air avec un indice $n_1 = 1$, l'équation (Eq. 2.28) est réécrite sous la forme :

$$\cos(\theta_1) = (1 - \delta) \cdot \cos(\theta_2) \quad (\text{Eq. 2.30})$$

Chapitre 2. Méthode d'élaboration et de caractérisation de films minces de super-réseaux chalcogénures

Il existe donc un angle critique θ_{1c} au-dessous duquel la réflexion est totale. Cet angle critique peut alors s'exprimer par :

$$\cos(\theta_{1c}) = 1 - \delta = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot r_e \cdot \rho_e \quad (\text{Eq. 2.31})$$

L'angle critique est donc lié directement à la densité électronique du matériau considéré qui est elle-même corrélée à sa masse volumique^[205]. Pour les angles supérieurs à l'angle critique, le rayonnement entre dans le matériau et est à la fois réfléchi et réfracté. Le rayonnement ayant pénétré la couche peut à nouveau être réfléchi et réfracté de nombreuses fois avec le substrat et/ou l'air pour finalement ressortir avec une certaine différence de marche en comparaison du premier faisceau réfléchi (voir la Figure 2.14). Ce phénomène donne lieu à des interférences qui font apparaître des oscillations sur les courbes de XRR, elles sont appelées franges de Kiessig. En première approximation, la période des oscillations est proportionnelle à l'épaisseur de la couche mince selon la relation :

$$e = \frac{\lambda}{2 \cdot \Delta\theta} \quad (\text{Eq. 2.32})$$

Avec e l'épaisseur de la couche mince, λ la longueur d'onde du rayonnement incident et $\Delta\theta$ la période des franges d'interférence. Cette relation n'est plus valable pour des valeurs d'angles θ_1 faibles.

Une mesure avec la technique de XRR consiste donc à effectuer un balayage à incidence rasante de l'angle d'incidence θ_1 (qui est aussi l'angle de collection) sur quelques degrés. Les différentes signatures de l'acquisition sont ensuite étudiées afin de déterminer l'angle critique, la période des franges d'interférence et l'atténuation de la courbe (qui donne des informations sur la rugosité de la couche). Dans le cas où l'échantillon présente plusieurs couches, l'acquisition peut révéler plusieurs angles critiques si la couche de surface a une faible épaisseur ou une faible densité (par rapport à la couche sous-jacente). De plus, les franges d'interférences seront alors modulées par autant de fréquences. De façon générale, une modélisation de l'échantillon est nécessaire afin de déterminer toutes ses caractéristiques.

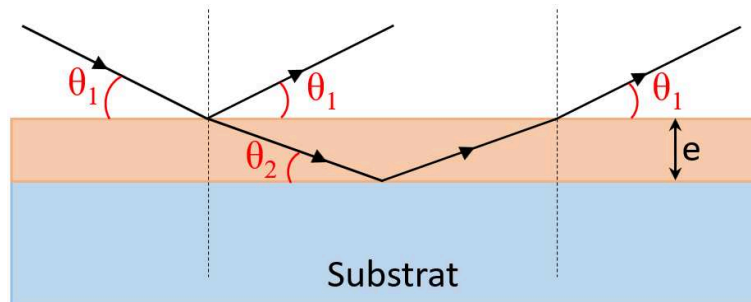


Figure 2.14 : Principe de mesure par XRR.

Les échantillons ont été analysés, dans cette étude, soit par une mesure *in-line* (permettant de mesurer directement un *wafer* après dépôt) sur un instrument D8 Fabline de Bruker ($\text{Cu}(\text{K}\alpha)$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), soit sur la ligne DiffAbs au synchrotron SOLEIL ($\lambda = 1,4907 \text{ \AA}$). Dans les deux cas, les acquisitions ont été traitées avec le logiciel Leptos de Bruker.

2.2.2 La microscopie électronique

2.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage (ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon et de déterminer sa

composition. La technique utilise un faisceau d'électrons qui balaye la surface de l'échantillon, la surface réémet ensuite des électrons qui sont détectés par différents détecteurs. L'analyse de ces électrons permet la reconstruction d'une image de la surface.

Les électrons sont émis à partir d'un filament ou d'une pointe en tungstène ou en LaB_6 , où bien à partir d'une source Schottky à émission de champ. Le faisceau est ensuite mis en forme par des lentilles magnétiques et balayé sur l'échantillon. L'énergie des électrons ne dépasse pas 30 kV dans un SEM. Le diamètre de la sonde des électrons incidents a son importance car il détermine la résolution spatiale de l'instrument. Lorsque les électrons accélérés pénètrent la surface, ils subissent des diffusions à la fois élastiques (par les interactions électrostatiques avec le noyau d'un atome) et inélastiques (par interactions avec les électrons des atomes).

- Une petite fraction des électrons peut être rétrodiffusée élastiquement avec une faible perte d'énergie. Leur énergie cinétique élevée leur permet de quitter l'échantillon et d'être collectée, il s'agit des électrons rétrodiffusés. Le processus est visualisable sur la *Figure 2.15.a*. Ces électrons peuvent être émis à partir d'une profondeur importante de l'échantillon (pouvant aller jusqu'à plus de 100 nm en fonction de l'énergie du faisceau incident), ce qui limite la résolution spatiale d'un cliché. Cependant, le processus de diffusion élastique est sensible au numéro atomique des atomes (en Z^2). La réalisation de clichés à partir d'électrons rétrodiffusés permet donc d'obtenir des images dont le contraste est dû à la variation de la composition chimique du matériau. Les atomes les plus lourds paraîtront plus brillants que les autres.

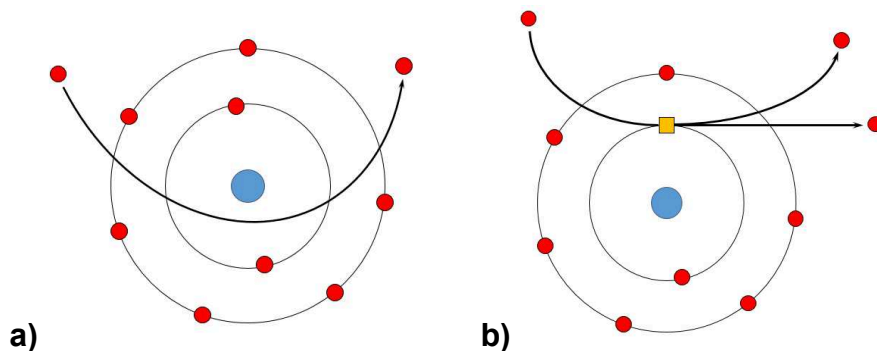


Figure 2.15 : (a) Principe de la diffusion élastique d'un électron avec un atome, l'interaction générant un électron rétrodiffusé. (b) Processus d'émission d'électrons secondaires par la diffusion inélastique d'un électron avec un atome. Le disque bleu correspond au noyau atomique, tandis que les disques rouges représentent les électrons.

- La diffusion inélastique provoque une perte graduelle de l'énergie cinétique des électrons incidents et conduit finalement à leur absorption par l'échantillon. Néanmoins, la conservation de l'énergie implique que l'électron incident peut céder une partie de son énergie à un électron d'un atome provoquant ainsi son éjection. Le phénomène est visualisable sur la *Figure 2.15.b*. L'électron éjecté est appelé électron secondaire. Son énergie cinétique étant relativement faible, seuls ceux étant émis proche de la surface (distance inférieure à 2 nm) ont la capacité d'être éjectés de l'échantillon. La *Figure 2.16.b* montre la quantité d'électrons secondaires collectés à partir d'une surface visualisée sur la *Figure 2.16.a*. Il est observé qu'une surface verticale génère plus d'électrons secondaires qu'une surface plane, qu'il s'agisse d'une protubérance ou d'un creux. De plus, la position du détecteur vis à vis de la surface induit une asymétrie dans le nombre d'électrons collectés car ceux émis directement en face du détecteur ont une plus grande probabilité de l'atteindre. Ainsi, les clichés obtenus à partir des électrons secondaires sont sensibles à la topographie de l'échantillon.

Dans cette étude, deux SEM ont été utilisés : un Hitachi S5500 opérant à 5 kV et un Zeiss Merlin opérant à 15 kV.

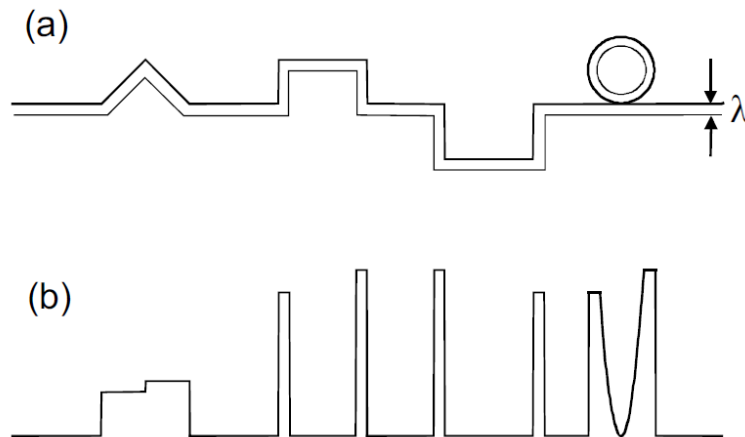


Figure 2.16 : **(a)** Vu en coupe de la surface d'un échantillon qui contient différentes topologies : des protubérances triangulaires et carrées, un puit de forme carrée et une particule sphérique. λ est la profondeur sondée où les électrons ont la capacité de s'échapper. **(b)** Signal des électrons secondaires collectés avec un détecteur placé à droite de l'échantillon. Reproduction de la figure à partir de^[206].

2.2.2.2 Microscopie électronique à balayage en transmission (STEM)

La microscopie électronique à balayage en transmission (ou STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscopy*) est une technique d'imagerie qui permet d'obtenir des images de cristaux avec la résolution atomique. En mode STEM, un faisceau électronique fin et convergent est focalisé sur l'échantillon, son interaction crée différents signaux qui peuvent être détectés séparément en fonction de la position du détecteur. Le balayage du faisceau d'électrons sur l'échantillon permet la réalisation d'images. Les électrons projetés sur le détecteur réalisent un motif en forme de disque sur le détecteur car le faisceau possède un certain angle de convergence. C'est ainsi que le signal est recueilli par un détecteur annulaire. La position et la taille du détecteur déterminent l'angle de collecte et le mode d'imagerie associé. Un schéma de l'instrumentation d'un STEM est illustré sur la Figure 2.17. Le champ clair (ou BF pour *Bright Field*) consiste à collecter les électrons non-diffusés et diffusés avec un angle très faible (inférieur à quelques mrad). La plupart des électrons diffusés à faible angle étant cohérents, ils peuvent interférer avec les électrons non-diffusés et réaliser un contraste de phase. Le mode d'imagerie BF peut fournir le même contraste et la même information que dans le cas de la microscopie électronique à transmission conventionnelle qui utilise un faisceau large qui éclaire tout le spécimen. L'imagerie ADF (pour *Annular Dark Field*) fait référence à une configuration du détecteur qui recueille les électrons diffusés à un angle plus grand que l'angle de convergence du faisceau. Si l'angle de collecte est trop faible, le détecteur ADF recueille un mélange entre des électrons diffractés, des électrons diffusés de façon élastique et inélastique. Ce mélange compliqué est généralement difficile à analyser de façon quantitative. Le mode d'imagerie utilisé dans ce travail de thèse est le mode d'imagerie HAADF (pour *High Angle Annular Dark Field*), qui consiste à collecter les électrons diffusés à un angle élevé.

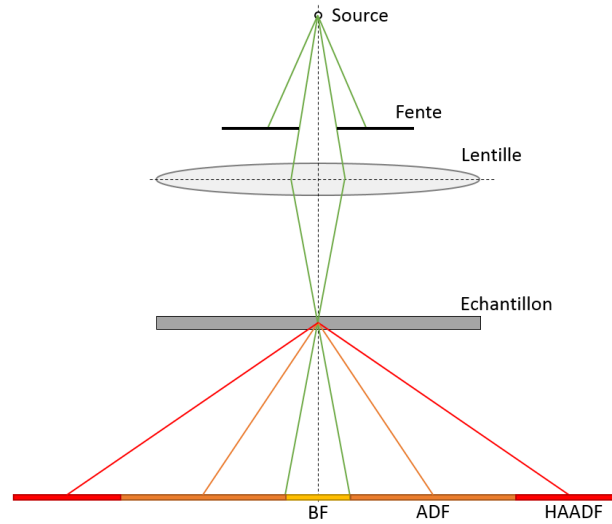


Figure 2.17 : Schéma de principe d'un STEM. Différents types de signaux d'électrons diffusés sont détectés en fonction de la position du détecteur.

La diffusion élastique se produit par l'interaction coulombienne des électrons incidents, soit avec le nuage d'électrons chargé négativement, ce qui entraîne une petite déviation angulaire, soit avec le noyau positif entraînant une plus grande déviation angulaire. La diffusion élastique à grand angle est généralement décrite par la diffusion de Rutherford, exprimée en utilisant le facteur de diffusion atomique élastique selon la relation^[207] :

$$|f_e(\theta)|^2 = \frac{d\sigma_e(\theta)}{d\Omega} \quad (\text{Eq. 2.33})$$

Où $\sigma_e(\theta)$ est la section efficace par rapport à l'angle solide Ω , lui-même relatif à l'angle de diffusion θ par $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$. $|f_e(\theta)|^2$ est proportionnel à l'intensité diffusée par un atome isolé. Le facteur de diffusion atomique est exprimé selon^[207] :

$$f_e(\theta) = \frac{\left(1 + \frac{E_0}{m_0 c^2}\right)}{8\pi^2 a_0} \left(\frac{\lambda}{\sin\frac{\theta}{2}}\right)^2 (Z - f_x) \quad (\text{Eq. 2.34})$$

Avec m_0 la masse de l'électron au repos, c la vitesse de la lumière, a_0 le rayon de Bohr de l'atome diffusant, Z le nombre atomique et f_x le facteur de diffusion pour les rayons X. Il est intéressant de noter que l'équation (Eq. 2.34) contient à la fois la diffusion élastique nucléaire à angle élevé (dépendance en Z) et la diffusion des électrons incidents avec le nuage électronique de l'atome à des angles faibles (dépendance en f_x). L'équation (Eq. 2.34) montre que le facteur de diffusion élastique diminue lorsque l'angle θ augmente ou que la longueur d'onde λ diminue. De plus, pour une valeur θ donnée, l'augmentation du nombre atomique Z provoque une augmentation de $f_e(\theta)$. La diffusion élastique des électrons est donc dépendante du nombre atomique selon une dépendance en Z^2 , c'est pour cette raison que l'imagerie HAADF possède ce que l'on appelle un contraste en Z .

Cependant, la valeur de l'exposant se trouve être plus faible que prévu avec une valeur comprise entre 1,5 et 2^[149]. Ceci peut être expliqué par un effet d'écrantage du nuage d'électrons sur la charge du noyau. De plus, il existe une diffusion quasi-inélastique des électrons incidents avec les modes de phonon dans l'échantillon, ce qui est appelé la diffusion thermique diffuse (ou TDS pour *Thermal Diffused Scattering*). La TDS conduit à un bruit de fond diffus dans le signal collecté.

Les images ont été réalisées sur microscope FEI Titan ultimate corrigé des aberrations géométriques et opérant à 200 kV. Pour éviter tout endommagement de l'échantillon par le flux d'électrons, les

images HAADF ont été réalisées avec un faisceau de faible courant inférieur à 80 pA. De plus, les images HAADF ont été obtenues en compilant plusieurs images acquises rapidement (0,8 μ s). L'utilisation du code « Zorro »^[208] a permis l'alignement des images.

Les échantillons ont été premièrement amincis par un polissage tripode jusqu'à une épaisseur de 10 μ m. Puis, les lames ont été finalisées par fraisage par ions Ar⁺ avec la technique de PIPS (pour *precision ion polishing system*) opérant avec une tension d'accélération de 3 kV et un angle de fraisage de 5°. L'épaisseur finale de la lame est estimée entre 30 à 50 nm.

2.2.3 Les techniques de caractérisation optique

Les états de vibration des atomes sont des propriétés importantes révélant l'ordre atomique local des matériaux. Lorsqu'un mode de vibration du cristal de fréquence ν cède ou gagne de l'énergie, il ne peut le faire que par paquets ayant une énergie $h\nu$ bien défini. Ce quantum d'énergie de vibration est nommé phonon, il s'agit d'une quasi-particule délocalisée sur l'ensemble du cristal. La dualité onde-corpuscule issue de la mécanique quantique implique que le phonon peut être perçu soit comme une particule, soit comme une onde. Ainsi, les phonons dans un solide peuvent être équivalents aux modes normaux de vibration des atomes décrits par la mécanique classique. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ainsi, tout mouvement de type vibration dans un solide peut être présenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibrations de fréquences différentes.

Dans les solides cristallins, il existe deux types de phonons qui sont dits « acoustiques » et « optiques ». Pour les phonons acoustiques de petit vecteur d'onde les atomes du réseau se déplacent essentiellement en phase avec un mouvement cohérent des atomes. Il existe des phonons acoustiques longitudinaux et transverses qui sont souvent notés de manière abrégée LA et TA respectivement. Les phonons LA correspondent typiquement aux ondes sonores dans le matériau, d'où leur nom. Les phonons optiques sont présents dans les cristaux qui comportent plusieurs atomes par maille primitive. Ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les atomes voisins se rapprochent et s'éloignent les uns des autres. Ils existent des phonons optiques de types longitudinaux et transverses qui sont écrits de manière abrégée LO et TO respectivement. Les phonons TO peuvent être excités par une onde électromagnétique dont la fréquence se situe dans le domaine de l'infrarouge. A noter qu'il existe une bande de fréquence, pour laquelle il n'y a aucun mode de vibration, située entre les branches acoustiques et optiques.

Deux techniques de caractérisations complémentaires dans cette étude vont permettre de sonder les phonons optiques des matériaux déposés, il s'agit de la spectroscopie infrarouge (IR) et de la spectroscopie Raman.

2.2.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dans l'infrarouge lointain (FTIR-FIR)

Dans la spectroscopie IR, un rayonnement polychromatique IR est envoyé sur l'échantillon qui absorbe une partie du rayonnement. Les règles de sélections imposent qu'il ne peut y avoir absorption d'un photon que si celui-ci est résonant, c'est à dire que son énergie soit égale à un mode de phonon TO de l'échantillon, et qu'il y ait la variation (ou la création) d'un moment dipolaire au cours de la vibration.

Les échantillons ont été analysés par spectroscopie IR à transformée de Fourier (FTIR pour *Fourier Transform Infrared Red*) en transmission. Les atomes composant les échantillons étant relativement lourds, la gamme d'énergie des modes de vibration des échantillons se situe donc dans le domaine de l'infrarouge lointain (FIR pour *Far Infrared*), domaine allant de 10 à 400 cm^{-1} environ. La technique de FTIR est basée sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson comme présenté sur la *Figure 2.18*.

La source émet un rayonnement infrarouge en direction d'une lame semi-réfléchissante qui sépare le faisceau en deux. Une partie du faisceau est transmise vers un miroir fixe, tandis que la seconde partie est envoyée sur un miroir mobile. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés et interfèrent entre eux. La différence de chemin optique entre les deux faisceaux est fonction de la position du miroir mobile. Le signal, obtenu et envoyé sur l'échantillon puis détecté, est une fonction du déplacement du miroir mobile et prend le nom d'interférogramme. L'application d'une transformée de Fourier sur l'interférogramme mesuré permet l'obtention d'un spectre dont l'intensité varie en fonction du nombre d'onde. La comparaison des spectres avec une référence permet d'en déduire l'absorbance du matériau étudié. Des spectres FTIR-FIR seront montrés dans les parties 3.1.2.3 *Evolution des modes optiques en fonction de la stœchiométrie* et 4.2.4 *Evolution des modes de vibration avec la stœchiométrie de cette thèse* pour le Sb_2Te_5 et les super-réseaux $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ respectivement.

Dans cette étude, les acquisitions ont été réalisées en transmission de 50 à 600 cm^{-1} sur un spectromètre Bruker Vertex 70v avec un pas de mesure de 4 cm^{-1} afin d'éviter les oscillations du spectres liées aux réflexions multiples dans le substrat de Si. Les mesures ont été faites sous un vide primaire qui limite l'absorption parasite de l'air liée aux transitions rotationnelles de la vapeur d'eau. Un temps de stabilisation de la pression de 10 min est imposé avant le lancement de l'acquisition qui comporte 256 scans.

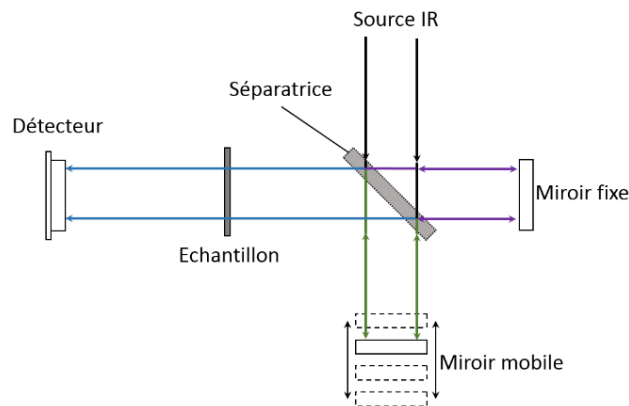


Figure 2.18 : Schéma d'un interféromètre de Michelson

2.2.3.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman utilise la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique incidente, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité des atomes et correspond à une déformation de leurs nuages électroniques lors d'une vibration. Les règles de sélection de la spectroscopie Raman imposent qu'un mode de vibration est actif avec cette technique que s'il y a variation de la polarisabilité lors de la vibration. En spectroscopie Raman l'échantillon est excité par une source monochromatique dont l'énergie est bien supérieure aux phonons du matériau. Lors de l'interaction, le matériau est porté dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie considéré comme un « état virtuel ». La désexcitation du matériau peut s'effectuer de trois façons, schématisées sur la Figure 2.19 :

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Chapitre 2. Méthode d'élaboration et de caractérisation de films minces de super-réseaux chalcogénures

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique de l'onde électromagnétique diffusée correspond à l'énergie d'un phonon. Le spectre Raman mesuré possède donc trois signaux caractéristiques : une bande Rayleigh ayant la même fréquence que le rayonnement incident, des bandes à plus faible fréquence, les bandes Stokes et d'autres à plus forte fréquence, les bandes anti-Stokes. Ces signaux sont représentés sur le spectre de la *Figure 2.19*. Communément, les spectres sont visualisés en « déplacement Raman » qui correspond directement à la fréquence des états de vibrations sondés, avec un axe des abscisses exprimé en nombre d'onde. Du fait du peuplement des états d'énergie suivant la loi de Boltzmann, la probabilité à température ambiante d'être dans un état vibrationnel excité est plus faible que d'être dans un état fondamental. Ainsi, les raies de diffusion Stokes sont plus intenses que les anti-Stokes, et sont préférentiellement enregistrées.

La probabilité d'assister à un processus inélastique est relativement faible, c'est pour cela qu'il faut utiliser un laser d'excitation avec une intensité importante et une fréquence ne pouvant pas contribuer à un processus résonant. D'où l'utilisation de laser ayant une émission dans le visible ou le proche IR. Il peut cependant arriver que des processus de fluorescence se produisent, ce qui fait apparaître des bandes d'émissions parasites sur les spectres.

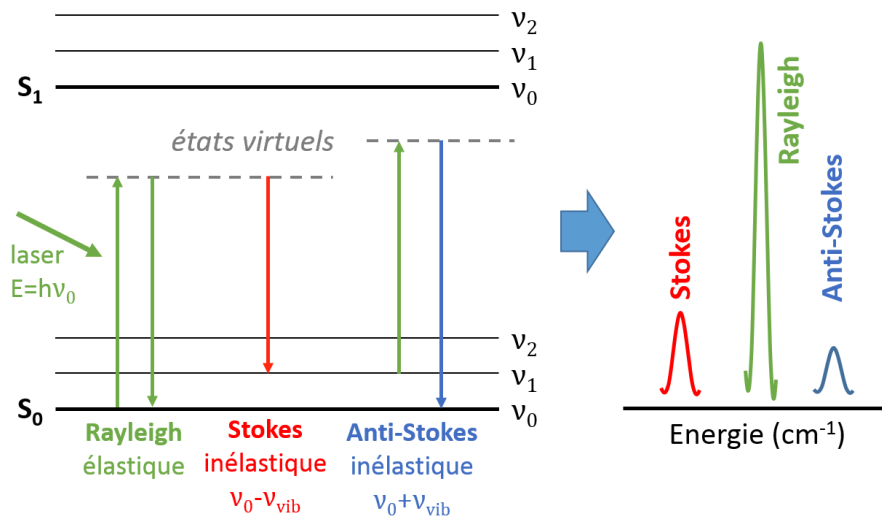


Figure 2.19 : Schématisation des différentes transitions énergétiques pouvant se produire lors d'une analyse Raman. Les états S correspondent aux niveaux électroniques, tandis que les états v correspondent aux niveaux de vibrations. Les différents processus aboutissent au spectre visualisé à droite.

L'équipement utilisé dans cette étude pour effectuer les mesures est un Micro-Raman Renishaw InVia reflex doté d'un microscope confocal. La source laser utilisée émet à 785 nm et sa puissance est optimisée de telle sorte qu'il n'y ait pas d'échauffement ou de transformation de l'échantillon et de déplacement des pics Raman. La suppression de la raie Rayleigh est réalisée par un filtre qui coupe l'intensité du spectre pour des nombres d'onde inférieurs à 110 cm^{-1} .

2.2.4 Techniques de faisceaux d'ions pour la mesure de composition

L'ensemble de ces techniques utilise un faisceau d'ions incidents (généralement des ions He^+) accélérés à quelques MeV. La rencontre du faisceau avec l'échantillon provoque différents phénomènes physiques comme la déviation des ions, la rétrodiffusion d'ions, la génération de rayons-X et l'émission de rayons- γ . Chaque phénomène physique respectif correspond à une technique : la RBS (pour *Rutherford Backscattering*), la ERDA (pour *Elastic Recoil Detection Analysis*), la PIXE (pour *Particle Induced X-ray Emission*) et la NRA (pour *Nuclear Reaction Analysis*). La combinaison de ces techniques permet une mesure de la composition chimique d'échantillons pour tous les éléments du tableau

périodique. Dans ce travail, les couches minces ont été analysées à Arcane CENBG à Bordeaux (France) avec les techniques conjointes de RBS et PIXE. Les concentrations atomiques en Ge, Sb et Te des échantillons ont ainsi été mesurées avec une incertitude sur la précision et la justesse estimée à 2,2 %at.

2.2.4.1 Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

Le principe de la méthode repose sur l'étude de la diffusion élastique entre les noyaux d'un flux d'ions incident de haute énergie et les atomes de l'échantillon à analyser au repos. Suite à la collision, les ions sont rétrodiffusés et perdent une partie de leur énergie, celle-ci étant caractéristique de la masse du noyau cible. Les courbes obtenues portent en abscisse l'énergie des particules détectées après rétrodiffusion et en ordonnée le nombre de ces particules vues par le détecteur qui représentent la concentration de l'élément détecté à une profondeur donnée. La courbe traduit donc la réponse des constituants principaux de l'échantillon. Elle est constituée de paliers dans le cas de matériaux massifs, et des pics dans le cas de couches minces. Cette méthode s'applique bien à l'analyse des éléments lourds comme le Ge et le Te déposés sur un substrat de Si. Elle ne permet pas en revanche de différencier les atomes de Sb et de Te qui ont des masses atomiques trop proches.

2.2.4.2 Analyse de l'émission de rayon X par interaction avec une particule (PIXE)

Le principe de la méthode repose sur l'étude du rayonnement X émis par l'échantillon sous l'effet du bombardement de celui-ci par un faisceau d'ions hydrogène de haute énergie. Ces particules incidentes créent des lacunes dans les couches électroniques profondes des atomes cibles qui reviennent à leur état fondamental en émettant des rayons X d'énergie caractéristique. Un détecteur compte et mesure l'énergie du rayonnement émis, ce qui permet d'identifier tous les constituants de l'échantillon et d'en déduire une concentration. Dans cette étude, un faisceau de protons d'énergie égale à 2,8 MeV a été utilisé afin de travailler sur les raies K des éléments Ge, Sb et Te. A noter que les échantillons ont été analysés avec cette technique sur une surface d'environ 1 mm² et sur l'intégralité du volume.

Conclusion

Le principe d'élaboration par co-pulvérisation cathodique magnétron et l'équipement de dépôt CLN200 utilisé dans la réalisation des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ ont été présentés dans ce chapitre. Les matériaux ainsi élaborés ont pu être analysés grâce à un grand nombre d'outils de caractérisation. Les compositions ont été mesurées par des techniques de rayons X (WDXRF et XPS), ainsi que par faisceau d'ions (RBS-PIXE). La structure et l'orientation des cristaux sont étudiées par XRD, tandis que leur ordre atomique local a été révélé par EXAFS et HAADF-STEM. La morphologie et l'épaisseur des films déposés ont été évaluées par MEB et XRR respectivement. Enfin, les modes de vibration ont été sondés par spectroscopie FTIR et Raman.

3

Etude de la croissance des couches unitaires de Sb_2Te_3 et de GeTe

Une étude indépendante des matériaux Sb_2Te_3 et GeTe permettant d'obtenir des couches d'épaisseur nanométrique de bonne qualité, *i.e.* stœchiométrique et de bonne qualité structurale, est nécessaire dans la réalisation des super-réseaux GeTe/ Sb_2Te_3 . Ce sont tous deux des matériaux à changement de phase avec une phase cristalline qui présente des propriétés intéressantes. Le Sb_2Te_3 cristallin est un matériau 2D qui a la propriété d'être un isolant topologique^[113,209]. Le α -GeTe est en revanche un matériau 3D qui possède les propriétés de ferroélectricité et d'effet Rashba^[210-212]. En plus d'être utilisés dans la thématique des mémoires à changement de phase, ces deux matériaux peuvent jouer un rôle important pour l'électronique de spin^[213] ou pour des applications en thermoélectricité^[214]. Les couches minces épitaxiées sont habituellement déposées par MBE (pour *Molecular Beam Epitaxy*) car cette technique permet d'obtenir des cristaux d'excellente qualité. Cependant cette technique est difficilement industrialisable à cause d'une faible vitesse de dépôt et de la difficulté de déposer sur de grandes surfaces. Il est donc intéressant de démontrer la possibilité d'épitaxier ces matériaux sur de grandes surfaces par des techniques plus industrialisables comme la PVD (pour *Physical Vapor Deposition*) tout en conservant une bonne qualité cristalline. Des dépôts par pulvérisation cathodique magnétron ont été ainsi réalisés pour obtenir des couches minces de Sb_2Te_3 et de GeTe sur des substrats de silicium de 200 mm. Les premières réalisations à partir d'une cible unitaire de Sb_2Te_3 ou de GeTe montrent cependant des défauts de stœchiométrie et de structure qui peuvent être corrigés grâce à une optimisation des conditions de pulvérisation. La première partie de ce chapitre se focalise sur le matériau Sb_2Te_3 dont l'obtention de la bonne stœchiométrie nécessite l'introduction d'une cible de tellure dans le procédé. La couche de Sb_2Te_3 présente un intérêt tout particulier dans la réalisation de super-réseaux car elle est utilisée dans la littérature en tant que sous-couche d'orientation. Ce dépôt de quelques nanomètres d'épaisseur est réputé indispensable pour initier la croissance des super-réseaux. La seconde partie de ce chapitre traite le cas du GeTe.

« Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre. », Marie Curie

3.1 Epitaxie van der Waals de couches de Sb_2Te_3 par co-pulvérisation

L'obtention d'une couche de Sb_2Te_3 épitaxiée avec une orientation (0 0 1) (indexation hexagonale) verticale par rapport au substrat peut être réalisée directement à l'état cristallin par épitaxie de van der Waals (vdW). Une température de dépôt supérieure à 200 °C est requise pour effectuer ce dépôt par épitaxie, une température inférieure conduit à un film polycristallin ou amorphe^[164,165]. Des températures de 200 °C^[147], 210 °C^[111], 240 °C^[141], 250 °C^[88,108] et 300 °C^[101] ont été utilisées dans la littérature pour réaliser ces dépôts par PVD. La température du substrat ne doit cependant pas être trop élevée pour ne pas évaporer le film déposé, une valeur maximale de 240 °C^[165] ou de 275 °C^[111] a pu être identifiée dans la littérature. Le fait que les températures reportées dans la bibliographie varient est très probablement imputable à des écarts entre la température mesurée (usuellement par un thermocouple placé près du substrat) et la température réelle du substrat. Les valeurs de la bibliographie renseignent donc seulement approximativement sur la valeur de température à utiliser. Il faut donc vérifier pour notre équipement de dépôt CLN200 la température permettant de déposer des cristaux de Sb_2Te_3 de bonne qualité cristalline et avec la bonne composition.

3.1.1 Dépôt à partir d'une cible de Sb_2Te_3

Une première série de dépôts est effectuée avec la pulvérisation magnétron d'une seule cible de Sb_2Te_3 sur un substrat de silicium (0 0 1) préalablement désoxydé par pulvérisation d'ions Ar^+ . Comme explicité dans la partie 3.1.3.3 *Préparation de la surface du substrat de silicium*, ce traitement entraîne l'amorphisation du substrat sur environ 2 nm. Le Sb_2Te_3 est pulvérisé en mode pDC avec 80 W appliqués sur la cible, les détails de la description de la technique de dépôt et du procédé sont décrits dans la partie 2.1 *Méthode d'élaboration par pulvérisation cathodique* du chapitre 2. A noter que les échantillons bénéficient d'une couche de protection de SiN_x de 10 nm déposée *in situ* afin de les protéger de l'oxydation et d'éviter tout effet de modification de la composition de surface par réaction avec l'environnement. Seuls les échantillons analysés par la technique de XRR (pour *X-Ray Reflectivity*, voir la partie 2.2.1.5 *La réflectivité des rayons X (XRR)* du chapitre 2) n'ont pas cette protection pour ne pas complexifier la modélisation et fiabiliser la mesure.

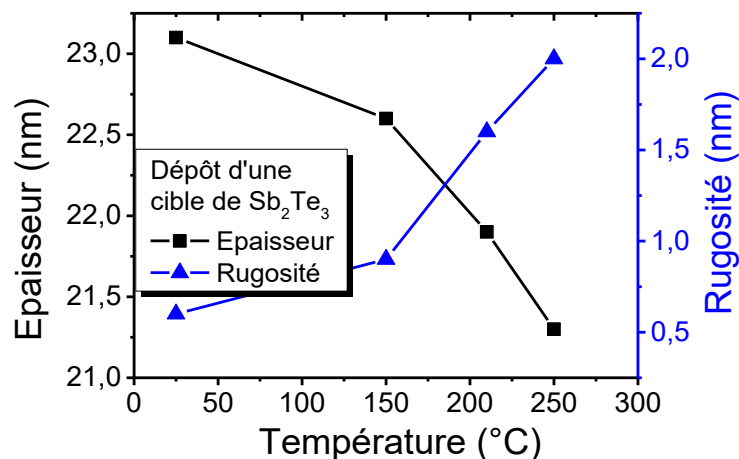


Figure 3.1 : Evolution de l'épaisseur et de la rugosité d'une couche mince déposée à partir d'une cible de Sb_2Te_3 en fonction de la température. Le temps de dépôt est fixé à 73,5 s et la puissance sur la cible à 80 W en pDC. Mesures effectuées avec la technique de XRR (pour *X-Ray Reflectivity*, voir le chapitre 2).

La Figure 3.1 montre l'évolution de l'épaisseur et de la rugosité en fonction de la température de dépôt d'un film de 20 nm environ. On peut voir qu'une augmentation de la température jusqu'à 250 °C

provoque une légère diminution de l'épaisseur et une augmentation importante de la rugosité. La diminution de l'épaisseur est liée à la densification du matériau et à une potentielle évaporation de matière. L'augmentation importante de la rugosité est liée à la cristallisation du matériau dès 150 °C. Conjointement avec l'augmentation de la température, une augmentation de l'intensité des pics de diffraction est présente.

L'augmentation de la température provoque conjointement une augmentation de l'intensité des pics de diffraction avec la technique de XRD (pour *X-Ray Diffraction*, voir la description de la technique dans le chapitre 2). Une température élevée est donc souhaitable pour obtenir une meilleure qualité cristalline, en veillant à ce qu'elle n'entraîne pas de désorption du film. La température maximale de consigne pouvant être atteinte avec notre équipement étant de 250 °C, c'est cette valeur de température qui est choisie dans la suite de cette thèse.

3.1.1.1 Structure et composition

Cependant, une étude de la structure du matériau par la technique de XRD révèle certains défauts dans le dépôt à 250°C à partir d'une cible de Sb₂Te₃. Bien que le diffractogramme de la *Figure 3.2* montre un matériau orienté dans sa direction (0 0 l), celui-ci ne correspond pas à un Sb₂Te₃ stœchiométrique. L'indexation des pics (présente sur la figure) coïncide plutôt avec un cristal de Sb₈Te₉ orienté dans la direction (0 0 l) avec un paramètre de maille $c = 102,47(5)$ Å proche de la valeur $c = 102,689(9)$ Å de monocristaux de Sb₈Te₉^[121]. La couche mince présente donc un déficit de tellure dans sa structure. Ceci est confirmé par des mesures de composition effectuées par WDXRF (pour *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*) et RBS-PIXE (pour *Rutherford Backscattering et Particle Induced X-ray Emission*), le principe de ces deux techniques a été présenté dans le chapitre 2. La *Figure 3.3* révèle une composition en tellure de 56,3 %at en WDXRF et de 53,7 %at en RBS-PIXE. L'écart de valeur est lié à une différence de justesse entre les deux techniques de mesures comme expliqué dans la partie 2.2.1.1 *Spectroscopie de fluorescence X par analyse dispersive en longueur d'onde (WDXRF)* du chapitre 2. La concentration en tellure n'est donc pas de 60%at, valeur attendue pour le Sb₂Te₃.

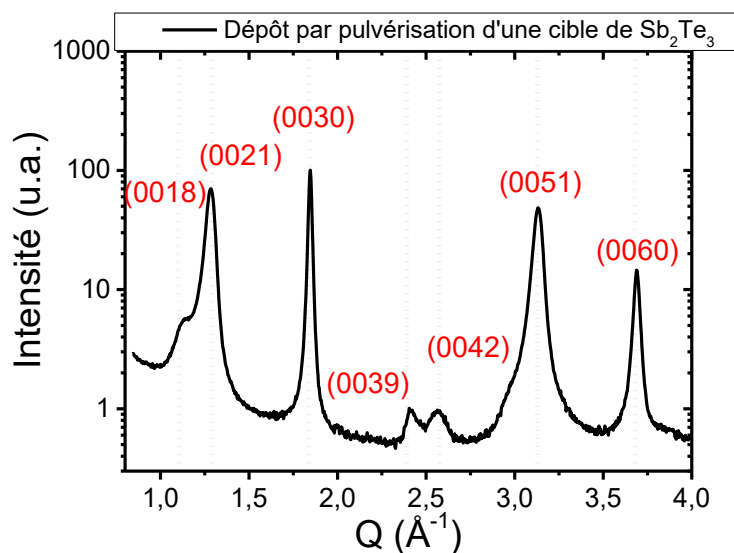


Figure 3.2 : Courbe de XRD $\omega/2\theta$ d'une couche mince de 100 nm obtenue par pulvérisation magnétron d'une cible unique de Sb₂Te₃ (80 W pDC) à 250 °C. Les lignes pointillées rouges indiquent l'indexation du diffractogramme par des cristaux de Sb₈Te₉ orientés selon la direction (0 0 l) avec un paramètre de maille $c = 102,47(5)$ Å. L'acquisition a été réalisée au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907$ Å) avec un offset sur l'angle d'incidence ω de 4,2° afin de se placer sur le maximum d'intensité des pics de diffraction.

3.1.1.2 Origine des écarts de stœchiométrie des films déposés

Un dépôt réalisé à température ambiante dans les mêmes conditions avec la cible de Sb₂Te₃ présente une concentration en tellure de 58,3 %at (mesure WDXRF). Une couche mince déposée à température ambiante est donc plus riche en tellure qu'à 250 °C, mais cette valeur est tout de même insuffisante pour obtenir un Sb₂Te₃ stœchiométrique. Ce déficit de tellure du dépôt à température ambiante peut être lié à une composition non stœchiométrique de la cible lors de sa fabrication (bien que certifiée par le fournisseur) ou lors de son vieillissement (appauvrissement en tellure au fur et à mesure de son utilisation). A noter que les conditions de pulvérisation peuvent aussi participer à appauvrir le film en tellure. Cependant, il est clair qu'une température élevée du substrat augmente le déficit en tellure des dépôts. Différents phénomènes de désorption ou d'évaporation des éléments chimiques peuvent en effet se produire. Katmis *et al.*^[164] ont par exemple montré qu'aucun dépôt de GST avec la technique MBE n'intervient pour une température supérieure à 250 °C à cause de la désorption de molécules de GeTe. Pour éviter une éventuelle perte d'atomes de Te dans le film, Momand *et al.*^[156] effectuent des recuits de super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ sous flux de tellure. Dans les conditions de dépôt de la CLN200, les atomes de tellure sont aussi susceptibles de s'évaporer. La pression de vapeur saturante du Te à 250°C est de $1,11 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ ^[215]. Celle-ci est proche de la pression de la chambre de dépôt de $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$, d'autant plus que l'énergie importante des atomes pulvérisés atteignant le substrat peut augmenter cette désorption du Te en surface du substrat. Ce phénomène d'évaporation du tellure explique donc l'écart de composition entre le film déposé à partir d'une cible de Sb₂Te₃ à température ambiante et à 250 °C.

Afin d'obtenir un film de Sb₂Te₃ stœchiométrique, il est donc nécessaire de compenser la désorption du Te lors du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron. L'utilisation d'une cible enrichie en tellure de Sb₂Te_{3+x} ($x > 0$) ou l'ajout d'une cible de Te supplémentaire à celle de Sb₂Te₃ en co-pulvérisation constituent des solutions possibles pour apporter ce flux complémentaire. C'est le dépôt en co-pulvérisation avec une cible de Te qui va alors être étudié dans la suite de cette thèse.

3.1.2 Dépôt de couches de Sb₂Te₃ stœchiométriques par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te

La co-pulvérisation d'une cible de Sb₂Te₃ et de Te est ainsi mise en œuvre. Pour cela, une puissance de 80 W en DC pulsé est appliquée sur la cible de Sb₂Te₃, tandis qu'une puissance variant entre 20 et 40W en RF est exercée sur la cible de Te. Cette méthode de dépôt va montrer à la fois une amélioration de la stœchiométrie, de la structure et de l'orientation des cristaux dans la couche déposée.

3.1.2.1 Contrôle de la stœchiométrie par ajout d'une cible de Te en co-pulvérisation

Analyses par WDXRF et RBS-PIXE :

Différentes puissances appliquées sur la cible de Te ont été testées pour mesurer son impact sur la couche mince déposée. La *Figure 3.3* montre l'évolution de la concentration en Te de films de 100 nm déposés à 250°C en fonction de la puissance appliquée sur la cible de Te. Une puissance de 20 W provoque une augmentation de la concentration en Te dans la couche, une puissance supérieure de 30 ou 40 W n'induit pas de changement notable sur la composition (la technique de WDXRF ayant une précision suffisante de $\pm 0,1 \text{ %at}$). On peut remarquer que les points RBS-PIXE sont systématiquement inférieurs à ceux obtenus par la WDXRF, ceci est dû à un écart de justesse entre les deux techniques de mesure. Les évolutions des concentrations en fonction de la puissance pour ces deux techniques sont cohérentes et les matériaux déposés à partir de 20 W appliqués sur la cible de Te sont manifestement des Sb₂Te₃ avec la bonne stœchiométrie.

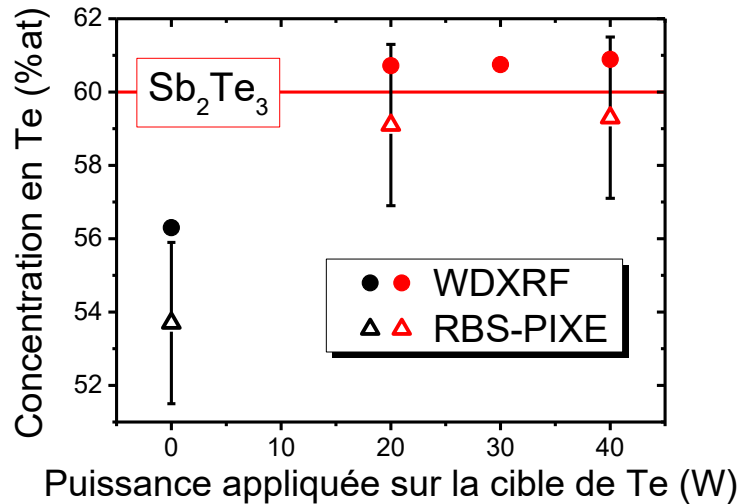


Figure 3.3 : Mesure de la concentration en tellure (en %at) par les techniques de WDXRF (ronds pleins) et de RBS-PIXE (triangles évidés) de films de 100 nm déposés à 250°C à partir d'une cible de Sb_2Te_3 (symboles noirs) ou par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te (symboles rouges) en fonction de la puissance appliquée sur la cible de Te. Tous les échantillons sont protégés par une couche mince de SiN_x de 10 nm afin de les protéger de l'oxydation et d'éviter tout effet de modification de la composition de surface par réaction avec l'environnement. L'erreur relative de $\pm 0,1$ %at avec la technique de WDXRF est plus petite que la taille des symboles. La ligne rouge horizontale indique la concentration en tellure pour obtenir un Sb_2Te_3 stœchiométrique.

Analyse par XPS et détermination du rapport de facteurs de Scofield pour le couple d'éléments Sb-Te :

Ces échantillons ont aussi été analysés avec la technique XPS (pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), cependant, comme exposé dans le chapitre 2 des mesures quantitatives par XPS sont beaucoup plus compliquées à réaliser du fait qu'il s'agit d'une technique d'analyse de surface (5 à 10 nm). La rapide oxydation des chalcogénures à l'air libre avec une démixtion entre les éléments chimiques provoque une modification de la surface et biaise les résultats obtenus. D'autant plus qu'il a été montré que le Sb_2Te_3 s'oxyde plus rapidement que les autres isolants topologiques comme le Bi_2Te_3 ^[216]. Ainsi, la grande majorité des articles présents dans la littérature montrent des spectres XPS de Sb_2Te_3 oxydé^[217], surtout dans le cas des synthèses effectuées en milieu liquide^[218,219]. Cette oxydation pouvant même aboutir à une confusion entre le pic $Sb3d_{5/2}$ d'atomes d'antimoine liés à l'oxygène et le pic O1s de l'oxygène^[169] situés vers 530 eV. A notre connaissance, seul un article montre un spectre de photoélectrons de Sb_2Te_3 non oxydé réalisé sur un échantillon massif synthétisé par la méthode de Bridgman et clivé *in situ*^[216]. On propose donc dans cette thèse de réaliser une étude par XPS complète d'un Sb_2Te_3 non oxydé obtenu en couche mince, car aucun article ne montre à ce jour des pics XPS d'un tel dépôt.

Une possibilité pour éviter cette oxydation serait d'utiliser une cellule de transport sous vide d'échantillon de type valise Adixen^[220,221] entre la chambre de dépôt et la chambre d'analyse XPS, mais un tel équipement n'est pas disponible sur la CLN200. On propose donc une méthode originale pour réaliser des mesures XPS de couches minces de Sb_2Te_3 non oxydé obtenus par PVD. Les échantillons étudiés par XPS sont les mêmes que ceux analysés par WDXRF et RBS-PIXE. Il s'agit des films de Sb_xTe_y de 100 nm protégés par 10 nm de SiN_x déposés sans la cible de Te et avec la cible de Te à 20 et 40 W. A noter que le dépôt de la couche de protection de SiN_x a été réalisé après une brève exposition à l'air (inférieure à une minute). Cette couche protectrice est trop épaisse pour analyser le Sb_xTe_y en dessous, c'est pour cela que ces échantillons ont été abrasés *in situ* dans l'équipement d'XPS par des ions Ar^+ émanant de l'*ion gun*. Il faut bien souligner que l'abrasion par les ions Ar^+ dans une couche dénature le

matériau sur quelques nanomètres. Une abrasion prolongée qui atteint la couche de Sb_xTe_y provoque ainsi une gravure préférentielle des atomes de Te (qui sera montrée dans la suite) et modifie les états de liaisons. Le principe de cette expérience est donc d'abriter au maximum la couche de SiN_x afin de collecter le plus possible de photoélectrons provenant du Sb_xTe_y sans l'endommager. Un schéma du principe de gravure et de la zone de collection des photoélectrons est montré sur la *Figure 3.4*. A l'état initial **(a)** avant gravure du SiN_x , le Sb_xTe_y n'est pas sondé. Après une première abrasion **(b)**, la surface du SiN_x est altérée et quelques photoélectrons provenant du Sb_xTe_y sont collectés. Mais le signal des photoélectrons est faible et est affecté par les atomes formant l'interface avec le SiN_x (différents du matériau sous-jacent équivalent au massif). Le cas idéal **(c)** est atteint en prolongeant l'abrasion, la zone dénaturée par les ions Ar^+ est confinée au SiN_x d'une épaisseur minimale et la collection du signal du Sb_xTe_y est maximale. Avec la poursuite de l'abrasion dans le cas **(d)**, la couche de SiN_x a disparu, mais le Sb_xTe_y est fortement dégradé.

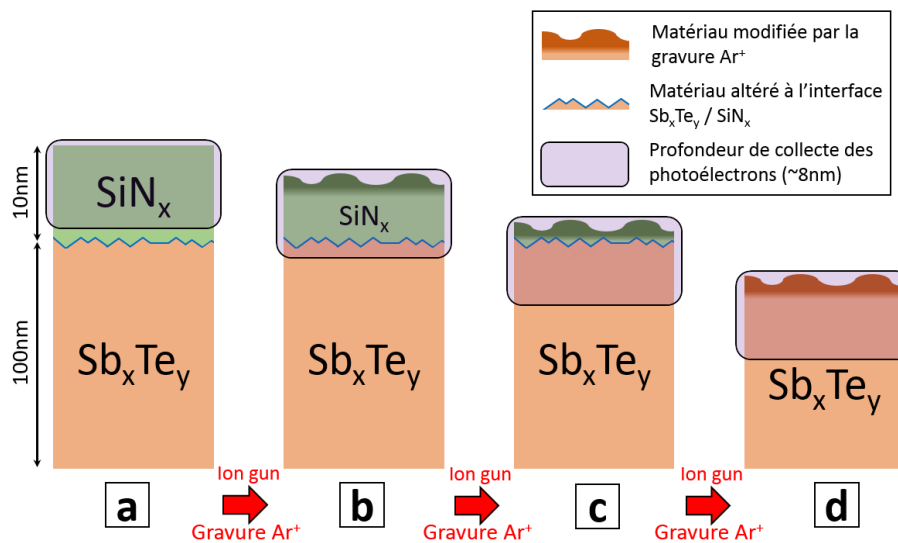


Figure 3.4 : Schéma de la zone analysée par XPS d'un Sb_xTe_y protégé par une couche de SiN_x en fonction de la gravure par des ions Ar^+ .

Les échantillons ont ainsi subi une gravure initiale de 6 min puis des gravures successives par pas de 15 s afin de déterminer le cas idéal **(c)**. Le temps après la gravure de 6 min est noté 0 s dans la suite. Le *flood gun* est utilisé dans le but de supprimer l'accumulation de charges à la surface de l'échantillon et ainsi éviter un décalage des pics pendant les mesures. Cependant, il n'y a aucune garantie que cet objectif soit entièrement atteint et que les positions des pics soient exactes. Il est en effet impossible de corriger la position des pics de photoélectrons à cause de l'absence de pics de références. Le carbone de contamination déposé à la surface disparaît avec l'abrasion, le SiN_x est modifié par la gravure, l'environnement de l'oxygène présent dans le SiN_x n'est pas connu et les éléments Sb et Te sont justement à mesurer.

La *Figure 3.5* montre les spectres XPS pour l'échantillon Sb_2Te_3 déposé avec l'ajout de la cible de Te à 20 W pour trois temps de gravure. On remarque que seuls les photoélectrons des éléments Sb, Te, Si, N et O sont présents, ce qui indique la bonne pureté des échantillons déposés. A 0 s, les éléments Sb et Te ne sont pas discernable sur ce balayage et le SiN_x oxydé est majoritaire. Les éléments Si, N et O ont disparu à 675 s et à l'inverse le Te et le Sb sont les seuls éléments présents.

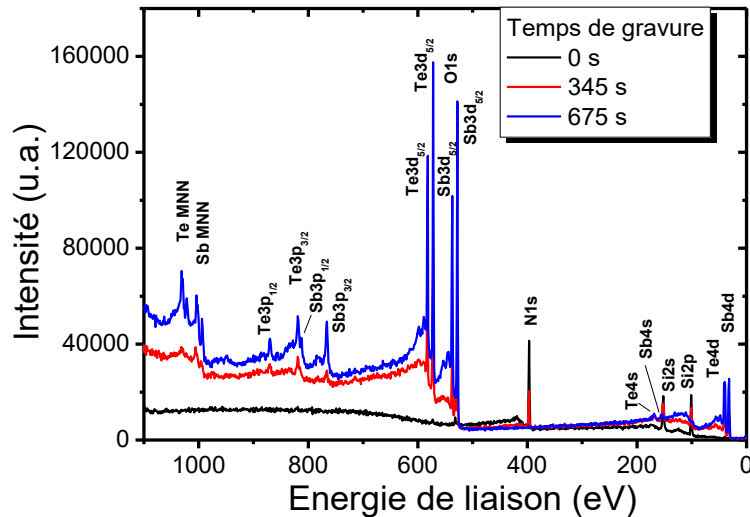


Figure 3.5 : Spectre XPS dans le domaine d'énergie entre 0 et 1100 eV d'un échantillon de Sb_2Te_3 déposé par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te à 20 W protégé par une couche de SiN_x de 10 nm et analysé après trois temps de gravure. Les différentes raies d'émission de photoélectrons sont indiquées. La notation MNN fait référence à l'émission d'électrons Auger.

Les temps de 0, 345 et 675 s ont été déterminés pour qu'ils correspondent respectivement aux étapes **(b)**, **(c)** et **(d)** décrites dans la Figure 3.4. Une acquisition plus précise des pics d'émission de photoélectrons est réalisée pour les niveaux Te4d, Sb4d, Te3d, Sb3d, Si2p et O1s. Le Tableau 3.1 montre ces émissions pour l'échantillon Sb_2Te_3 déposé par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te à 20 W protégé par une couche de SiN_x de 10 nm et analysé après trois temps de gravure. Chaque pic est ajusté pour correspondre à un environnement chimique. Les niveaux 3d et 4d sont ajustés en considérant un doublet 3/2 et 5/2. A noter que le pic d'émission de photoélectron de l'azote N1s n'est pas visualisé mais a un comportement similaire au silicium. L'environnement chimique des atomes de la couche pour chaque étape de gravure est décrit comme suit :

- A 0 s de gravure, les signaux Si et O sont très intenses, la couche de protection est importante et est en fait oxydée sous la forme d'un SiO_xN_y . Bien que cette couche soit oxydée, elle remplit tout de même son rôle en faisant office de couche de protection car on ne détecte pas d'oxygène à l'intérieur dans la couche de Sb_2Te_3 (voir ci-dessous). Les éléments Sb et Te possèdent deux contributions, les plus intenses à plus basses énergies de liaisons sont apparentées aux liaisons Te-Sb et Sb-Te, et les contributions à plus hautes énergies de liaisons sont plutôt des liaisons Sb-O et Te-O. Ces dernières sont originaires de l'interface avec la couche de SiO_xN_y . Cependant, les intensités des photoélectrons collectés des atomes de Te et de Sb sont faibles et le bruit de mesure est conséquent, la quantité et la qualité des informations sont donc réduites.
- A 345 s, on est dans le cas idéal **(c)** avec un matériau Sb_2Te_3 sondé en profondeur et non dégradé. Les contributions liées à l'interface avec le SiO_xN_y sont minoritaires. Dans la structure du Sb_2Te_3 cristallin (voir la structure décrite dans la Figure 1.19 du chapitre 1), les atomes de Sb ont un seul environnement (liaisons Sb-Te), tandis que les atomes de Te ont deux environnements possibles (liaisons Te-Sb et Te-Te au niveau des gaps de vdW). On retrouve bien un ajustement des pics de l'acquisition avec ces contributions. Le Sb s'ajuste avec une seule contribution, il s'agit de la liaison Sb-Te. Le Te possède deux contributions, la contribution intense est attribuée à la liaison Te-Sb. La contribution plus faible et à plus haute énergie de liaison est attribuable à la liaison Te-Te au niveau du gap de vdW. Un bilan des positions de chaque contribution est donné dans le Tableau 3.2 pour les photoélectrons $4d_{5/2}$ et $3d_{5/2}$. Les positions des pics sont comparables à la littérature, même si les énergies de liaison

sont relativement plus faibles en comparaison avec l'étude de Volykhov *et al.*^[216] sur un monocristal. Il pourrait s'agir d'une correction insuffisante par le *flood gun* de l'accumulation de charges pendant la mesure.

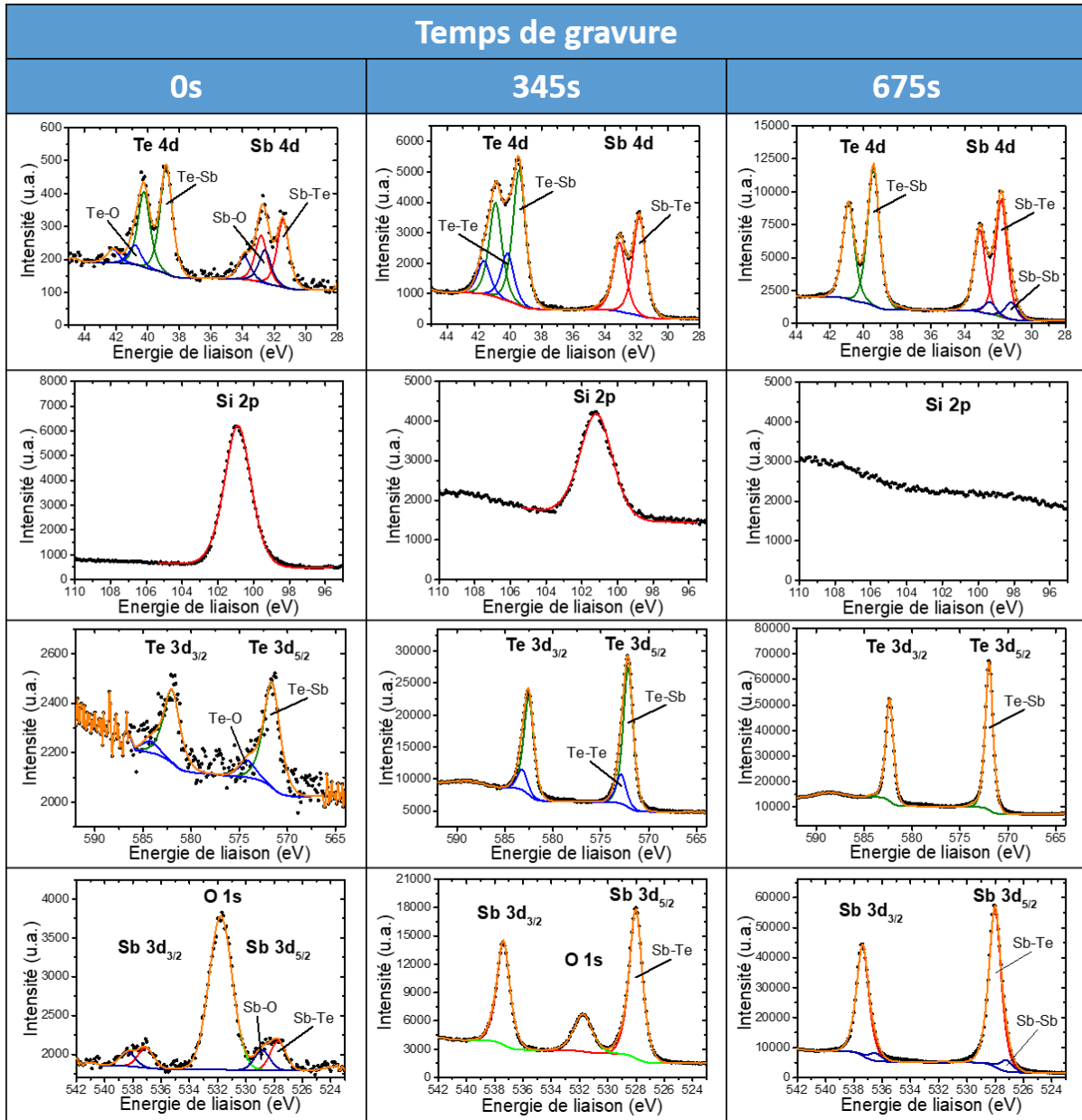


Tableau 3.1 : Spectres XPS zoomés sur les raies Te4d, Sb4d, Si2p, Te3d, Sb3d et O1s avec ajustement des pics pour un échantillon de Sb₂Te₃ déposé par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te à 20 W protégé par une couche de SiN_x de 10 nm et analysé après trois temps de gravure. Les mesures expérimentales sont représentées par les points noirs, chaque contribution est représentée par les traits continus rouge, bleu et vert et l'enveloppe correspondant à la somme des contributions par les traits continus orange. Les pics ajustés sont formés par un produit de lorentzienne et de gaussienne avec la même largeur pour tous les pics dans une fenêtre de mesure afin de ne considérer que l'élargissement instrumental.

3.1 Epitaxie van der Waals de couches de Sb₂Te₃ par co-pulvérisation

- A 675 s, la couche de SiO_xN_y a complètement disparu et le Sb₂Te₃ est endommagé par la gravure avec une perte des atomes de Te (qui est détaillée juste après). La disparition de la contribution O1s montre qu'il n'y a pas d'oxygène dans le film de Sb₂Te₃. La forme des pics de photoélectrons est modifiée en comparaison du temps précédent de 345 s. Une seule contribution, dont la position en énergie correspond à la liaison Te-Sb, permet d'ajuster le signal du Te. Ceci indique que les atomes de Te sont maintenant liés uniquement aux atomes de Sb. Inversement, le pic de Sb possède maintenant deux contributions, vraisemblablement une Sb-Te et une Sb-Sb. L'abrasion a modifié la couche de Sb₂Te₃ avec un appauvrissement conséquent en Te dû à la pulvérisation préférentielle des atomes de Te. La faible proportion en atomes de Te a pour conséquence que ces atomes n'ont plus que des Sb en proche voisins et que les atomes de Sb en excès ont la possibilité de lier entre eux.

Liaisons		Cette étude	Volykhov et al. ^[216]
Te-Sb	Te4d _{5/2}	39,4 eV	39,8 eV
	Te3d _{5/2}	572,1 eV	572,8 eV
Te-Te _{gap}	Te4d _{5/2}	40,2 eV	40,5 eV
	Te3d _{5/2}	572,9 eV	/
Sb-Te	Sb4d _{5/2}	31,8 eV	32,5 eV
	Sb3d _{5/2}	528,0 eV	529,2 eV

Valeurs de références des éléments purs et massifs ^[201]		
Te-Te massif	Te4d	41 eV
	Te3d _{5/2}	573,1 eV
Sb-Sb massif	Sb4d	33 eV
	Sb3d _{5/2}	528,3 eV

Tableau 3.2 : Bilan des énergies de liaison de la couche mince de Sb₂Te₃ déposé par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te à 20 W. Les positions de pics XPS de références Sb₂Te₃^[216], Sb et Te^[201] sont indiquées pour comparaison.

Un traitement similaire est appliqué sur les trois échantillons de Sb_xTe_y déposés à partir d'une cible de Sb₂Te₃ et avec la co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te à 20 et 40 W. A partir de l'aire des pics mesurés, il est possible d'estimer les concentrations atomiques avec l'aide des facteurs de Scofield standard^[201] pour chaque temps de gravure.

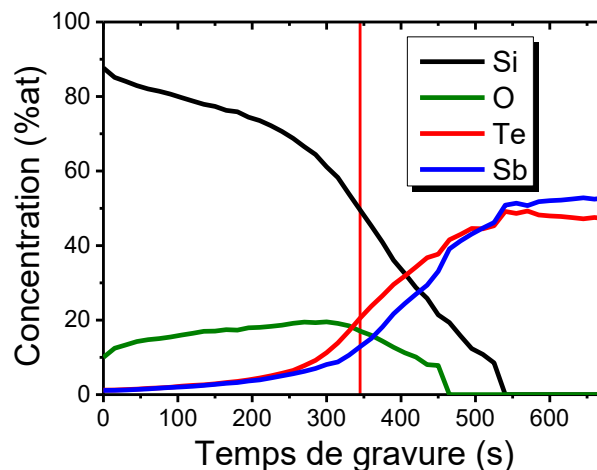


Figure 3.6 : Evolution des concentrations atomiques en fonction du temps de gravure pour l'échantillon de Sb₂Te₃ déposé par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te à 20 W protégé par une couche de SiN_x de 10 nm. La ligne verticale rouge montre le temps de gravure où le ratio Te/Sb est maximal. Les photoélectrons Si2p, O1s, Te4d_{5/2} et Sb4d_{5/2} ont été considérés. La contribution d'azote n'est pas renseignée mais suit les variations du Si.

La *Figure 3.6* montre ainsi l'évolution des concentrations atomiques en Si, O, Te et Sb avec le temps de gravure. La proportion en atomes de Si diminue avec la gravure jusqu'à disparaître complètement. Les concentrations de Te et de Sb augmentent progressivement avec la gravure en suivant la loi de Beer-Lambert jusqu'à la ligne verticale rouge, ce qui correspond à l'absorption par la couche de SiO_xN_y dont l'épaisseur diminue. Cette ligne rouge qui marque le temps de gravure de 345 s correspond au ratio maximum de Te/Sb mesuré et marque la dernière étape avant qu'il y ait gravure de la couche de Sb_xTe_y. Avec des temps de gravure supérieurs à la ligne rouge, il y a inversion progressive entre les concentrations atomiques de Te et de Sb. L'élément Sb devenant majoritaire à partir de 500 s de gravure. Enfin, les concentrations de Sb et de Te se stabilisent après 600 s.

Avec ces variations de compositions atomiques du Te et du Sb, il est possible d'en déduire le ratio Te/Sb pour les trois échantillons à la fois pour leurs émissions 4d_{5/2} et 3d_{5/2}. La comparaison entre ces deux niveaux d'énergie sondés renseigne sur les profondeurs des contributions atomiques car l'énergie cinétique des photoélectrons 4d est plus élevée que celle des photoélectrons 3d. Ainsi, les photoélectrons 4d collectés peuvent provenir d'atomes plus profonds. Les ratios des concentrations Te/Sb sont visualisés sur la *Figure 3.7* pour les trois échantillons de Sb_xTe_y. Les courbes 4d_{5/2} et 3d_{5/2} pour tous les échantillons possèdent les mêmes variations avec un ratio Te/Sb qui augmente jusqu'à atteindre un maximum et qui décroît par la suite. Pour les faibles temps de gravure le ratio Te/Sb est faible, ce qui indique qu'il y a moins d'atomes de Te à l'interface avec le SiO_xN_y, d'autant plus que le ratio 4d_{5/2} est supérieur au 3d_{5/2}. A noter que les oscillations des ratios sont liées aux faibles signaux mesurés. Avec la poursuite de la gravure, les photoélectrons provenant de l'intérieur du matériau Sb_xTe_y sont détectés, ils montrent une augmentation du ratio Te/Sb jusqu'à un maximum. Ce dernier correspond au cas **(c)** de la *Figure 3.4* avec une analyse des matériaux Sb_xTe_y le plus en profondeur sans leur endommagement. A la suite du maximum, le ratio Te/Sb diminue de façon monotone avec la gravure préférentielle des atomes de Te vis-à-vis des atomes de Sb par les ions Ar⁺. Les maxima des courbes de la *Figure 3.7.b* valident le temps retenu de 345 s pour les courbes du *Tableau 3.1* et les valeurs du *Tableau 3.2* pour cet échantillon. On obtient ainsi des ratios Te/Sb avec les orbitales 4d_{5/2} de 1,404 pour l'échantillon sans la cible de Te, de 1,612 pour l'échantillon avec l'ajout de la cible de Te à 20 W et de 1,624 avec l'ajout de la cible de Te à 40 W. A noter que ces ratios déterminés ne sont pas égaux en fonction des orbitales 4d_{5/2} ou 3d_{5/2} considérées.

Cependant, les résultats de compositions par WDXRF et RBS-PIXE exposés dans la partie précédente et confirmés par les acquisitions de XRD (*Figure 3.2* et *Figure 3.8*) montrent que l'échantillon déposé sans cible de Te est proche d'une composition Sb₈Te₉ avec une concentration en Te de 56,3 %*at* par WDXRF (rapport *Te/Sb* = 1,29) tandis que ceux déposés avec la co-pulvérisation des cibles de Sb₂Te₃ et de Te ont la composition d'un Sb₂Te₃ stœchiométrique (*Te/Sb* = 1,5). Ces ratios Te/Sb sont bien différents de ceux déterminés avec la *Figure 3.7*. Cet écart entre les techniques d'analyse est lié à l'erreur de justesse importante des valeurs quantitatives par XPS qui peut aller jusqu'à 20%^[201]. L'erreur est due aux facteurs de Scofield de la littérature qui sont des valeurs calculées. Leur utilisation permet une comparaison des aires des pics de photoélectrons des différents éléments afin d'en déduire la composition (voir l'équation (Eq 2.9) du chapitre 2). Pour les orbitales 4d_{5/2}, les valeurs des facteurs de Scofield de la littérature sont $S_{Te} = 2,14$ et $S_{Sb} = 1,85$, tandis que pour les orbitales 3d_{5/2} les valeurs sont $S_{Te} = 18,06$ et $S_{Sb} = 16,39$ ^[201]. On propose donc dans le *Tableau 3.3* de déterminer un nouveau paramètre qui est le rapport des coefficients de Scofield pour les photoélectrons 3d_{5/2} et 4d_{5/2} du Te et du Sb à partir des mesures WDXRF prises comme références. On obtient ainsi un nouveau rapport des coefficients de Scofield pour les orbitales 4d_{5/2} de $S_{Te}/S_{Sb} = 1,25 \pm 0,02$ et de $S_{Te}/S_{Sb} = 1,28 \pm 0,02$ pour les orbitales 3d_{5/2} au lieu de de respectivement $S_{Te}/S_{Sb} = 1,157$ et $S_{Te}/S_{Sb} = 1,102$ en utilisant les coefficients de la littérature. Ces paramètres pourront permettre ainsi une détermination plus juste de la composition en Te et Sb de matériaux Sb_xTe_y et sont valides pour toute mesure XPS effectuée sur des matériaux avec une composition proche de celle du Sb₂Te₃.

3.1 Epitaxie van der Waals de couches de Sb₂Te₃ par co-pulvérisation

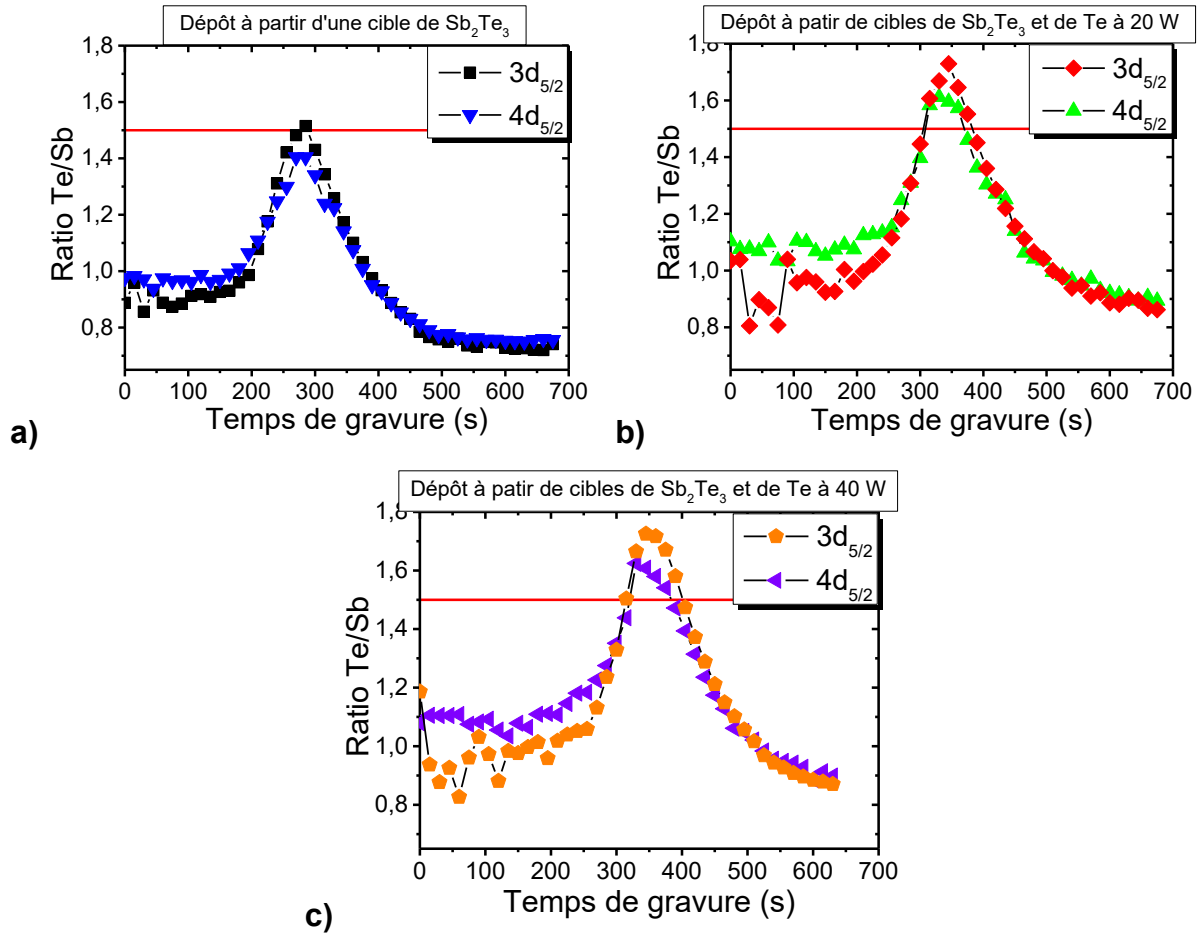


Figure 3.7 : Variations en fonction du temps de gravure des ratios de concentrations atomiques Te/Sb déterminés par XPS pour les couches de Sb_xTe_y de 100 nm protégées par une couche de 10nm de SiN_x déposées (a) avec la pulvérisation d'une cible de Sb₂Te₃, (b) avec la co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te à 20 W et (c) avec la co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te à 40 W. Les ratios sont calculés à partir des concentrations déterminées grâce aux coefficients de Scofield de la littérature^[201] pour les photoélectrons 3d_{5/2} et 4d_{5/2} des atomes de Te et de Sb.

Orbitales	Echantillons Sb _x Te _y	Rapport S _{Te} /S _{Sb} ^[201]	Ratio XPS Te/Sb des concentrations atomiques mesurées	Ratio véritable Te/Sb des concentrations atomiques	Nouveau rapport des facteurs de Scofield (S _{Te} /S _{Sb})
4d _{5/2}	Dépôt sans cible de Te	1,157	1,404	1,288	1,26
	Dépôt avec la cible de Te à 20 W		1,612	1,5	1,24
	Dépôt avec la cible de Te à 40 W		1,624		1,25
3d _{5/2}	Dépôt sans cible de Te	1,102	1,515	1,288	1,30
	Dépôt avec la cible de Te à 20 W		1,729	1,5	1,27
	Dépôt avec la cible de Te à 40 W		1,725		1,27

Tableau 3.3 : Détermination de nouveaux rapports des coefficients de Scofield pour les orbitales 4d_{5/2} et 3d_{5/2} pour les éléments Te et Sb.

Cette méthode de mesure présentée montre donc la possible calibration des équipements XPS à partir d'un échantillon référence protégé par une couche mince (analysé au préalable par des techniques plus justes et précises que l'XPS comme la WDXRF ou la RBS), puis gravé progressivement.

3.1.2.2 Structure cristalline du Sb_2Te_3 obtenu par co-pulvérisation

Après avoir vérifié la composition des échantillons déposés par co-pulvérisation magnétron de cibles de Sb_2Te_3 et de Te , la structure cristalline des échantillons et l'orientation des cristaux sont déterminées.

La *Figure 3.8* montre la courbe de diffraction de l'échantillon déposé par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te (20 W), tous les pics peuvent être indexés par une phase rhomboédrique de Sb_2Te_3 orientée dans la direction $(0\ 0\ l)$ (indexation hexagonale). Le paramètre de maille $c = 30,496(5)$ Å mesuré est très proche de la valeur de la littérature pour un cristal de Sb_2Te_3 massif avec $c = 30,458(7)$ Å^[112]. De plus, les mesures de diffraction *In-plane* réalisées sur cet échantillon révèlent six pics de diffraction qui sont indexables avec une structure hexagonale en tant que $(1\ 1\ 0)$, $(3\ 0\ 0)$, $(2\ 2\ 0)$, $(4\ 1\ 0)$, $(3\ 3\ 0)$ et $(6\ 0\ 0)$. Le paramètre de maille déterminé $a = 4,263(2)$ Å est lui aussi très proche de la valeur de la littérature $a = 4,264(1)$ Å^[112] pour un monocristal massif de Sb_2Te_3 .

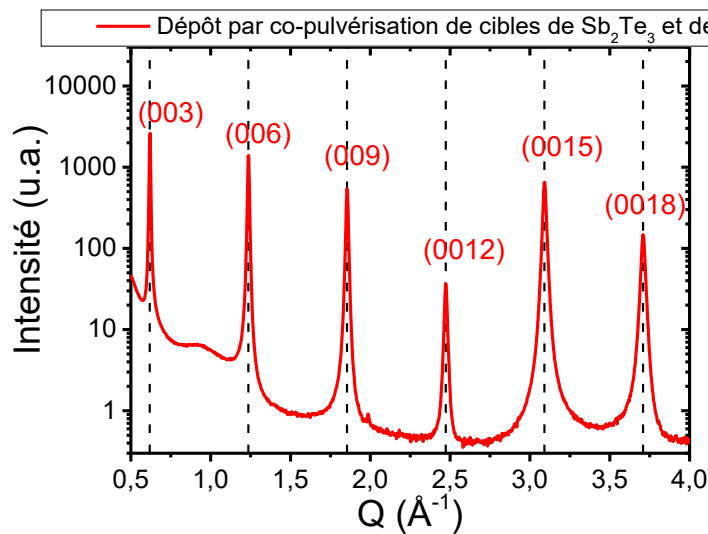


Figure 3.8 : Courbe de XRD $\omega/2\theta$ d'une couche mince de 100 nm obtenue par co-pulvérisation magnétron de cibles de Sb_2Te_3 (80 W pDC) et de Te (20 W RF) à 250 °C. Les pointillés verticaux indiquent l'indexation du diffractogramme par des cristaux de Sb_2Te_3 orientés selon la direction $(0\ 0\ l)$ (indexation hexagonale) avec un paramètre de maille $c = 30,496(5)$ Å. L'acquisition a été réalisée au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907$ Å) avec un offset sur l'angle d'incidence ω de $0,05^\circ$ afin de se placer proche du maximum d'intensité des pics de diffraction et d'éviter la tige de troncature du Si.

Les figures de pôle de la *Figure 3.9* renseignent sur l'orientation dans l'espace des cristaux des échantillons et permettent de comparer l'échantillon déposé sans ajout de la cible de Te (*Figure 3.9.a*) avec celui déposé avec la cible de Te à 20 W (*Figure 3.9.b*). Les valeurs de 2θ choisies correspondent au pic de Bragg $(0\ 0\ 30)$ pour la *Figure 3.9.a* et $(0\ 0\ 9)$ pour la *Figure 3.9.b*. Ces pics de Bragg contribuent à la forte intensité mesurée à faible angle d'inclinaison Ψ . L'anneau de diffraction de faible intensité observé à $\Psi \approx 64^\circ$ pour les deux figures de pôle correspond à un pic de Bragg des cristaux qui intervient à une valeur 2θ proche ($25,925^\circ$ du pic $(0\ 1\ 4)$ pour l'échantillon Sb_2Te_3). Sa détection provient d'une grande ouverture des fentes devant le détecteur. L'intensité le long de cet anneau ne varie pas en fonction de l'angle ϕ (angle de rotation du substrat), ce qui signifie qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle des cristaux dans le plan parallèle au substrat. Ceci est une conséquence du dépôt sur la surface amorphe du substrat de silicium $(0\ 0\ 1)$ désoxydé par pulvérisation d'ions Ar^+ qui n'impose pas d'orientation particulière au Sb_xTe_y déposé^[167,168]. Cependant, les figures de pôle entre les deux échantillons diffèrent pour des faibles angles Ψ (0 à 10°). En effet, pour l'échantillon déposé sans l'ajout de la cible de Te , le maximum d'intensité est localisé sur un anneau à $\Psi = 4^\circ$. Ceci

montre que la normale des plans atomiques des cristaux n'est pas orthogonale à la surface du substrat, mais désorientée de 4° . Au contraire, l'échantillon Sb_2Te_3 stœchiométrique présente une intensité maximum à $\Psi = 0^\circ$, ce qui montre que les plans atomiques sont bien parallèles au substrat.

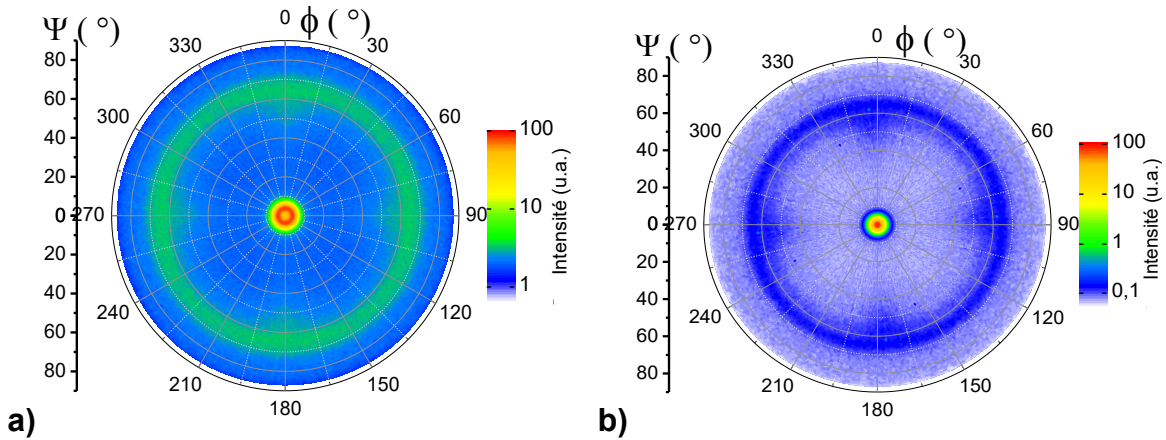


Figure 3.9 : Figures de pôle (a) de l'échantillon déficitaire en tellure déposé à partir d'une cible de Sb_2Te_3 réalisé sur le pic (0 0 30) à $2\theta = 25,266^\circ$ et (b) de l'échantillon Sb_2Te_3 stœchiométrique déposé en co-pulvérisation à partir de cibles de Sb_2Te_3 et de Te (20 W) réalisé sur le pic (0 0 9) à $2\theta = 25,415^\circ$. Ψ est l'angle d'inclinaison de l'échantillon, tandis que ϕ est l'angle de rotation de l'échantillon dans le plan du substrat. Les intensités sont en échelle logarithmique. Les points diffus autour de $\Psi = 60^\circ$ et $\phi = 86^\circ$ (ainsi que $\phi = 176^\circ$, $\phi = 266^\circ$ et $\phi = 356^\circ$) correspondent aux réflexions (1 1 1) (et équivalentes) du substrat de silicium. L'acquisition a été réalisée au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907 \text{ \AA}$)

Cette différence est confirmée par des *rocking curves* montrées sur la Figure 3.10. On peut voir que l'échantillon déposé sans cible de Te possède une intensité faible avec deux maxima d'intensité. En comparaison, les échantillons déposés avec la co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te présentent un maximum d'intensité situé à $2\theta/2$. De plus, l'optimum d'intensité et de finesse de la *rocking curve* est présent pour le dépôt réalisé à 30 W sur la cible de Te. Une augmentation de la puissance appliquée sur la cible de Te à 40 W n'améliore pas l'orientation des cristaux.

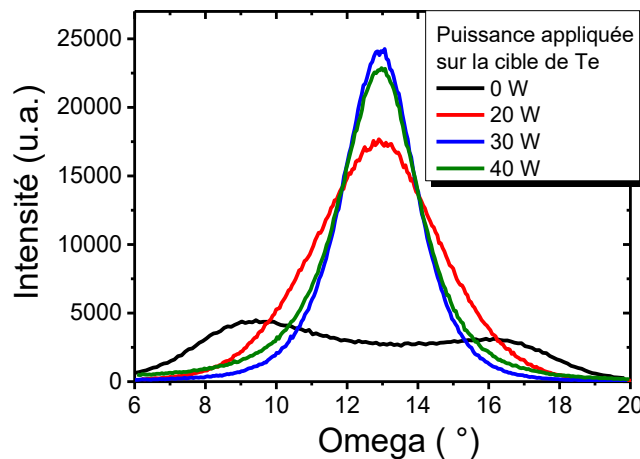


Figure 3.10 : Rocking curves effectuées sur les échantillons déposés à 250°C par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te en fonction de la puissance appliquée sur la cible de Te. Une puissance de 0 W signifie que la cible de Te n'est pas utilisée dans le dépôt. Les rocking curves ont été réalisées sur le pic (0 0 30) pour l'échantillon Sb_3Te_9 ou sur le pic (0 0 9) pour les Sb_2Te_3 . La valeur $\omega = 12,9^\circ$ correspond la condition $\omega = 2\theta/2$ où le vecteur de diffraction est orthogonal au substrat. Les acquisitions ont été faites sur un équipement de laboratoire Emphyrean de PANalytical fonctionnant avec une cathode de $Cu(K\alpha)$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$).

En conclusion, la pulvérisation d'une cible unitaire de Sb_2Te_3 ne permet pas d'obtenir une couche avec la bonne composition. Les cristaux ainsi déposés sont légèrement désorientés de 4° par rapport à la normale du substrat. L'ajout d'une cible de Te en co-pulvérisation avec la cible de Sb_2Te_3 permet le dépôt d'une couche avec la bonne stœchiométrie Sb_2Te_3 visée. De plus, la normale aux plans cristallins $(0\ 0\ l)$ est maintenant orthogonale au substrat. Ces cristaux n'ont cependant pas d'orientation préférentielle dans le plan parallèle au substrat, ce qui correspond à une structure de fibre.

La structure du Sb_2Te_3 est stable et évolue très peu à la suite d'un recuit de 48h à 425°C , la *Figure 3.11.a* montre la courbe de diffraction de cet échantillon. Une comparaison des courbes avant et après recuit, visualisée sur la *Figure 3.11.b*, révèle qu'il y a un léger décalage dans la position des pics de Bragg, avec un paramètre de maille qui passe de $c = 30,493(5)\ \text{\AA}$ avant recuit à $c = 30,390(5)\ \text{\AA}$ après recuit. A noter que cette valeur de paramètre de maille c obtenue sur l'équipement Empyrean PANalytical pour l'échantillon avant recuit est tout à fait cohérente avec les résultats obtenus au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($c = 30,496(5)\ \text{\AA}$) de la *Figure 3.8*. La largeur de la *rocking curve* pour cet échantillon recuit (non montrée) n'a quasiment pas changé, seule l'intensité diffractée augmente légèrement comme visualisée sur la *Figure 3.11.b*. Il semble donc qu'il y ait une légère relaxation de la structure avec une possible minimisation des contraintes. Néanmoins, un phénomène surprenant est l'apparition d'un pic de Bragg à $Q = 2,674\ \text{\AA}^{-1}$ ($2\theta = 38,27^\circ$ avec la raie $K_{\alpha 1}$). Il est attribuable à l'apparition d'une phase de Te orientée dans la direction $(1\ 0\ 2)$ avec un pic attendu à $2\theta = 38,288^\circ$ ^[222] ou $2\theta = 38,264^\circ$ ^[223]. De plus, la largeur à mi-hauteur du pic est équivalente à celles des pics du Sb_2Te_3 , ce qui signifie que la phase de Te est présente sur une épaisseur d'environ 100 nm. La température du dépôt de 250°C exclut que des grains de Te si gros aient pu être déposés amorphes puis cristallisés lors du recuit. Ce très léger excès d'atomes de Te (rappelons que les axes de la figure sont en échelle logarithme) pourrait provenir de lacunes de Sb au niveau des joints de grains qui provoquent un très léger excès d'atomes de Te . Le long recuit provoquerait la réorganisation des interfaces avec l'apparition de chemins verticaux de Te qui diffractent les rayons X. Il est cependant nécessaire de confirmer que le Te n'a pas ségrégué en surface, ce qui aurait eu pour effet de créer des protubérances à la surface du film. Des mesures par SEM (pour *Scanning Electron Microscopy*, technique décrite dans le chapitre 2) permettrait de les observer si elles existent.

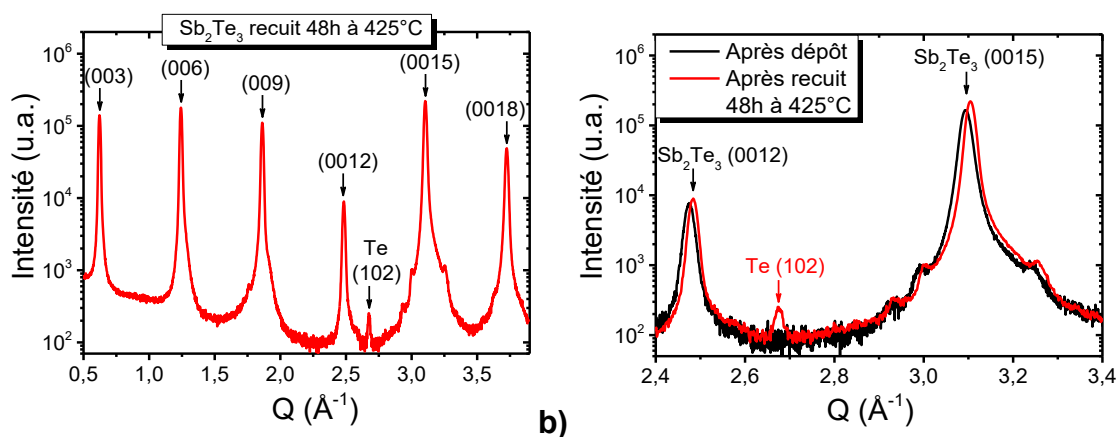


Figure 3.11 : (a) Courbe de XRD d'un échantillon déposé à 250°C par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 (80 W pDC) et de Te (20 W RF) recuit à 425°C pendant 48 h. L'indexation des pics correspond à une phase de Sb_2Te_3 avec un paramètre de maille $c = 30,390(5)\ \text{\AA}$. Un nouveau pic de Bragg correspondant à une phase de Te est détecté. (b) Comparaison sur un agrandissement des courbes de XRD avant et après recuit. Les courbes ont été réalisées sur l'équipement Empyrean de PANalytical avec un rayonnement $\text{Cu}(K_{\alpha})$ ($\lambda = 1,542\ \text{\AA}$). Aucun offset n'est appliqué sur ω car la tige de troncature n'est pas détectable avec l'équipement de XRD de laboratoire. Les contributions présentes le long du pic $(0\ 0\ 15)$ sont des artéfacts liés à l'équipement.

3.1.2.3 Evolution des modes optiques en fonction de la stœchiométrie

La modification de la stœchiométrie avec l'ajout de la cible de Te dans le procédé de co-pulvérisation provoque aussi des changements dans les modes de vibration des matériaux. La *Figure 3.12a* montre des spectres FTIR (pour *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, technique décrite dans le chapitre 2) dans la gamme du lointain infrarouge (ou FIR pour *Far Infrared*) à température ambiante pour les échantillons Sb₂Te₃ (avec 20 à 40 W appliqués sur la cible de Te) et l'échantillon déficitaire en tellure (avec une composition proche du Sb₈Te₉). L'échantillon déficitaire en tellure possède un pic à 67,5 cm⁻¹, tandis que les Sb₂Te₃ stœchiométriques ont un pic plus fin à 61,7 cm⁻¹. Il n'y a pas de changement notable dans la réponse optique des échantillons pour une puissance appliquée sur la cible de Te variant de 20 et 40 W. Il existe quatre modes de vibrations du Sb₂Te₃ actifs en FTIR^[224,225]. Le mode de vibration mesuré est attribué au E_u(2) qui est l'unique mode couramment détecté à température ambiante. Bragaglia *et al.*^[226] mesurent à température ambiante sur un Sb₂Te₃ déposé par MBE un pic à 62 cm⁻¹. Cependant, ces auteurs associent le pic à un mode A_u, ce qui semble erroné car les deux modes A_{1u} ont été détectés par Richter *et al.*^[225] au-delà de 110 cm⁻¹ lors de mesures réalisées à 80 K qui révèlent les quatre modes de vibrations actifs en FTIR. Bien qu'une augmentation de la température lors de la mesure provoque un décalage des modes de vibration vers des fréquences plus faibles, l'écart est trop important et il faut donc identifier ce pic à 62 cm⁻¹ comme le mode E_u(2). Notre valeur de 61,7 cm⁻¹ pour le mode E_u(2) des échantillons Sb₂Te₃ est donc bien concordante avec la littérature. De plus, Richter *et al.*^[227] identifient à température ambiante le mode E_u(2) à 67cm⁻¹ sur un échantillon fabriqué par le procédé de Bridgman. Il a été révélé que ce procédé induit un excès d'atomes d'antimoine et augmente la concentration en porteurs libres^[225]. Ce qui est en accord avec notre valeur mesurée de 67,5 cm⁻¹ pour l'échantillon déficitaire en tellure. En conséquence, un déficit en atomes de tellure d'un Sb₂Te₃ conduit au déplacement de son second mode de vibrations E_u(2) vers des fréquences plus élevées. La technique FTIR-FIR apporte donc un suivi de la composition du matériau Sb₂Te₃.

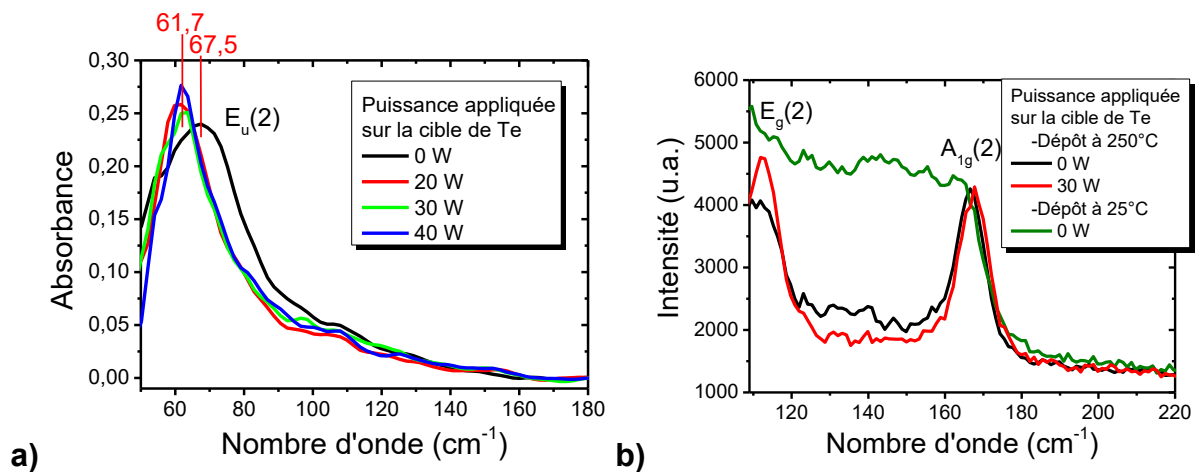


Figure 3.12 : **(a)** Acquisitions FTIR-FIR de 50 à 180 cm⁻¹ à température ambiante sur les échantillons Sb_xTe_y déposés avec différentes puissances appliquées sur la cible de Te. La ligne de base des spectres a été corrigée pour supprimer la contribution de l'absorption par les porteurs libres. Les spectres ont été réalisés sur l'équipement Vertex 70v. **(b)** Spectres Raman réalisés à température ambiante de 110 à 220 cm⁻¹ sur les échantillons avec une puissance de 0 et 30 W appliquée sur la cible de Te. Le spectre d'un échantillon déposé à température ambiante à partir d'une cible de Sb₂Te₃ est aussi montré pour comparaison. Les spectres Raman ont été obtenus sur l'équipement Renishaw InVia équipé d'une source laser à 785 nm.

Des mesures de spectroscopie Raman (voir le chapitre 2 pour une description de la technique) ont aussi été réalisées sur ces échantillons et sont montrées sur la *Figure 3.12.b*. Deux modes de vibrations E_g(2) et A_{1g}(2) sont détectés. L'écart des modes entre les échantillons Sb₂Te₃ stœchiométrique (30 W)

et déficitaire en Te (0 W) est beaucoup moins significatif que pour le mode actif en FTIR. A noter qu'il n'y a pas de différence entre les spectres Raman des échantillons avec 20, 30 et 40 W appliqués sur la cible de Te (non montrés), de la même façon que pour les mesures FTIR. L'échantillon déficitaire en tellure possède un mode E_g(2) à 111,1 cm⁻¹ et un mode A_{1g}(2) à 166,5 cm⁻¹, tandis que l'échantillon Sb₂Te₃ possède un mode E_g(2) à 112,1 cm⁻¹ et un mode A_{1g}(2) à 167,5 cm⁻¹. Seulement 1 cm⁻¹ différencie les deux spectres. Ces valeurs sont concordantes avec la littérature qui situe à température ambiante le mode E_g(2) à 111,6 cm⁻¹[148], 113 cm⁻¹[226] ou 112 cm⁻¹[227] et le mode A_{1g}(2) à 166,4 cm⁻¹[148] ou 165 cm⁻¹[226,227]. Un spectre d'un échantillon amorphe déposé à 25 °C à partir d'une cible de Sb₂Te₃ est aussi montré pour comparaison. A la différence des échantillons cristallins qui possèdent des pics correspondant à des modes bien définis, l'échantillon amorphe montre une bande Raman. Celle-ci est liée au désordre dans le matériau qui contient un grand nombre d'états de liaison différents entre ses atomes.

3.1.3 Paramètres du procédé de dépôt par co-pulvérisation des cibles Sb₂Te₃ et Te

Il a été précédemment montré que la co-pulvérisation magnétron à 250 °C de cible de Sb₂Te₃ et Te permet d'obtenir un Sb₂Te₃ stœchiométrique avec des cristaux orientés selon la normale au substrat et sans orientation préférentielle dans le plan du substrat. Le substrat utilisé est un *wafers* de silicium de 200 mm dont la surface est amorphisée et désoxydée par pulvérisation d'ions Ar⁺. Une puissance optimale de 30 W en RF appliquée sur la cible de Te a été déterminée. On propose maintenant d'étudier plus en détail le procédé de co-pulvérisation en montrant l'impact de la température, l'utilisation de différents substrats de croissance et la formation de l'interface entre le substrat et le Sb₂Te₃.

3.1.3.1 Impact de la température

Bien que l'effet de la température du substrat sur la pulvérisation d'une cible de Sb₂Te₃ ait été montré^[101,165], aucune étude ne porte sur l'impact de cette température dans un procédé de co-pulvérisation Sb₂Te₃ et Te. Nous savons que la température de consigne de 250 °C permet d'obtenir un Sb₂Te₃ avec une bonne qualité cristalline. Mais que se passe-t-il pour des températures inférieures ou supérieures ? Il est malheureusement impossible de faire l'étude pour des températures plus élevées, car la chambre de co-pulvérisation de l'équipement CLN200 possède une température de consigne maximale de 250 °C. L'étude qui suit porte donc sur l'utilisation de températures du substrat plus faibles.

Un changement du thermocouple de mesure de la température du porte substrat survenu au cours de cette thèse a provoqué une modification de la température réelle du substrat pour une consigne donnée et ceci vers une valeur plus faible. Les dépôts survenus après cette modification portent donc la notation 250 °C* pour les différencier et indiquer que la température réelle est plus basse. Ce petit décalage (la valeur exacte n'est malheureusement pas connue), provoque un enrichissement en tellure de 1% pour une couche mince de 100 nm obtenue par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te (30 W). La concentration atomique de la couche mince est ainsi de 62,1 %at (mesures WDXRF). De plus, le pic de Bragg (0 1 5) du Sb₂Te₃ apparaît sur une courbe de XRD, comme montré sur la *Figure 3.13*. L'apparition de ce pic signifie qu'une fraction des cristaux est maintenant orientée avec les plans (0 1 5) parallèles au substrat. Cependant, cette fraction estimée à 80 ppm des cristaux (en effectuant la comparaison des intensités des pics de diffraction), est très faible et la qualité du dépôt de Sb₂Te₃ n'est pas dégradée. La largeur de la *rocking curve* à 250 °C* est identique à celle de 250 °C.

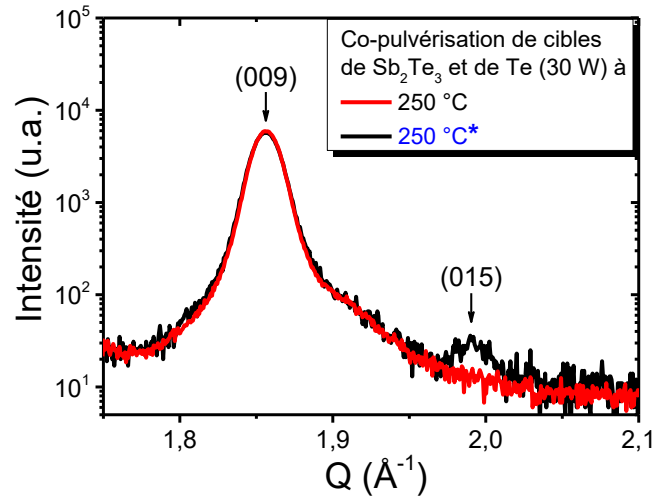


Figure 3.13 : Comparaison de courbes de XRD pour une valeur de Q comprise entre 1,7 et 2,1 \AA^{-1} pour des échantillons obtenus par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te avec une consigne de température du substrat de 250 °C avant (en rouge) et après (250 °C*, en noir) la modification du thermocouple. Les courbes ont été réalisées sur l'équipement Empréan avec un rayonnement Cu(K α) ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Aucun offset n'est appliqué sur ω car la tige de troncature n'est pas détectable avec l'équipement de XRD de laboratoire.

La croissance du matériau Sb₂Te₃ par cette technique de co-pulvérisation est néanmoins perturbée pour une température consigne du substrat de 210 °C*. La Figure 3.14.a montre la comparaison entre une courbe de XRD d'échantillons Sb_xTe_y déposée par co-pulvérisation à 250 °C* et 210 °C*. Le matériau déposé à 210 °C* présente toujours une phase de Sb₂Te₃ orientée verticalement vis-à-vis du substrat dans sa direction (0 0 l). Cependant, l'intensité des pics de Bragg du Sb₂Te₃ est plus faible et le pic de Bragg (0 1 5) est plus intense, la proportion des cristaux désorientés est donc plus importante. Les *rocking curves* de la Figure 3.14.b effectuées sur le pic de Bragg (0 0 9) du Sb₂Te₃ montrent bien cette diminution d'intensité, mais soulignent qu'une grande partie du matériau conserve sa texturation dans la direction (0 0 l). Un autre aspect important de l'utilisation d'une température plus faible est l'apparition de pics de Bragg supplémentaires pour l'échantillon déposé à 210 °C* sur la Figure 3.14.a. Ces pics peuvent être indexés en considérant qu'il s'agit de cristaux de Te avec une maille trigonale (P), de groupe d'espace P3₁21. Les paramètres de maille ainsi déterminés $a = 4,455(5) \text{ \AA}$ et $c = 5,923(5) \text{ \AA}$ sont très proches des valeurs de références pour le Te massif $a = 4,458(3) \text{ \AA}$ et $c = 5,925(7) \text{ \AA}$ ^[223]. A cette température consigne de 210 °C*, l'énergie n'est plus suffisante pour désorber de la surface les atomes de Te en excès. Ceux-ci se déposent et forment des grains cristallins au sein du matériau. La présence de ces grains perturbe aussi la croissance du Sb₂Te₃. Le diagramme de phase de Sb-Te (voir la Figure 1.18.a dans le chapitre 1) indique que le Sb₂Te₃ est le composé défini le plus riche en Te, il est donc normal de trouver ces deux phases cristallines de Sb₂Te₃ et de Te.

L'apparition de ces cristaux de Te avec un dépôt à 210 °C* est aussi visible en spectroscopie Raman comme montré sur la Figure 3.15. En comparaison avec un dépôt effectué à 250 °C (il n'y a aucun changement notable avec la température de 250°C*), deux modifications apparaissent sur le spectre. Premièrement, il y a un déplacement des modes de vibrations E_g(2) et A_{1g}(2) du Sb₂Te₃ vers des fréquences plus faibles de 112,3 à 110,8 cm⁻¹ et de 167,2 à 165,6 cm⁻¹ respectivement. Ces fréquences plus faibles traduisent une modification des états de contraintes dans le sens d'une compression du matériau Sb₂Te₃, il a en effet été vérifié que la mesure ne provoque pas d'élévation de la température des films. Les courbes XRD de la Figure 3.14.a n'ont révélé aucun déplacement des pics de Bragg (0 0 l), on peut donc supposer que cette contrainte s'exerce dans le plan parallèle au substrat. Il faudrait réaliser des mesures de diffraction *In-plane* sur le matériau déposé à 210 °C* pour vérifier cette hypothèse. Deuxièmement, on voit apparaître de nouvelles contributions Raman sur le spectre à 119,5

et $140,2\text{ cm}^{-1}$, celles-ci sont attribuables à des modes de vibrations A_1 et E_u du Te cristallin. On retrouve en effet dans la littérature les valeurs de $119,7\pm 0,5$ ^[228] et de $120,4\pm 0,5$ ^[229] pour le mode A_1 , et de $139,5\pm 0,5$ ^[228] et $140,7\pm 0,5$ ^[229] pour le mode E_u du Te cristallin. On pourrait penser que les petites bosses à 124 et 140 cm^{-1} sur le spectre de l'échantillon déposé à 250 °C sont des modes de vibrations, mais ils sont plutôt attribuables au bruit de mesure. En effet, les spectres des *Figure 3.12.b* et *Figure 3.15* correspondent au même échantillon déposé à 250 °C avec 30 W appliqué sur la cible de Te et analysé à deux moments différents. Ce bruit de mesure se retrouvera par ailleurs sur les spectres de la *Figure 3.19*.

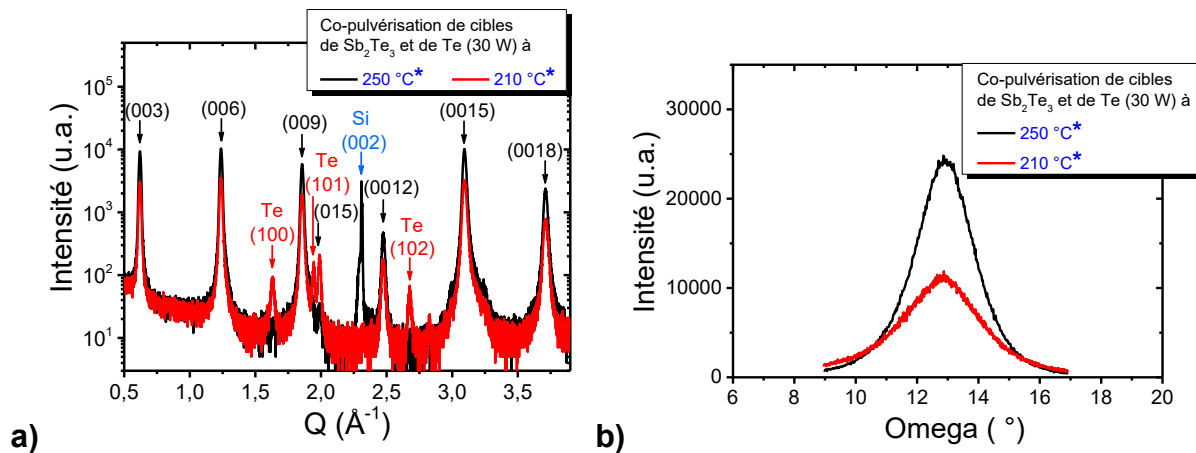


Figure 3.14 : **(a)** Courbes de diffraction pour des échantillons déposés par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te (30 W) à 250 °C^* (en noir) et 210 °C^* (en rouge). Les positions des pics de Bragg du Sb_2Te_3 sont indiquées en noir, tandis que les pics du Te sont indiqués en rouge. **(b)** Rocking curves sur le pic de Bragg ($0\ 0\ 9$) du Sb_2Te_3 pour les deux températures de dépôt. Les courbes ont été réalisées sur l'équipement Empyrean de PANalytical avec un rayonnement $Cu(K\alpha)$ ($\lambda = 1,542\text{ Å}$). Aucun offset n'est appliqué sur ω car la tige de tronçure n'est pas détectable avec l'équipement de XRD de laboratoire.

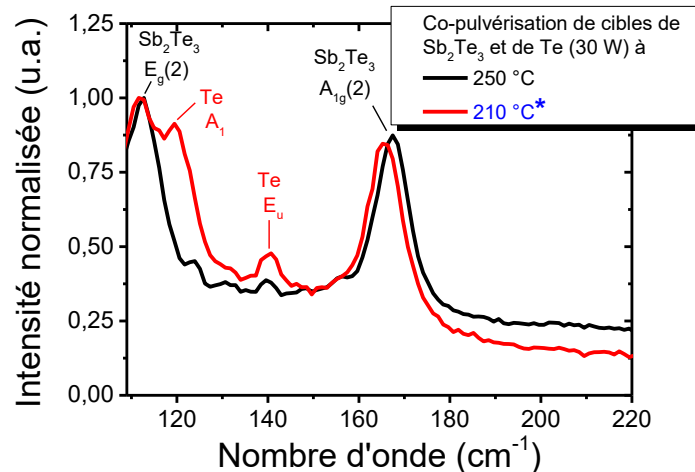


Figure 3.15 : Spectres Raman obtenus à température ambiante d'échantillons déposés par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 (80 W pDC) et de Te (30 W RF) à 250 °C (en noir) et 210 °C^* (en rouge).

Enfin, la diminution de la température du substrat lors du dépôt par co-pulvérisation a un impact important sur la morphologie de la couche comme le montrent les images SEM de la *Figure 3.16* pour des échantillons déposés à 250 °C (a) et 210 °C^* (b). A 250 °C , la couche est homogène sur le substrat, on peut néanmoins reconnaître des domaines cristallins à l'intérieur du film et une certaine rugosité à la surface de la couche. A l'inverse, à 210 °C^* le film est complètement granuleux, même s'il recouvre

le substrat. Il est clair qu'il est important d'avoir une température suffisamment élevée lors du dépôt afin d'avoir un film de Sb_2Te_3 de qualité.

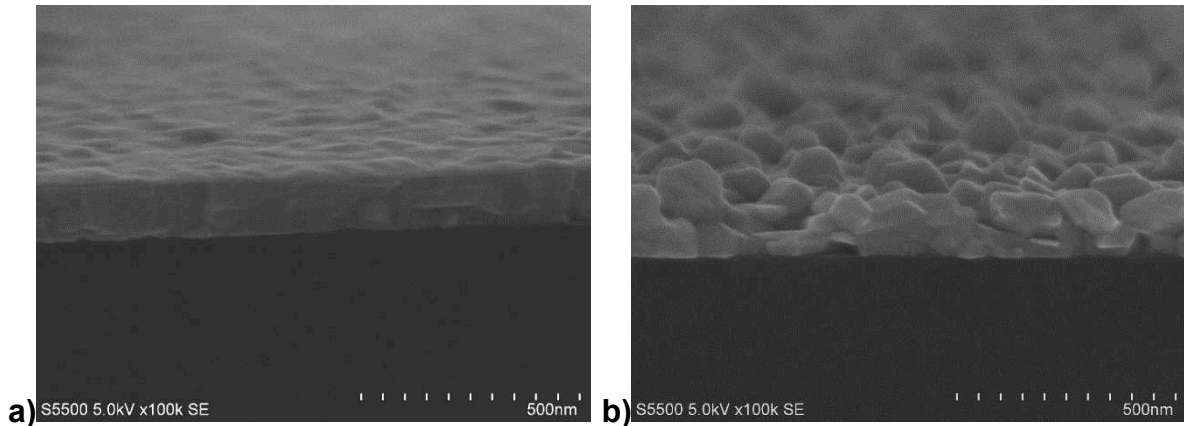


Figure 3.16 : Images SEM de matériaux obtenus par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 (80 W RF) et de Te (30 W RF) déposés à (a) 250 °C et (b) 210 °C*. Les échantillons sont protégés par une couche de SiN_x de 10 nm.

3.1.3.2 Contrôle de la composition et de la vitesse de dépôt des couches de Sb_2Te_3

On propose dans cette partie d'étudier en détail les étapes de la croissance du Sb_2Te_3 par le procédé de co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te, notamment lors des premiers stades de dépôt afin de réaliser une couche ultra-mince. La couche de Sb_2Te_3 présente un intérêt tout particulier dans la réalisation de super-réseaux car elle est utilisée dans la littérature en tant que sous-couche d'orientation (avec une épaisseur de 5 nm). Cette couche nanométrique permet ainsi d'initier la croissance des super-réseaux GeTe/ Sb_2Te_3 .

3.1.3.2.1 Premiers stades de croissance

Ils sont étudiés pour un temps de dépôt court et constant de 16 s réalisé à 250 °C, celui-ci permet ainsi d'avoir un film d'environ 5 nm d'épaisseur. La Figure 3.17.a montre l'évolution de l'épaisseur avec la puissance appliquée sur la cible de Te. On observe une augmentation quasi-linéaire de l'épaisseur avec la puissance. Cette tendance est identique lorsque l'on considère l'évolution de la concentration en atomes de tellure dans le film (Figure 3.18). Ainsi, plus le flux de Te est important, plus il y a d'atomes de Te incorporés dans la couche, ce qui peut sembler trivial. Il est cependant surprenant de voir que ces couches ultra-minces inférieures à 10 nm obtenues par co-pulvérisation puissent avoir une composition en Te bien au-delà de celle du Sb_2Te_3 . Il avait en effet été mesuré par WDXRF sur la Figure 3.3 qu'un film de 100 nm déposé avec 30 W appliqué sur la cible de Te a une composition en Te de 60,8 %at, alors que dans ces mêmes conditions de dépôt, un film d'environ 6 nm a une composition en Te de 68,2 %at. Le spectre Raman d'un dépôt de 6 nm réalisé par co-pulvérisation (30 W appliqué sur la cible de Te) montré sur la Figure 3.19 présente les mêmes modes de vibrations qu'un film plus épais de 100 nm déposé dans les mêmes conditions. Le mode $A_{1g}(2)$ est cependant plus faible en comparaison du mode $E_g(2)$, ce qui est logique car ce mode $A_{1g}(2)$ traduit le déplacement des atomes selon l'axe c du Sb_2Te_3 tandis que le mode $E_g(2)$ est lié à la vibration des atomes dans le plan (a, b) ^[224]. La présence d'un film moins épais signifie que moins d'atomes participent à la vibration selon l'axe c . Aucune contribution des atomes de Te en excès n'est perçue, pour rappel, les protubérances à 124 et 140 cm^{-1} sont attribuables à du bruit de mesure. Des mesures Raman à 10 K permettraient peut-être de visualiser des liaisons Te-Te comme il a pu être fait par Zallo *et al.*^[173] pour des couches minces de GST de 7 nm.

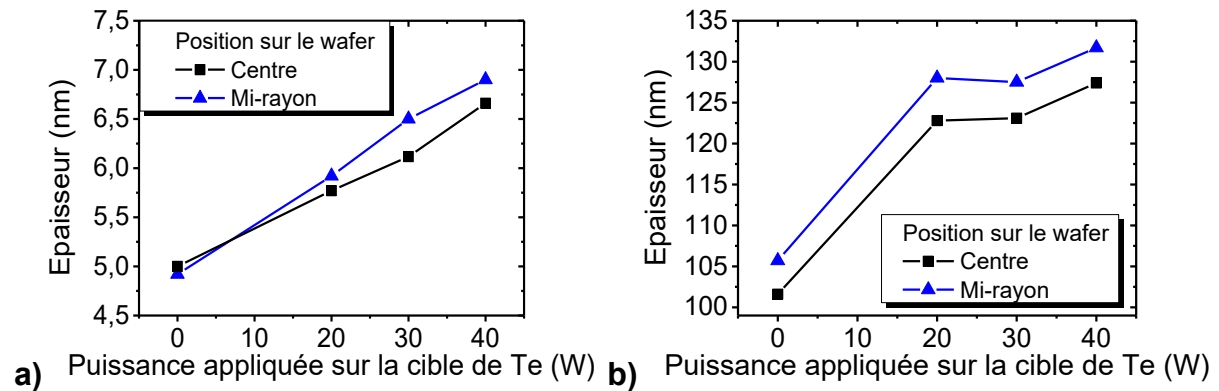


Figure 3.17 : Mesures XRR de l'épaisseur de films déposés à 250 °C par co-pulvérisation de Sb₂Te₃ (puissance fixe de 80 W en pDC) et de Te en fonction de la puissance RF appliquée sur la cible de Te pour des temps de dépôt de 16 s (a) et 368 s (b).

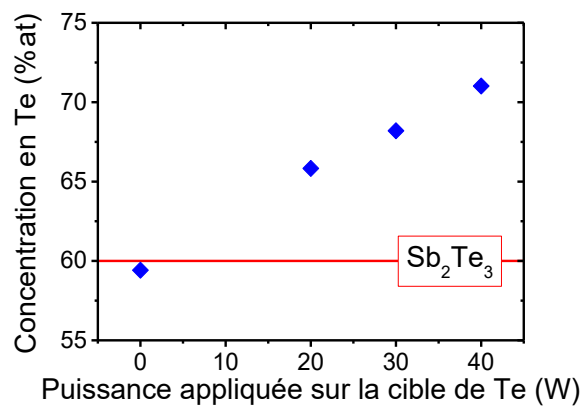


Figure 3.18 : Evolution de la concentration atomique en tellure de couche ultra-minces obtenues par co-pulvérisation à 250 °C des cibles Sb₂Te₃ (80 W en pDC) et Te en fonction de la puissance RF appliquée sur la cible de Te pour des temps de dépôt de 16 s. La ligne rouge horizontale indique la concentration en tellure pour obtenir un Sb₂Te₃ stœchiométrique. Mesures réalisées par WDXRF.

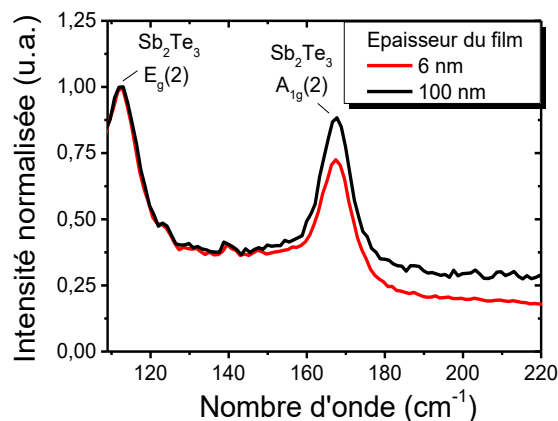


Figure 3.19 : Comparaison de spectres Raman réalisés à température ambiante pour des films de 6 nm (rouge) et de 100 nm (noir) déposés par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te (30 W) à 250°C*.

3.1.3.2.2 Croissance du film

Cette dynamique de croissance est cependant différente lorsque l'on étudie les mêmes variations d'épaisseur et de composition des couches minces déposés pour un temps de dépôt plus long de 368 s (ce qui correspond à une épaisseur de l'ordre de 100 nm). La Figure 3.17.b montre l'évolution de

l'épaisseur des couches avec la puissance appliquée sur la cible de Te. Cette fois-ci, il n'y a pas de comportement linéaire avec une différence notable entre les échantillons déposés sans et avec la cible de Te. L'évolution de la composition avec la puissance appliquée sur la cible de Te n'est pas non plus linéaire comme il a pu être montré sur la *Figure 3.3* avec une saturation de la composition en tellure dès 20 W.

3.1.3.2.3 Etalonnage des temps de dépôt

La *Figure 3.20* montre l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps pour un procédé de co-pulvérisation (30 W appliqué sur la cible de Te). Même si les points situés à 52 s ont un comportement singulier, on observe très clairement une diminution de cette vitesse de dépôt au cours de la croissance de la couche. On peut donc en conclure que dans les premiers stades de la croissance les atomes de Te sont incorporés dans le film et participent directement aux dépôts, tandis qu'à des temps plus longs les atomes de Te sont évaporés. La façon dont les atomes de Te en excès sont incorporés dans la couche va être élucidée dans la partie 3.1.3.3 *Préparation de la surface du substrat de silicium* qui suit. Les vitesses de dépôt de la *Figure 3.20* vont de plus permettre de déterminer les temps nécessaires pour réaliser les couches de Sb_2Te_3 dans les super-réseaux, même si les temps courts devront être arrondis à 2 s près afin de garantir l'homogénéité de la couche sur le *wafer* (en lien avec la vitesse de rotation du substrat de 30 tours par minute).

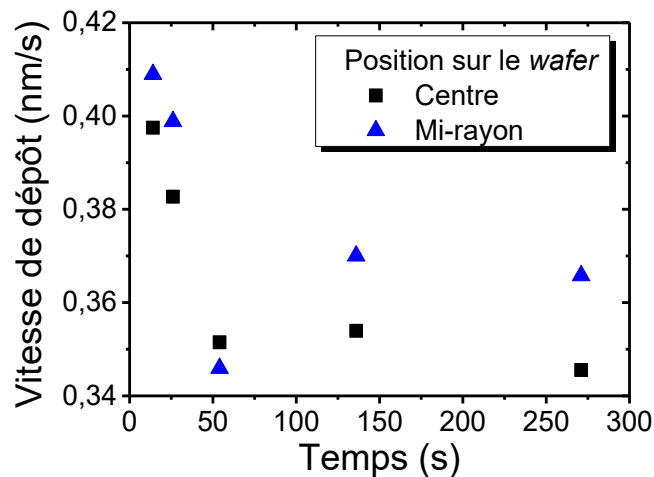


Figure 3.20 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps pour une couche mince réalisée par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 (80 W pDC) et de Te (30 W RF) à 250 °C.*

3.1.3.2.4 Homogénéité des dépôts sur substrats de 200 mm

Avec ces dépôts réalisés en température et ce procédé de co-pulvérisation, on peut se demander si les couches minces déposées sont homogènes sur substrats de 200 mm. Les *Figure 3.17.a* et *Figure 3.17.b* montrent l'épaisseur du film pour des mesures réalisées au centre et à mi-rayon. On observe un écart notable d'épaisseur entre ces deux mesures pour les couches épaisses avec des valeurs qui diffèrent d'environ 4 %. Cependant, la chambre de co-pulvérisation de l'équipement CLN200 possède une inhomogénéité inhérente sur l'épaisseur déposée, déterminée à 4 % lors de son acceptation. Cette valeur est donc conforme aux caractéristiques de l'équipement et il n'y a pas de dégradation de l'homogénéité des épaisseurs des films déposés avec une température du substrat à 250 °C.

La *Figure 3.21* présente des cartographies de composition en Te réalisées par WDXRF sur 17 points de mesures pour des *wafers* de silicium de 200 mm de diamètre comportant un dépôt de 6 nm et 100 nm de Sb_2Te_3 . On peut noter que pour le dépôt épais de la *Figure 3.21.b*, l'écart maximal de composition n'est que de 0,2 %at, ce qui montre une excellente homogénéité. Pour le dépôt plus fin de 6 nm de la

Figure 3.21.a, l'écart maximal est plus important avec une valeur de 1,6 %at. Même s'il semble qu'une croix se dessine, il n'y a pas de zone singulièrement différente. L'écart de concentration entre les différents points peut être lié au faible signal détecté qui augmente l'incertitude de mesure, cet échantillon est en effet presque 50 fois moins épais que celui de la Figure 3.21.b.

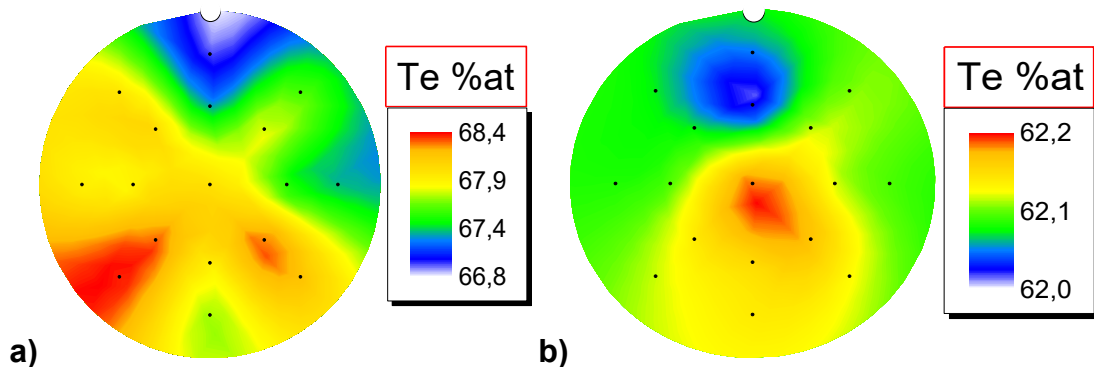


Figure 3.21 : Cartographie de composition en Te de films de (a) 6 nm et de (b) 100 nm de Sb_2Te_3 déposés par co-pulvérisation à partir d'une cible de Sb_2Te_3 (80 W en pDC) et d'une cible de Te (30 W en RF) à 250 °C*. Pour chaque plaque, 17 points de mesures indiqués par des points noirs ont été réalisés.

D'un point de vue général, le dépôt par co-pulvérisation d'un Sb_2Te_3 stoechiométrique et cristallin présente une bonne homogénéité sur tout un wafer de 200 mm, ce qui montre la possible industrialisation de ce type de matériau en couche mince.

3.1.3.3 Préparation de la surface du substrat de silicium

On a pu observer dans les développements précédents une différence entre les premiers stades et la suite de la croissance des films de Sb_2Te_3 . La puissance appliquée sur la cible de Te impacte différemment la composition et l'épaisseur des couches en fonction du temps de dépôt. Comment donc expliquer le fait qu'une couche épaisse de Sb_2Te_3 semble désorber les atomes de Te ajoutés en excès, tandis qu'une très mince semble les incorporer.

Visualisation directe de la préparation de surface par HAADF-STEM

La réponse est apportée en visualisant l'interface entre le matériau Sb_xTe_y déposé et le substrat de silicium amorphisé par désoxydation par pulvérisation d'ions Ar^+ . La Figure 3.22.a montre une image HAADF-STEM (pour High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy, voir le chapitre 2 pour des détails sur la technique) du matériau Sb_8Te_9 déficitaire en tellure obtenu par pulvérisation d'une cible de Sb_2Te_3 . Le fait que l'on ne visualise pas très clairement les colonnes atomiques est lié aux fautes d'empilements causées par les biplans de Sb_2 et surtout à l'épaisseur importante de la lame TEM (d'environ 100 nm). On peut voir sur cette image en partant du bas : les plans atomiques du wafer de Si monocristallin, la zone amorphe de Si (d'environ 2 nm) plus sombre car ne présentant pas de colonnes atomiques définies et la croissance directe du Sb_8Te_9 sur celui-ci. Pour rappel, en HAADF-STEM, les éléments lourds (Sb et Te) sont plus brillants que les éléments légers (Si). Il n'y a donc pas de couche d'interface entre le Sb_8Te_9 et le substrat. On remarque une désorientation de 4° des plans atomiques vis-à-vis de la normale du substrat. Cette valeur est comparable à la désorientation des cristaux mesurée par XRD dans la Figure 3.10.

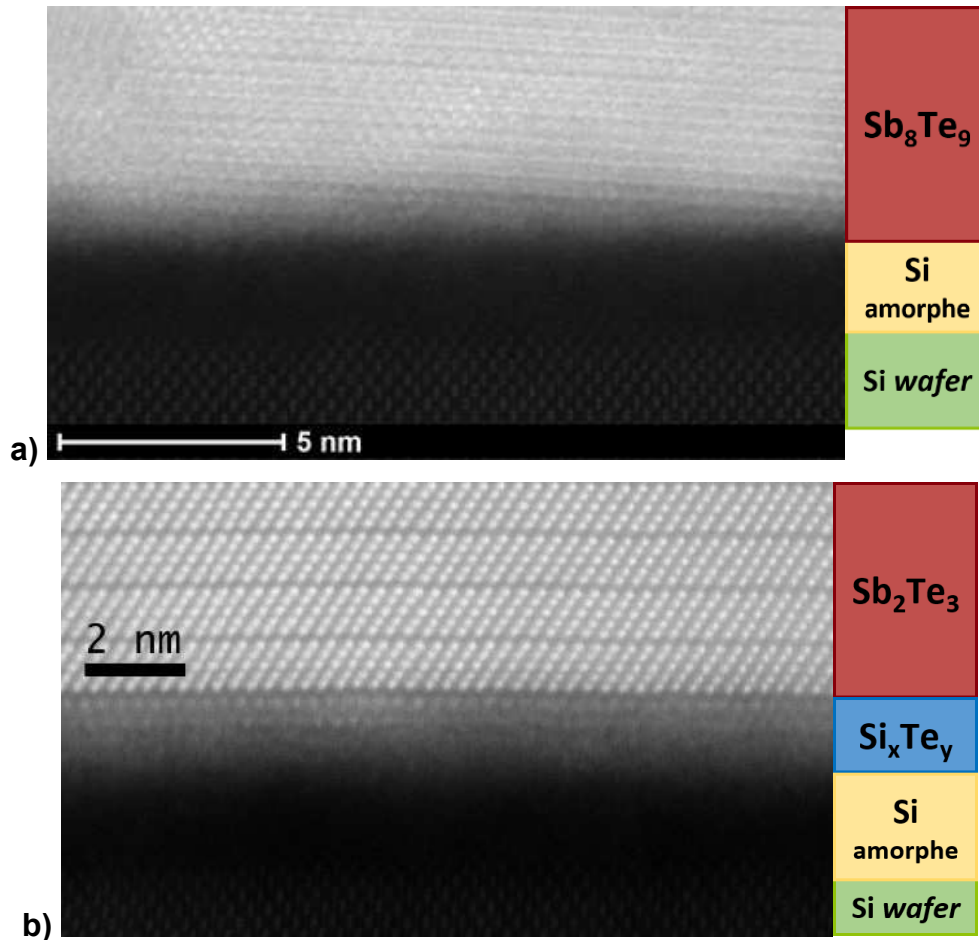


Figure 3.22 : Images HAADF-STEM de l'interface entre le Si amorphe issu de la désoxydation du Si (001) par pulvérisation d'ion Ar^+ et le matériau Sb_xTe_y : **(a)** échantillon déposé par pulvérisation d'une cible de Sb_2Te_3 à 250 °C et **(b)** échantillon déposé par co-pulvérisation de cible de Sb_2Te_3 (80 W pDC) et de Te (30 W RF) à 250 °C. Une couche intermédiaire permettant une structuration verticale du Sb_2Te_3 est présente sur l'image (b). La faible résolution atomique de l'image (a) est liée à la présence de fautes d'empilement et à une épaisseur plus importante de la lame TEM.

En revanche, la Figure 3.22.b montre l'interface d'un Sb_2Te_3 déposé par co-pulvérisation d'une cible de Sb_2Te_3 et de Te (30 W). Les colonnes atomiques du matériau cristallin sont cette fois-ci très bien résolues (en lien avec la bonne préparation de la lame TEM qui aboutit à une épaisseur d'environ 40 nm), les positions atomiques correspondent tout à fait à un matériau Sb_2Te_3 (voir la partie 1.2.3.1.1 Structure du Sb_2Te_3 du chapitre 1). On a donc bien une confirmation visuelle que le procédé de co-pulvérisation permet d'obtenir un matériau stœchiométrique. De plus, les plans atomiques (0 0 l) du Sb_2Te_3 sont rigoureusement orthogonaux à la normale du substrat, il y a donc eu une suppression du désalignement des cristaux. Cette correction trouve son origine par la présence d'une couche intermédiaire entre le Si amorphe et le Sb_2Te_3 , celle-ci se structurant petit à petit jusqu'à former une monocouche atomique qui permet la croissance du Sb_2Te_3 par épitaxie de vdW. La Figure 3.23 montre une coupe verticale de l'intensité intégrée sur toute la largeur de l'image de la Figure 3.22.b. Les variations de cette intensité permettent d'identifier plus facilement les différentes couches empilées. L'origine a été prise en bas de l'image, on y retrouve donc le Si monocristallin du wafer. A partir d'environ 1,6 nm, il y a un léger creux d'intensité qui correspond à la zone de silicium amorphe, c'est la disparition des colonnes atomiques du Si qui est responsable de cette diminution. L'augmentation progressive d'intensité au-delà de 3,5 nm signifie qu'il y a de plus en plus d'atomes lourds, vraisemblablement du Te dont l'identité sera justifiée par WDXRF dans la suite. Il est difficile de savoir s'il y a formation d'un alliage amorphe de Si_xTe_y , mais la présence de cette augmentation progressive

d'intensité signifie que cette couche n'est pas homogène et forme un gradient de Si et de Te. Il n'est en effet pas garanti que la température du substrat ait été suffisante pour permettre le mélange des atomes. La phase de Te peut être superposée au Si amorphe avec une légère voir aucune interdiffusion. La rugosité importante du Si amorphe issue de la désoxydation par pulvérisation d'ions Ar^+ expliquerait ainsi cette augmentation d'intensité. Toujours est-il que cette zone de 1,7 nm se structure jusqu'à former une monocouche de Te, bien visible sur les *Figure 3.22.b* et *Figure 3.23*, à partir de laquelle le Sb_2Te_3 croît par épitaxie. Deux blocs (ou *quintuple layers QL*) de Sb_2Te_3 sont visibles sur la coupe d'intensité de la *Figure 3.23*, ils sont reconnaissables par la présence de cinq plans atomiques (deux de Sb et trois de Te) séparés par des gaps de van der Waals (vdW).

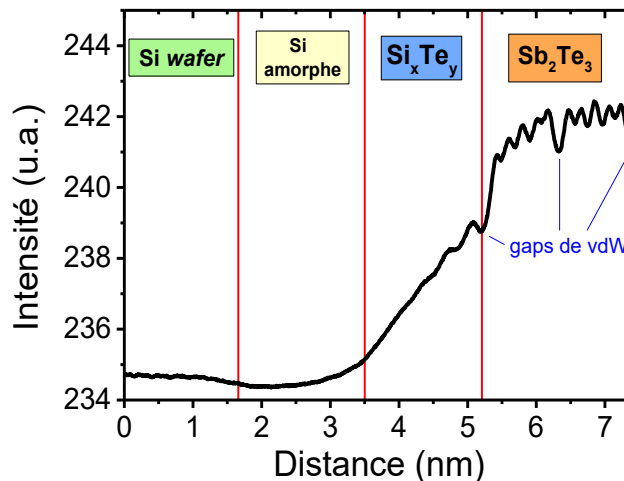


Figure 3.23 : Coupe verticale d'intensité de l'image HAADF-STEM présente sur la Figure 3.22.b. Les différentes couches de l'empilement sont identifiées par les traits verticaux. L'origine de la courbe à distance 0 correspond au bas de l'image de la Figure 3.22.b. Deux QL de Sb_2Te_3 sont mis en évidence.

Des études contemporaines de cette thèse ont aussi montré à partir de 2016 des images HAADF-STEM permettant d'identifier la présence d'une monocouche entre un substrat cristallin de Si (111) obtenu par désoxydation HF et un $\text{GST}^{[230]}$ ou un $\text{Sb}_2\text{Te}_3^{[170]}$ épitaxié par la technique de PLD (*Pulsed Laser Deposition*) lorsque la température du substrat est suffisamment élevée. Les auteurs n'identifient pas clairement la composition de cette monocouche, mais supposent qu'il s'agit d'un mélange Sb/Te.

Il est donc légitime d'identifier cette sous-couche de croissance de 1,7 nm par une couche riche en Te, d'autant plus que ces atomes ont été apportés en excès lors de la pulvérisation de la cible de Te. Un point intéressant est la distance de $3,50 \pm 0,06 \text{ \AA}$ entre la monocouche de Te structurée et la première QL de Sb_2Te_3 formant un gap de vdW. Cette valeur est plus élevée que celle de $3,03 \pm 0,06 \text{ \AA}$ pour les gaps de vdW présents dans le film de Sb_2Te_3 de la *Figure 3.22.b*. Cette caractéristique a déjà été observée pour un dépôt MBE par reprise d'épitaxie sur $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-\text{Sb}$ d'une couche d'accroche de Sb_2Te_3 servant à la réalisation de super-réseaux $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3^{[150]}$. Un gap de vdW de $3,32 \text{ \AA}$ entre la monocouche d'interface (considérée comme un plan de Sb dans cette étude) et le Sb_2Te_3 est trouvé, tandis que des gaps de vdW de $2,96 \text{ \AA}$ sont déterminés au sein du Sb_2Te_3 . Les auteurs attribuent cette valeur plus importante à l'accord entre les paramètres de maille du Si (111) et du Sb_2Te_3 . Kooi *et al.* ont de plus révélé lors de la conférence E/PCOS 2017 à Aachen (les articles ne sont à ce jour pas encore parus) un fait intéressant sur l'interface des matériaux $\text{Sb}_2\text{Te}_3^{[172]}$, de $\text{GeTe}^{[148]}$ ou de super-réseau $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3^{[150]}$ déposés par MBE sur une surface $\text{Si}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})-\text{Sb}$ (reconstruction d'un $\text{Si}(111)-\text{H}$ par ajout d'une monocouche d'antimoine). La monocouche de Sb initialement présente avant le dépôt se substitue lors de la croissance de ces matériaux pour devenir une monocouche de Te. Ils ont pu visualiser le phénomène par la technique d'EDX (pour *Energy Dispersive X-ray Analysis*) et EELS (pour *Electron Energy Loss Spectroscopy*) dans deux équipements HRTEM différents fonctionnant avec

une tension réduite de 100 et 150 kV. Cette tension permet d'effectuer des acquisitions plus longues sans endommager l'échantillon et tout en conservant la résolution atomique.

Mise en évidence de la passivation du Te par WDXRF

La confirmation qu'il s'agit d'atomes de Te et non d'atomes de Sb à l'interface avec le Si amorphe est apportée par des mesures avec la technique de WDXRF. En sachant que cette technique permet d'avoir une mesure de la concentration sur l'intégralité de la couche déposée et que l'épaisseur de cette sous-couche est fixe pour une puissance donnée sur la cible de Te, la variation de l'épaisseur de Sb₂Te₃ doit avoir un impact sur le rapport des concentrations atomiques de Te et Sb. C'est effectivement ce que l'on observe sur *Figure 3.24.a* qui montre l'évolution du rapport des concentrations atomiques Te/Sb (mesurées par WDXRF) en fonction de l'épaisseur totale de la couche. On remarque une diminution de la concentration en Te avec des épaisseurs plus importantes. Pour le point d'environ 100 nm, le rapport Te/Sb n'est pas égal à 1,5 (qui correspondrait à précisément 60 %at de Te) car les dépôts ont été réalisés à 250 °C*, ce qui aboutit à une concentration de 62,5 %at en Te. En faisant l'hypothèse qu'une couche de Te se situe sous le Sb₂Te₃ comme schématisé sur la *Figure 3.24.b*, on propose de simuler cette décroissance à partir d'un modèle simple et d'estimer l'épaisseur de cette sous-couche de Te. La prise en compte de la couche réelle de Si_xTe_y sous forme de gradient est en effet complexe à cause de la méconnaissance des rapports de composition et de la morphologie de cette couche.

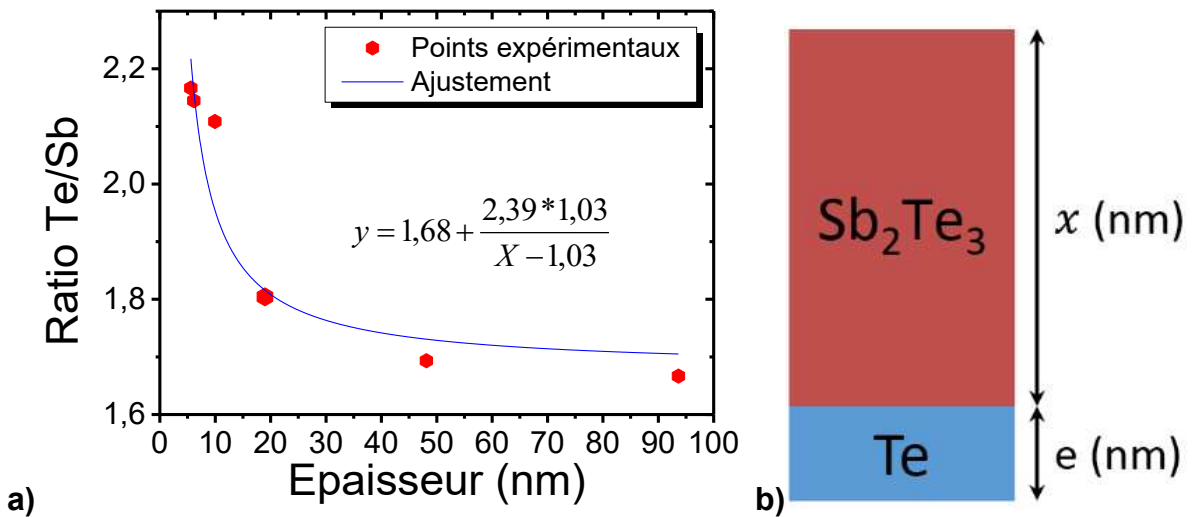


Figure 3.24 : (a) Evolution du ratio de concentration atomique Te/Sb en fonction de l'épaisseur totale du dépôt de Sb₂Te₃ par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ (80 W pDC) et de Te (30 W RF) à 250 °C*. Les mesures ont été effectuées par WDXRF. (b) Schéma d'une couche de Te enterrée sous le dépôt de Sb₂Te₃.

En effectuant un bilan de matière sur l'ensemble des deux couches Te et Sb₂Te₃ (en supposant qu'elles soient parfaitement stœchiométriques), on peut montrer que le ratio atomique de Te/Sb s'écrit :

$$\frac{Te}{Sb} = \frac{3}{2} + \frac{5 * e * \rho_{Te} * M(Sb_2Te_3)}{2 * x * \rho_{Sb_2Te_3} * M(Te)} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Avec ρ les masses volumiques, M les masses molaires, e et x les épaisseurs des couches de Te et de Sb₂Te₃ respectivement. La formule (Eq. 3.1) peut être réécrite sous la forme :

$$\frac{Te}{Sb} = a + \frac{b * e}{x - e} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Avec $a = \frac{3}{2}$ qui traduit la stœchiométrie du matériau Sb₂Te₃, $b = \frac{5 * \rho_{Te} * M(Sb_2Te_3)}{2 * \rho_{Sb_2Te_3} * M(Te)}$ une constante et $X = x + e$ l'épaisseur totale de la couche mesurée par XRR. En considérant les données physiques $\rho_{Te} =$

6,24 g.cm⁻³, $\rho_{Sb} = 6,691 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{Sb_2Te_3} = 6,4 \text{ g.cm}^{-3}$, $M(Te) = 127,60 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(Sb) = 121,760 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(Sb_2Te_3) = 125,264 \text{ g.mol}^{-1}$ on obtient la valeur $b = 2,39$. Le paramètre a doit être considéré dans l'ajustement, car il ne peut être rigoureusement égal à 1,5 à cause de la justesse de la mesure et de notre température de 250 °C*. Un ajustement de la courbe expérimentale $Te/Sb = f(X)$ est ainsi réalisé sur la *Figure 3.24.a* en faisant varier les paramètres a et e . On obtient les valeurs $a = 1,68$ et $e = 1,03 \text{ nm}$ avec un ajustement convenable des points expérimentaux. Cette valeur d'épaisseur de la couche du Te est plus faible que celle de 1,7 nm déterminée par HAADF-STEM. L'écart est lié à l'hypothèse du modèle qui considère une couche uniforme de Te ayant les mêmes caractéristiques que le matériau massif. Une couche de Si_xTe_y, potentiellement formée d'un gradient entre les deux éléments a en effet été observée sur la *Figure 3.22.b*.

Enfin, pour valider le modèle, il est nécessaire de vérifier que la couche de Sb₂Te₃ n'impacte pas la fluorescence aux rayons X de cette sous-couche de Te. Différents effets peuvent être responsables de l'atténuation des rayons X : l'effet photoélectrique, l'effet Compton, l'effet Rayleigh et la production de paires électron-positron. A basse énergie (la raie de fluorescence du Te mesuré est la L_α à 3768 eV), l'effet photoélectrique et la diffusion Rayleigh sont prépondérants. Ces effets sont pris en compte dans un coefficient d'atténuation μ/ρ . Bardet^[231] montre en 1977 que ce coefficient d'atténuation massique peut s'écrire sous la forme $\mu/\rho = C \cdot \lambda^a \cdot Z^b$ avec Z le numéro atomique de l'élément absorbant, $a = 2,44$, $b = 3,47$ et $C = 2,73 \cdot 10^{-5}$ pour les atomes de Te et de Sb dans la gamme d'absorption de l'émission TeL_α à 3768 eV ($\lambda = 3,2905 \text{ \AA}$). On obtient ainsi les valeurs $\mu/\rho = 449,6 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour l'élément Te, $\mu/\rho = 420,3 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour l'élément Sb et ainsi un coefficient moyen pour Sb₂Te₃ de $\mu/\rho = 437,9 \text{ cm}^2/\text{g}$. L'intensité de fluorescence des rayons X diminuant selon la loi de Beer-Lambert $I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot x}$, dans le cas d'une épaisseur de Sb₂Te₃ de 100 nm (le cas le plus défavorable avec l'épaisseur maximale des mesures expérimentales) le facteur de transmission est de 0,97. On a donc seulement une absorption de 3 % du signal du Te par le Sb₂Te₃, les mesures sont donc faiblement écrantées et le modèle confirmé.

Ce modèle de « couche de passivation de Te » permet d'expliquer les comportements en fonction de la puissance sur la cible de Te appliquée pour les couches ultra-minces (environ 5 nm) de la *Figure 3.18*. En couche ultra-mince, l'augmentation de la puissance sur la cible de Te augmente l'épaisseur de cette couche de Te et donc la concentration totale en Te du film. En adaptant l'équation (Eq. 3.2), l'épaisseur de la couche de Te pure peut être modifiée en :

$$e = \frac{X \cdot \left(\frac{Te}{Sb} - a \right)}{b + \frac{Te}{Sb} - a} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

On obtient ainsi pour les échantillons des *Figure 3.17.a* et *Figure 3.18* une épaisseur de la sous-couche de Te pure de 0,6 nm pour la puissance de 20 W, 1,0 nm pour 30 W et 1,5 nm pour 40 W.

En couche de Sb₂Te₃ plus épaisse (de l'ordre de 100 nm), pour toutes les puissances appliquées sur la cible de Te, cette sous-couche de Te est négligeable vis-à-vis du reste du film. Elle ne participe donc que très peu à la concentration totale et les films ont la même concentration pour les différentes puissances. L'augmentation de l'épaisseur brusque de plus de 20% avec l'ajout de la cible de Te sur la *Figure 3.17.b* pouvant provenir d'une meilleure incorporation des atomes de Sb liée aux atomes de Te en excès.

A noter que des séries d'échantillons similaires ont aussi été déposées avec une température de 210 °C* ou à température ambiante. Le phénomène de passivation par une couche de Te a aussi été observé pour ces échantillons, mais de façon moins marqué du fait de la présence de grains de Te dans la totalité du film.

Validation de la passivation du Te par XRR

La spectroscopie Raman à température ambiante n’ayant pas permis de détecter cette sous-couche de Te (Figure 3.19), c’est avec la technique de XRR (pour *X-Ray Reflectivity*) que sa présence peut être confirmée. La prise en compte de cette sous-couche de Te (formant une sorte d’alliage avec le Si) dans les modélisations des courbes XRR améliore grandement l’ajustement avec les courbes expérimentales. La Figure 3.25.a montre des courbes XRR pour un échantillon déposé par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te (30 W) à 250 °C* pendant 16 s. Il faut bien préciser que cet échantillon ne possède pas de couche de protection de SiN_x. Trois mesures ont été faites à la suite au centre du *wafer* après un temps de 1, 15 et 30 min après sa remise à l’air, chaque mesure prend environ 7 min. On peut remarquer une forte variation de la forme des courbes en fonction du moment de la mesure, car il y a une rapide oxydation de la surface du Sb₂Te₃ et le possible dépôt de produits carbonés. Les acquisitions doivent être réalisées de manière enchaînée juste après le dépôt pour éviter ce phénomène, comme sur la courbe noire de la Figure 3.25.a à 1min. Les Figure 3.25.b et Figure 3.25.c montrent les courbes expérimentales isolées pour les temps de 1 et 30 min ainsi que leurs modélisations. Les paramètres des modélisations sont renseignés dans le Tableau 3.4. La modélisation de la courbe à 1 min correspond à un Sb₂Te₃ (avec une densité de 6,4 g.cm⁻³ identique au matériau massif) avec une sous-couche pouvant être un Si_xTe_y. La densité de cette sous-couche de 3,7 est trop faible pour correspondre à une couche de Te (densité de 6,24 g.cm⁻³), mais pourrait correspondre à un alliage Si_xTe_y avec une densité intermédiaire entre le Si (densité de 2,3 g.cm⁻³) et le Te. Son épaisseur de 1,2 nm est du même ordre de grandeur que celle déterminée par HAADF-STEM (1,7 nm) et celle (1,0 nm) déduite de l’analyse des mesures par WDRRF de la composition en fonction de l’épaisseur du dépôt. La suppression de cette sous-couche dégrade fortement la modélisation, il est donc nécessaire de l’incorporer pour le traitement.

1 min	<i>Epaisseur (nm)</i>	<i>Rugosité (nm)</i>	<i>Densité</i>
<i>Sb₂Te₃</i>	6,1	0,6	6,4
<i>Si_xTe_y</i>	1,2	0,5	3,7
<i>Si wafer</i>	/	0	2,3

30 min	<i>Epaisseur (nm)</i>	<i>Rugosité (nm)</i>	<i>Densité</i>
<i>Oxyde</i>	1,0	0,6	2,8
<i>Sb₂Te₃</i>	5,8	0,9	6,4
<i>Si_xTe_y</i>	1,2	0,6	3,7
<i>Si wafer</i>	/	0	2,3

Tableau 3.4 : Bilan des couches et des paramètres d’ajustement utilisés pour modéliser les courbes XRR des Figure 3.25.b et 3.25.c.

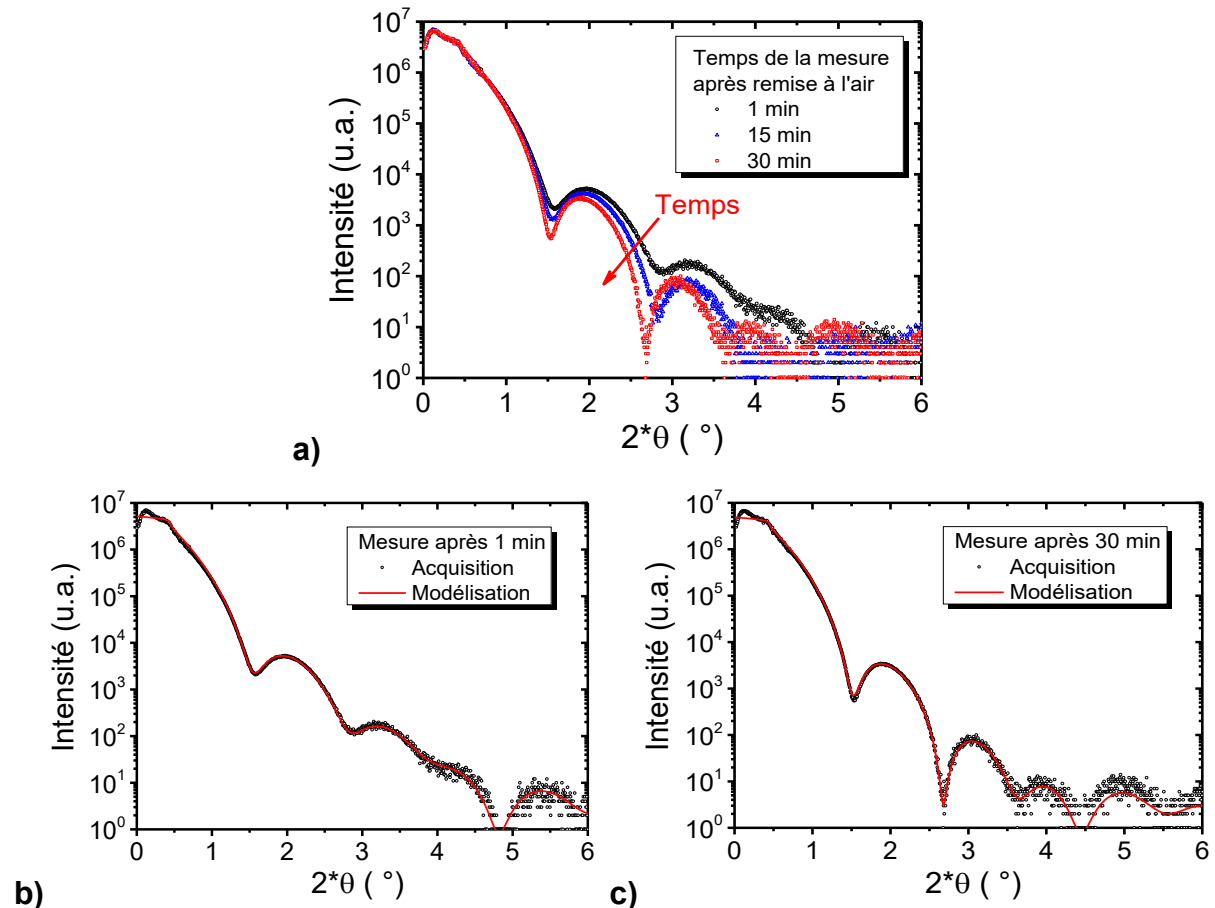


Figure 3.25 : (a) Courbes XRR d'un film de Sb₂Te₃ ultra-mince déposé par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te (30 W) à 250 °C* pendant 16 s et enregistrées à différents temps après sa remise à l'air. Courbes XRR expérimentales et leur modélisation pour (b) 1 min et (c) 30 min après remise à l'air de l'échantillon. Les courbes ont été réalisées sur l'équipement D8 Fabline de Bruker (Cu(K α), $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) et traitées avec le logiciel Leptos.

L'ajustement de la mesure effectuée à 30 min nécessite l'ajout d'une couche supplémentaire au-dessus du Sb₂Te₃, elle conserve la passivation de Si_xTe_y avec les mêmes caractéristiques que pour la mesure 1 min. L'épaisseur de la couche de Sb₂Te₃ est légèrement plus faible (de 0,3 nm), ce qui laisse à penser qu'une partie s'est oxydée et participe à la couche de surface. Cette couche de surface a une épaisseur de 1,0 nm et une densité faible, il semble qu'elle soit constituée d'éléments légers comme de l'oxygène et du carbone. Elle constitue une couche d'oxydation et de pollution.

3.1.3.4 Influence du substrat sur la couche de Sb₂Te₃ stœchiométrique

Dans l'ensemble des études précédentes, le substrat considéré a été du Si désoxydé par pulvérisation d'ions Ar⁺. Il a été avancé par Saito *et al.*^[167] que la croissance par épitaxie de vdW du Sb₂Te₃ sur un substrat ne peut se faire que s'il y a sélectivité chimique entre le Sb et le Te vis-à-vis des atomes du substrat. Ainsi, toute liaison chimique d'un Sb avec un élément du substrat provoquera l'apparition d'un grain cristallin désorienté. Les auteurs prédisent qu'il ne peut y avoir dépôt d'une couche de Sb₂Te₃ orienté que sur les substrats constitués des éléments Si, P, Ge, W, Re et Pb. Tous les autres éléments chimiques, y compris les matériaux oxydés, sont défavorables pour cette croissance. Qu'en est-il pour le procédé de co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te ? La passivation du substrat par la sous-couche de Te permet-elle de faire croître du Sb₂Te₃ sur tout type de substrat ?

3.1 Epitaxie van der Waals de couches de Sb₂Te₃ par co-pulvérisation

On propose donc d'étudier la croissance du Sb₂Te₃ par co-pulvérisation sur différents substrats tels que le Si avec oxyde natif, le WSi et le TiN. Ces deux derniers matériaux sont couramment utilisés comme électrodes pour les mémoires PCM (pour *Phase Change Memories*), ainsi l'intégration du Sb₂Te₃ épitaxié avec ces matériaux présente donc un grand intérêt pour les applications. A noter que les matériaux WSi et TiN ont été préalablement désoxydés par pulvérisation d'ions Ar⁺ selon le même procédé que pour le Si. L'ensemble des courbes de diffraction sont équivalentes à celle de l'échantillon déposé sur Si désoxydé qui avait été précédemment identifié comme étant un Sb₂Te₃ stœchiométrique et orienté selon l'axe (0 0 l) du cristal. La Figure 3.26.a montre un agrandissement des courbes XRD sur les pics de Bragg (0 0 9) et (0 1 5) pour les échantillons de Sb₂Te₃ déposés sur les différents substrats à 250 °C*. La comparaison entre les courbes montre que la position du pic de Bragg (0 0 9) du Sb₂Te₃ est quasi identique pour tous les échantillons. Les *rocking curves* réalisés sur le pic de Bragg (0 0 9) de chaque échantillon sur la Figure 3.26.b confirment que l'on a bien des cristaux de Sb₂Te₃ très fortement texturés en (0 0 l) dans la direction de la normale du substrat. Les différences de largeur entre les *rocking curves* des échantillons expliquent les variations d'intensités du pic de Bragg (0 0 9) de la Figure 3.26.a, elles sont liées à l'orientation des cristaux qui sont mieux orientés verticalement pour les substrats WSi et Si avec oxyde natif. On remarque donc que le Si désoxydé par pulvérisation Ar⁺ n'est pas un substrat de choix pour obtenir des cristaux de Sb₂Te₃ les mieux orientés. Il est possible qu'il y ait un lien entre la rugosité du substrat de départ et la largeur des *rocking curves*, l'éclaircissement de ce point demande des études supplémentaires.

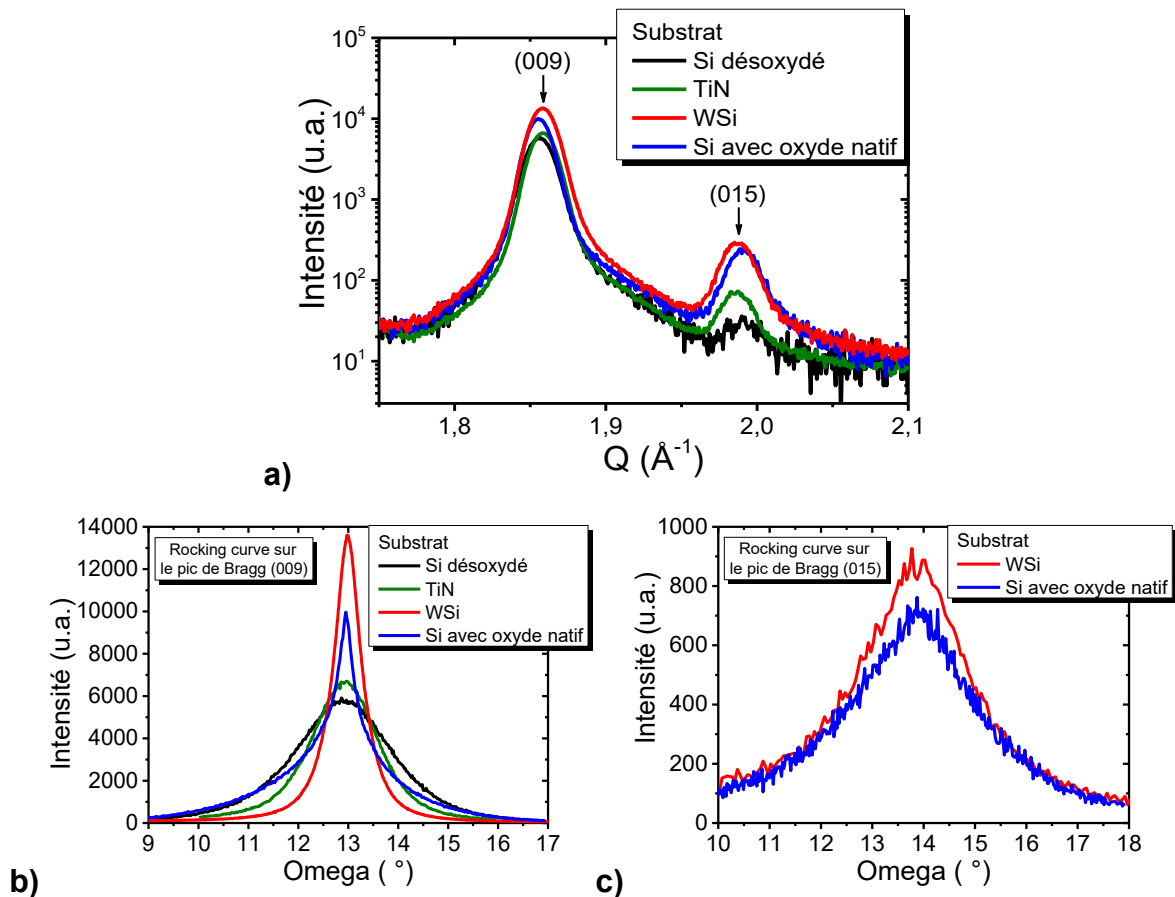


Figure 3.26 : **(a)** Courbes de XRD d'échantillons de 100 nm déposés par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te (30 W) à 250 °C* sur différents substrats. L'indexation des pics de Bragg du Sb₂Te₃ est indiquée. Aucune valeur d'offset sur ω n'a été appliquée pour les différentes courbes. **(b)** Rocking curves sur le pic de Bragg (0 0 9) du Sb₂Te₃ pour les différents substrats. **(c)** Rocking curves sur le pic de Bragg (0 1 5) du Sb₂Te₃ déposé sur WSi et oxyde natif de Si. Les courbes ont été réalisées sur l'équipement Empyrean de PANalytical avec un rayonnement Cu(K α) ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$).

Cependant, on constate sur la *Figure 3.26.b* la présence du pic (0 1 5) du Sb₂Te₃. Son apparition avait été attribuée à une température du substrat Si un peu faible avec la consigne de 250 °C* (mais ne pouvant malheureusement pas être supérieure). Il semble que ce problème perdure avec les autres substrats, voir s'exalte. L'intensité du pic (0 1 5) est devenue suffisante pour permettre la réalisation des *rocking curves* de la *Figure 3.26.c* (pour les échantillons WSi et Si avec oxyde natif). La présence de pics sur les *rocking curves* signifie que la désorientation des cristaux de Sb₂Te₃ par rapport à la normale du substrat n'est pas permise dans toutes les directions. Seulement deux orientations existent donc dans ces films, avec l'orientation (0 0 *l*) verticale prépondérante et une seconde à 59° minoritaire, liée à la détection des plans (0 1 5) parallèles au substrat. A noter en faisant le ratio d'intensité des pics de Bragg (0 0 9) et (0 1 5) qu'environ 400 ppm des cristaux ont cette désorientation de 59° pour le WSi.

De plus, la présence du pic de Bragg (0 1 5) en plus des pics (0 0 *l*) permet de faire une estimation des paramètres de maille *a* et *c* pour chacun des Sb₂Te₃ déposés sur ces différents substrats en faisant la supposition que les propriétés des cristaux sont isotropes avec la désorientation. Le bilan de ces paramètres figure dans le *Tableau 3.5*. On peut voir qu'il y a quelques différences en fonction des substrats, deux groupes se distinguent. Le Si désoxydé et avec oxyde natif d'un côté, le TiN et WSi de l'autre. Les Sb₂Te₃ sur TiN et WSi ont un paramètre de maille *c* environ 0,03 Å supérieur et un paramètre de maille *a* environ 0,013 Å inférieur. La présence d'une contrainte horizontale se compense par un relâchement dans la direction verticale.

Substrat	<i>c</i> (Å)	<i>a</i> (Å)
Si désoxydé	30,493(5)	4,263(2) ¹
Si avec oxyde natif	30,501(5)	4,263(8)
WSi	30,465(5)	4,276(8)
TiN	30,459(5)	4,278(8)

Tableau 3.5 : Bilan des paramètres de maille a et c déterminés par XRD des Sb₂Te₃ déposés sur différents substrats. ¹ A cause de l'intensité trop faible du pic (0 1 5), le paramètre de maille a placé est celui précédemment déterminé par mesure In-plane au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs.

En conclusion, à la différence de ce qui a été énoncé par Saito *et al.*^[167], le procédé de co-pulvérisation de cible de Sb₂Te₃ et de Te permet de croître un Sb₂Te₃ épitaxié (sans orientation préférentielle dans le plan parallèle à la surface du substrat) sur tout type de substrat grâce à la passivation par la sous-couche de Te. Ce résultat est fondamental car il montre la possibilité de déposer des super-réseaux à partir d'une sous-couche de Sb₂Te₃ sur des électrodes en vue d'une intégration dans des dispositifs mémoires.

3.1.3.5 Conclusion sur la co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te

L'ajout de la cible de Te dans le procédé de co-pulvérisation avec la cible de Sb₂Te₃ a donc montré deux impacts importants sur le dépôt lorsque la température du substrat est suffisamment élevée :

- Premièrement il permet de corriger la composition du film initialement déficitaire en tellure afin de faire croître par épitaxie vdW le composé défini Sb₂Te₃ avec la bonne stœchiométrie.
- Deuxièmement, il permet de structurer le Sb₂Te₃ rigoureusement à la verticale du substrat. La formation d'une couche de passivation de Te sous le Sb₂Te₃ sur tout type de substrat permet de réaliser cette croissance.

3.2 Croissance des films de GeTe

Après avoir optimisé le dépôt des couches de Sb_2Te_3 , l'étude du dépôt de couches ultra-minces de GeTe est présentée ci-après. Le dépôt successif de ces deux matériaux permettra dans le chapitre 4 de réaliser des super-réseaux GeTe/ Sb_2Te_3 . Les épaisseurs des couches seront choisies de telle sorte que l'on obtienne les super-réseaux $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ (avec $m = 1, 2, 4$ et 8) correspondant au matériau visé par Tominaga *et al.*^[97]. Le dépôt de la couche de GeTe est donc une étape critique dans l'élaboration des super-réseaux car elle doit posséder une épaisseur de 0,7 nm équivalente à un $(\text{GeTe})_2$. Une faible vitesse de dépôt est donc souhaitable pour maîtriser le dépôt de cette couche de GeTe.

3.2.1 Dépôt à partir d'une cible de GeTe

Afin de réaliser le dépôt des couches de GeTe, une cible de GeTe est pulvérisée en courant continu pulsé (ou pDC pour *pulsed Direct Current*) avec une puissance de 80 W. Cette dernière correspond dans notre équipement de dépôt à la puissance appliquée la plus faible garantissant l'allumage et la stabilité du plasma. La température du substrat est fixée à 250 °C lors du dépôt, celle-ci est identique à la température utilisée pour le Sb_2Te_3 afin de maintenir ce paramètre constant lors de la réalisation des super-réseaux GeTe/ Sb_2Te_3 . L'ensemble des conditions de dépôt sont décrites plus en détail dans la partie 2.1.4 *Conditions de dépôt dans la chambre de co-pulvérisation de la CLN200* du chapitre 2. La courbe de XRD $\omega/2\theta$ d'un film de GeTe de 100 nm est montrée sur la *Figure 3.27.a*. Les pics de Bragg peuvent être indexés par une phase rhomboédrique α de GeTe orientée dans la direction $(0\ 0\ l)$ (en indexation hexagonale). Le paramètre de maille $c = 10,689(5)$ Å mesuré est très proche de la valeur de la littérature pour un cristal de α -GeTe massif avec $c = 10,693$ Å^[118] et $c = 10,670$ Å^[119]. La couche de GeTe est donc épitaxiée sur le substrat de Si amorphe (conséquence de la désoxydation du substrat par pulvérisation d'ion Ar^+), de la même façon que pour le Sb_2Te_3 . Néanmoins, la *rocking curve* effectuée sur le pic de Bragg $(0\ 0\ 3)$ du GeTe montre une dispersion de l'orientation verticale des cristaux sur $\pm 5^\circ$ par rapport à la normale du substrat. (*Figure 3.27.b*). De plus, l'effet de l'empreinte du faisceau de rayons X sur l'échantillon est clairement visible sur la *Figure 3.27.b*, celle-ci est caractérisée par le bruit de fond de la courbe qui décroît avec l'angle d'incidence ω . Cet effet n'était pas autant perceptible sur les *rocking curves* précédentes du fait de la forte intensité des pics. Les intensités des pics de Bragg $(0\ 0\ 3)$ et $(0\ 0\ 6)$ du GeTe déposé dans ces conditions sont donc relativement faibles, ce qui traduit un matériau faiblement cristallin. La cristallinité de la couche de GeTe pourrait être améliorée en augmentant la température du substrat, ce qui est malheureusement impossible car la température consigne de 250 °C est la valeur maximale atteignable dans notre équipement. Cependant, d'après la référence^[111], la désorption complète de la couche de GeTe lors d'un dépôt est attendue à une température du substrat 50 °C plus basse que pour le Sb_2Te_3 ^[111]. Dans cette thèse, l'auteur a en effet déterminé des valeurs de température limites de dépôt à 225 °C pour le GeTe et à 275 °C pour le Sb_2Te_3 , mais ces valeurs ne sont pas directement comparables avec celles de la consigne de température de la chambre de la CLN200 du fait des écarts de calibration entre les deux équipements. Une augmentation trop importante de la température du substrat pourrait donc se révéler préjudiciable pour le dépôt du GeTe.

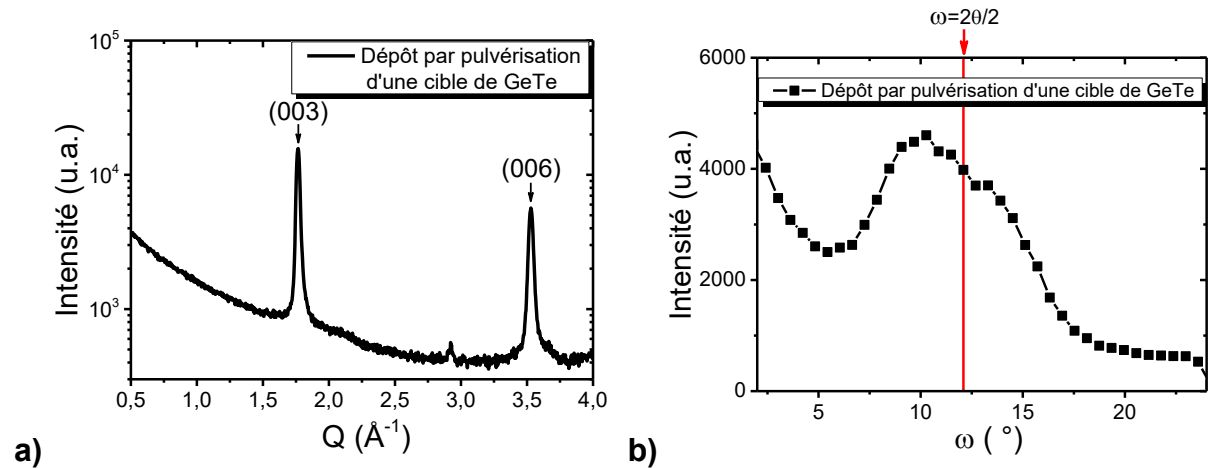


Figure 3.27 : **(a)** Courbe XRD $\omega/2\theta$ d'une couche mince de 100 nm obtenue par pulvérisation magnétron d'une cible unitaire de GeTe (80 W pDC) à 250 °C. Les pics de Bragg sont indexés par les réflexions (0 0 l) (indexation hexagonale) d'une phase rhomboédrique de GeTe avec un paramètre de maille $c = 10,689(5)$ Å. Un offset sur l'angle d'incidence ω de 2,5° est appliqué afin de se placer sur le maximum d'intensité des pics de diffraction. **(b)** Rocking curves sur le pic de Bragg (0 0 3) du GeTe. La valeur $\omega = 12,09^\circ$ correspond à la condition $\omega = 2\theta/2$ où le vecteur de diffraction est orthogonal au substrat. Les acquisitions ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907$ Å).

La vitesse de dépôt, déterminée par XRR, pour une couche mince de 5 nm déposée sur un substrat de Si désoxydé par pulvérisation d'ion Ar⁺ est de 0,167 nm/s. L'extrapolation du temps de dépôt pour réaliser une couche de GeTe de 0,7 nm est donc de 4,2 s. Une confirmation directe de l'épaisseur de 0,7 nm n'est pas faisable par XRR du fait de la trop faible épaisseur et de l'oxydation du matériau à l'air libre. Avec l'arrondi à 2 s près garantissant l'homogénéité de la couche sur le wafer (lié à la vitesse de rotation du substrat de 30 tours par minute), un temps de dépôt de 4 s sera donc utilisé pour le dépôt des couches unitaires de GeTe dans les super réseaux. Le dépôt d'une couche de GeTe de 0,7 nm est donc possible dans notre équipement. Néanmoins, des mesures WDXRF révèlent une composition atomique en Te de 48,1 %at pour les échantillons de 5 et 100 nm. Il y a donc un déficit en Te d'environ 2,5 %at vis-à-vis de la stœchiométrie de la phase α du GeTe (voir la partie 1.2.3.1.2 Structure du GeTe du chapitre 1). Cependant, il est courant dans la littérature d'obtenir par les techniques de pulvérisation des dépôts amorphes de couches minces avec 48 %at en Te et 52 %at en Ge^[71]. Lors de la cristallisation de ces couches minces, les atomes de Ge en excès sont expulsés de la phase α -GeTe pour former une phase amorphe de Ge^[117] qui peut ensuite elle-même cristalliser à plus haute température au-delà de 275°C. La pulvérisation d'une cible unitaire de GeTe avec une température du substrat de 250 °C permet donc de déposer une couche épitaxiée de GeTe possédant une structure cristalline identique à celle d'un échantillon obtenu par dépôt d'un film amorphe puis cristallisé par recuit.

3.2.2 Dépôt par co-pulvérisation de cibles de GeTe et Te

De la même façon que pour le dépôt de Sb₂Te₃ développé dans la partie précédente de ce chapitre, un procédé de co-pulvérisation de cibles de GeTe et de Te est testé afin de tenter de corriger le léger déficit en Te. Deux échantillons de 5 et 100 nm sont ainsi déposés à 250 °C sur Si désoxydé par pulvérisation d'ions Ar⁺ par co-pulvérisation avec 80 W pDC et 20 W RF appliqués respectivement sur les cibles de GeTe et Te. Les compositions en Te mesurées par WDXRF sont de 62,7 %at pour la couche de 5 nm et de 57,8 %at pour la couche de 100 nm. Cet écart laisse supposer à nouveau la présence d'une sous-couche de croissance en Te, identique à celle pour le Sb₂Te₃. L'existence de cette sous-couche pourrait être vérifiée par des études plus poussées. La concentration de 57,8 %at en Te de la couche de 100 nm montre qu'il n'y a pas de saturation en Te de la composition comme il a pu être démontré pour le

Sb_2Te_3 . Tout ou partie des atomes de Te ajoutés en excès lors du dépôt ont été incorporés dans la couche mince. Ceci a un impact sur la vitesse de dépôt qui atteint 0,263 nm/s lors de la réalisation d'une couche de 5 nm. L'extrapolation au dépôt d'une couche de 0,7 nm donnerait un temps de dépôt de 2,7 s. Avec l'arrondi à 2 s près lié à l'homogénéisation sur la plaque, le temps de dépôt obtenu est de 2 s. Cette valeur pour le procédé de co-pulvérisation est critique car il s'agit du temps le plus faible possible, avec une seule rotation de la plaque. D'autant plus qu'il existe une incertitude quant à de possibles phénomènes transitoires lors de l'allumage du plasma.

Les Figure 3.28.a et 3.28.b montrent la courbe XRD $\omega/2\theta$ ainsi que la *rocking curve* sur le pic (0 0 3) de l'échantillon de 100 nm réalisé par co-pulvérisation des cibles de GeTe et de Te à 250 °C. Les familles de pics de Bragg (0 0 3) et (1 0 1) d'un GeTe rhomboédrique sont visibles sur la courbe $\omega/2\theta$ de la Figure 3.28.a. Ceci souligne que le cristal de GeTe possède deux orientations cristallines préférentielles dans la direction normale au substrat. Aucun pic de Bragg d'une phase de Te n'est visible sur la courbe, ceci signifie que soit l'excès de Te n'a pas cristallisé dans une phase séparée, soit que cette phase ne donne pas de signal détectable en XRD. Cependant, la courbe de XRD est complexe car possède vraisemblablement la contribution d'un signal de XRR en dessous de $Q = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ et le pic interdit (2 0 0) du Si^[232]. Ceci est lié à l'*offset* sur l'angle d'incidence ω de 0° déterminé par la *rocking curve* effectué sur le pic (0 0 3) de la Figure 3.28.b. On peut y observer une décroissance d'intensité liée à l'empreinte du faisceau et une très faible bosse à $\omega = 2\theta/2$. Cette caractéristique n'est pas causée par une désorientation complète des cristaux, car d'autres pics de Bragg auraient été observés sur la courbe $\omega/2\theta$, elle est au contraire liée à une très faible cristallinité du matériau GeTe. La valeur de $\omega = 2\theta/2$ a été retenue pour réaliser la courbe de XRD de la Figure 3.28.a afin de maximiser la faible intensité des pics diffraction. Cette faible cristallinité explique pourquoi les pics de Bragg du GeTe ont une intensité inférieure au pic interdit (2 0 0) du Si. Aucune tentative de calcul des paramètres de maille n'a été opérée du fait de cette faible intensité des pics.

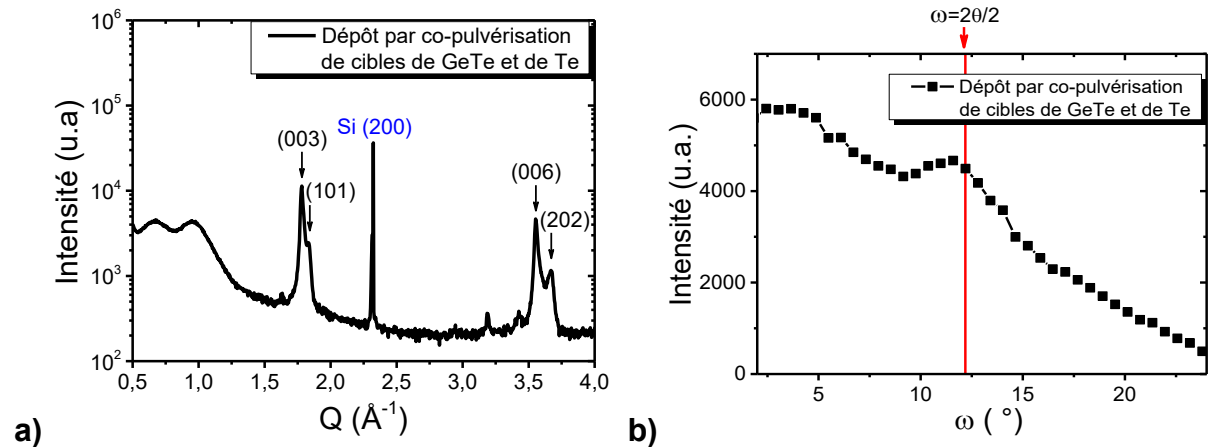


Figure 3.28 : **(a)** Courbe XRD $\omega/2\theta$ d'une couche mince de 100 nm obtenue par co-pulvérisation de cibles de GeTe (80 W pDC) et de Te (20 W RF) à 250 °C. Les pics de Bragg sont indexés par les réflexions (0 0 l) et (h 0 l) (indexation hexagonale) d'une phase rhomboédrique de GeTe. Aucun offset sur l'angle d'incidence ω n'est appliqué. **(b)** Rocking curves sur le pic de Bragg (0 0 3) du GeTe. La valeur $\omega = 12,19^\circ$ correspond à la condition $\omega = 2\theta/2$ où le vecteur de diffraction est orthogonal au substrat. Les acquisitions ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907 \text{ \AA}$).

Cependant, une mesure de spectroscopie d'absorption des rayons X par EXAFS (pour *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*, le principe de la technique est décrit dans le chapitre 2) effectuée au seuil K du Ge ($E_0 = 11103 \text{ eV}$) permet une détermination de l'ordre local du matériau. L'acquisition a été réalisée sur la ligne LISA (BM08) au synchrotron ESRF à une température de 112 K en incidence rasante et en mode de fluorescence. Le spectre EXAFS a été traité par le logiciel ATHENA et ajusté avec

le logiciel ARTEMIS appartenant tous deux à la suite de logiciel IFEFFIT^[233]. Le signal EXAFS en $k^2\chi(k)$ (Figure 3.29.a) et la magnitude de sa transformée de Fourier $|\chi(R)|$ (Figure 3.29.b) issus de l'expérience et de son ajustement sont montrés. Un modèle de GeTe rhomboédrique a été utilisé pour ajuster les spectres expérimentaux. On peut voir sur les Figure 3.29.a et Figure 3.29.b une bonne correspondance de la modélisation avec l'expérience.

Le bilan des distances interatomiques déterminées par l'ajustement des spectres expérimentaux est donné dans le Tableau 3.6, les valeurs de référence du GeTe rhomboédrique obtenues par Chattopadhyay^[118] sont aussi renseignées pour comparaison. Une excellente correspondance entre les paramètres de la modélisation et la référence de GeTe est observée. L'échantillon ne présente ainsi aucun signal EXAFS lié aux liaisons Ge-Ge en premiers voisins qui serait synonyme de l'existence d'une phase amorphe de Ge couramment formée par le dépôt PVD à température ambiante d'une couche mince de GeTe amorphe puis recristallisée par recuit^[17]. Le procédé de co-pulvérisation de cibles de GeTe et de Te permet donc de supprimer la phase amorphe, voire cristalline, de Ge naturellement présente dans une couche mince cristalline obtenue par pulvérisation d'une cible de GeTe. Une détermination de la structure complète de la couche déposée pourrait toutefois être réalisée par des études supplémentaires, afin notamment de définir la localisation des atomes de Te en excès.

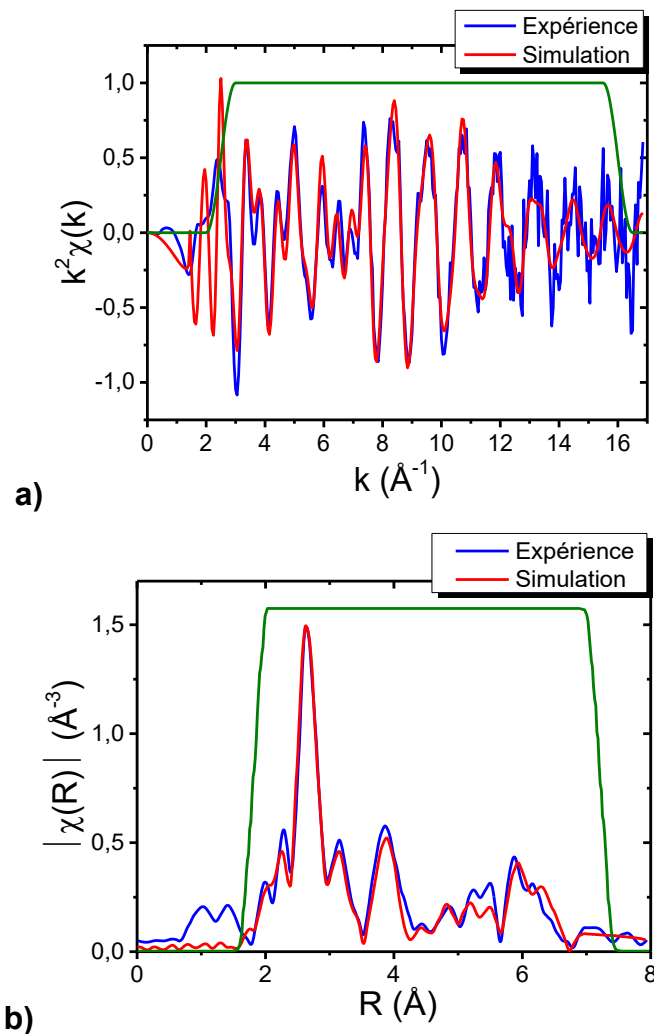


Figure 3.29 : Spectre EXAFS enregistré au seuil K du Ge (11103 eV) sur une couche mince de 100 nm obtenue par co-pulvérisation de cibles de GeTe (80 W pDC) et de Te (20 W RF) à 250 °C. **(a)** Oscillations EXAFS en $k^2\chi(k)$. **(b)** Magnitude de la transformée de Fourier $|\chi(R)|$ du spectre EXAFS de la figure (a). Les courbes expérimentales sont tracées en bleu et leurs ajustements en rouge. La courbe verte indique la fenêtre d'ajustement utilisée.

	Nombre de voisins	Distance (Å)	
		Cette étude	Chattopadhyay <i>et al.</i> ^[118]
Ge-Te _{premier voisin}	3	2,82(2)	2,84150
	3	3,17(2)	3,15907
Ge-Ge _{second voisin}	6	4,18(2)	4,16390
	6	4,31(2)	4,29928
Ge-Te _{troisième voisin}	3	5,05(4)	5,0410
	1	5,24(4)	5,07918
	3	/	5,2266
Ge-Ge _{quatrième voisin}	6	6,00(4)	5,98514

Tableau 3.6 : Bilan des distances interatomiques après ajustement des spectres EXAFS de la Figure 3.29 pour une couche mince de 100 nm obtenue par co-pulvérisation de cibles de GeTe (80 W pDC) et de Te (20 W RF) à 250 °C. Les distances d'une structure rhomboédrique de GeTe de référence décrite par Chattopadhyay^[118] sont indiquées pour comparaison.

3.2.3 Bilan sur l'intégration de la couche de GeTe ultra-mince dans les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃

Bien qu'une couche mince déposée par co-pulvérisation de cibles de GeTe (80 W pDC) et de Te (20 W RF) possède une structure cristalline de GeTe rhomboédrique sans inclusion de phase amorphe de Ge, celle-ci présente un excès en Te et possède une désorientation marquée de certains cristaux. De plus, la vitesse de dépôt est trop importante avec ce procédé. Pour ces raisons, il est préférable de déposer la couche de GeTe dans les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ par pulvérisation d'une cible unitaire de GeTe (80 W pDC). L'épaisseur de la couche de 0,7 nm devrait être ainsi mieux contrôlée et les cristaux orientés avec des plans (0 0 *l*) en moyenne parallèles à la surface du substrat. Le léger déficit en Te de la couche ultra-mince de GeTe pourra quant à lui être *a priori* comblé par l'excès d'atomes de Te apportés lors du dépôt de la couche mince de Sb₂Te₃ par le procédé de co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te.

Conclusion

Dans l'objectif de déposer des super-réseaux GeTe/ Sb_2Te_3 , les couches minces unitaires de Sb_2Te_3 et de GeTe ont été premièrement déposées et étudiées. Les dépôts par pulvérisation magnétron à partir d'une cible de Sb_2Te_3 montrent une déviation de la composition qui provoque l'apparition de défauts dans la structure et dans l'orientation des cristaux. Une optimisation du dépôt avec l'ajout d'une cible de tellure permet d'obtention d'un Sb_2Te_3 stœchiométrique avec une orientation verticale des cristaux par rapport au substrat sans orientation préférentielle dans le plan horizontal. Les mesures de composition du Sb_2Te_3 par WDXRF et RBS-PIXE confirmées par la bonne structure obtenue en DRX permettent de proposer une méthode originale de calibration de la XPS. La passivation du substrat par une fine couche de tellure est à l'origine de la correction de l'orientation verticale des cristaux. Elle permet de plus d'avoir une croissance par épitaxie de van der Waals du Sb_2Te_3 sur tout type de substrat, que l'on considère du Si ou des électrodes en TiN ou W. La pulvérisation magnétron d'une cible de GeTe donne une couche qui comporte des défauts comme une concentration supérieure en germanium avec des problèmes d'orientation. Le procédé avec ajout d'une cible de tellure ne permet pas réellement d'améliorer la couche déposée dans la mesure où la totalité des atomes ajoutés vont s'incorporer dans la couche et former une phase de Te. Cette phase de Te vient remplacer celle de germanium présente dans une couche mince de GeTe obtenue par pulvérisation. La nécessité d'obtenir une couche inférieure au nanomètre rend ce procédé préjudiciable à cause d'une vitesse de dépôt trop élevée. Il est donc nécessaire de conserver une pulvérisation mono-cible de GeTe. On peut toutefois s'attendre à ce que les défauts dans le GeTe soient corrigés lors du dépôt de la couche de Sb_2Te_3 . Les résultats confirment qu'il est important que le Sb_2Te_3 soit la couche initiale démarrant la croissance des super-réseaux GeTe/ Sb_2Te_3 .

4

Croissance de super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ par pulvérisation

Bien que la transition résistive entre les états de haute et de basse résistance dans les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ ait été mise en évidence par différents groupes de recherche^[88,98-101], le mécanisme de transition n'est pas connu et prête encore à débats. Ceci vient principalement du manque d'informations sur la structure des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ dans leurs deux états de résistance. Après avoir présenté dans le chapitre précédent le dépôt de couches minces épitaxiées de Sb₂Te₃ et de GeTe par pulvérisation cathodique magnétron, la croissance de super-réseaux [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m]_p avec différentes épaisseurs de Sb₂Te₃ va maintenant être détaillée. Le procédé de co-pulvérisation développé pour le dépôt de Sb₂Te₃ dans le chapitre 3 va être testé dans le but d'obtenir des super-réseaux réseaux stœchiométriques avec la périodicité souhaitée et avec une orientation des plans cristallins parallèle à la surface du substrat. De plus, des études sur l'évolution de la contrainte dans le plan et des modes de phonon des super-réseaux avec la composition vont être effectuées. Enfin, le recuit *in situ* d'une multicouche amorphe de GeTe/Sb₂Te₃ va être analysé afin de déterminer si une structure de super-réseau peut être atteinte au cours du recuit. *In fine*, l'étude de l'ordre atomique local de ces super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ optimisés au cours de ce chapitre sera menée dans le chapitre 5 et leur intégration dans des dispositifs de tests électriques sera réalisée dans le chapitre 6.

"If at first, the idea is not absurd, there is no hope for it.", Albert Einstein

4.1 Elaboration de super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ à partir de cibles Sb₂Te₃ et GeTe

4.1.1 Description des différents empilements GeTe/Sb₂Te₃ déposés

L'objectif de ce travail est de réaliser un empilement périodique cristallin de couches de GeTe et de Sb₂Te₃ orientées selon leur axe (0 0 1) (avec une indexation hexagonale) normal à la surface du substrat. Un équipement PVD (pour *Physical Vapor Deposition*) de pulvérisation cathodique magnétron sur substrat de 200 mm (voir la partie 2.1 *Méthode d'élaboration par pulvérisation cathodique* du chapitre 2) est employé dans cette thèse afin de déposer ces super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃. L'utilisation d'un tel équipement a pour but de démontrer la faisabilité de réaliser des dispositifs iPCM (pour *interfacial Phase Change Memory*) industrialisables. Les dépôts sont réalisés avec une température de substrat de 250 °C. Cette valeur de température, dont l'optimisation a été montrée dans le chapitre 3 lors de la réalisation des couches minces unitaires de Sb₂Te₃ et de GeTe, est conservée dans la réalisation des super-réseaux. La notation [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m]_p est utilisée dans ce manuscrit pour décrire les différents super-réseaux déposés avec *m* le nombre de « *quintuple layers* » (ou QL, voir la partie 1.2.2.1.1 *Structure du Sb₂Te₃* du chapitre 1) de Sb₂Te₃ et *p* le nombre de périodes. L'épaisseur de la couche de GeTe a été fixée à 0,7 nm, ce qui correspond à un bloc de (GeTe)₂ (deux plans de Ge et deux plans de Te) d'un GeTe cristallin massif en structure rhomboédrique (voir la partie 1.2.2.1.2 *Structure du GeTe* du chapitre 1). Cette épaisseur a été choisie en accord avec les premiers dispositifs iPCM réalisés par Simpson *et al.*^[88] et le premier modèle de transition proposé par Tominaga *et al.*^[97]. Différentes valeurs de *m* (1, 2, 4 et 8) ont été choisies dans cette thèse afin de déterminer leur impact sur la structure et sur les performances des dispositifs intégrant les super-réseaux. A noter que l'épaisseur d'un QL étant de 1,015 nm^[112], le nombre *m* est équivalent en première approximation à l'épaisseur en nanomètre des couches de Sb₂Te₃. 24 périodes ont le plus souvent été déposées dans cette thèse afin de garantir une épaisseur totale suffisante pour réaliser toutes les analyses souhaitées.

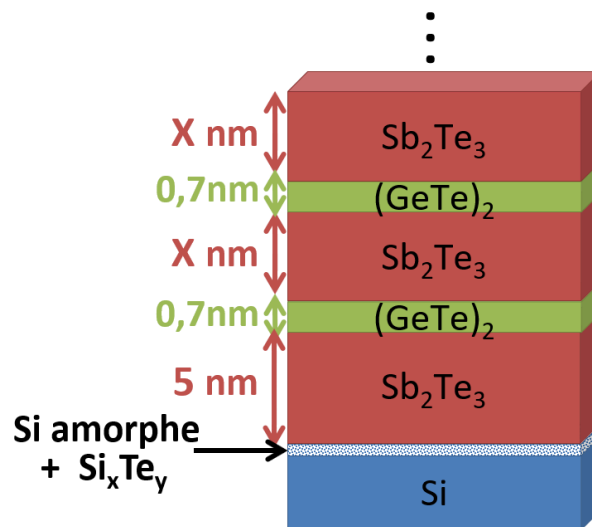


Figure 4.1 : Schéma des couches déposées pour la réalisation des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃. L'épaisseur d'environ 0,7 nm du GeTe, correspondant à un (GeTe)₂, est identique pour les différents super-réseaux. Les super-réseaux diffèrent par l'épaisseur des couches de Sb₂Te₃ dont l'épaisseur varie avec *m* = 1, 2, 4 et 8. Une sous-couche d'orientation de 5 nm de Sb₂Te₃ est préalablement déposée pour tous les super-réseaux. A noter que le schéma rend compte des différentes étapes de fabrication et non de la structure réelle adoptée par les super-réseaux après dépôt.

La Figure 4.1 montre un schéma des étapes de dépôt pour la réalisation des super-réseaux. Les notations (GeTe)₂ et Sb₂Te₃ ne renseignent pas sur la structure adoptée par le cristal, mais précisent

uniquement les étapes successives de dépôt. Le substrat utilisé dans ce chapitre est du silicium monocristallin (100) préalablement désoxydé par pulvérisation d'ion Ar⁺. La croissance des super-réseaux s'effectue donc sur une fine couche de Si amorphe (~3 nm) présente à la surface du Si ainsi désoxydé. Une sous-couche d'orientation de 5 nm de Sb₂Te₃ est déposée pour l'ensemble des super-réseaux, son but étant d'initier l'épitaxie van der Waals (vdW) et de garantir l'orientation de l'empilement selon l'axe (001) normal à la surface du substrat. La formation d'une couche d'interface de Si_xTe_y entre cette sous-couche d'orientation et le substrat de Si est décrite plus en détail dans la partie 3.1.3.3 *Passivation de la surface du substrat de silicium* du chapitre 3. A noter que les échantillons sont protégés par une couche de SiN_x de 10 nm déposée *in situ* qui les protège de l'oxydation et évite tout effet de modification de la composition de surface par réaction avec l'environnement.

4.1.2 Mise en évidence de la périodicité du super-réseau

Une première étape consiste à confirmer que le dépôt successif de couches de Sb₂Te₃ et de GeTe à 250 °C par pulvérisation cathodique magnétron conduit bien à la formation d'un super-réseau GeTe/Sb₂Te₃ avec les épaisseurs souhaitées et non à la formation d'un alliage de Ge_xSb_yTe_z.

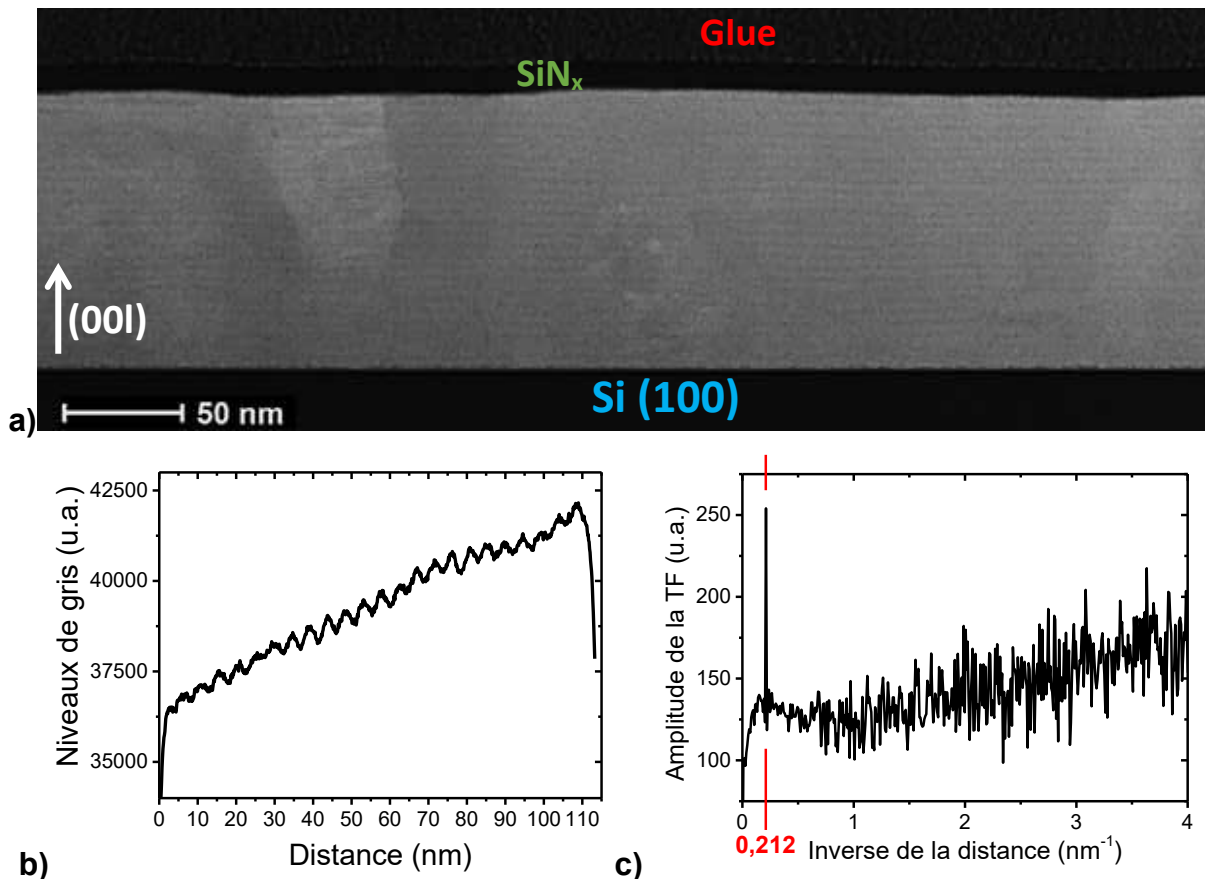


Figure 4.2 : **(a)** Images HAADF-STEM d'un super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_x\text{Te}_y)_4]_{24}$ déposé par pulvérisation alternée de cible de Sb₂Te₃ et de GeTe sur substrat Si (100) désoxydé par pulvérisation d'ions Ar⁺. Le film a été protégé de l'oxydation par le dépôt *in situ* d'une couche de 10 nm de SiN_x. **(b)** Tracé de l'intégration des niveaux de gris suivant la direction verticale de l'image (a) sur toute sa largeur en fonction de la distance en nm à partir de l'interface Si/super-réseau fixée comme origine. **(c)** Transformée de Fourier (TF) de la courbe (b), le premier pic à $0,212 \pm 0,003 \text{ nm}^{-1}$ correspond à une période du super-réseau de $4,72 \pm 0,07 \text{ nm}$.

Le dépôt d'un super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_x\text{Te}_y)_4]_{24}$ a été réalisé par pulvérisation alternée de cibles de Sb₂Te₃ et de GeTe. Les épaisseurs souhaitées sont donc de 0,7 nm pour le GeTe et de 4 nm pour le Sb_xTe_y sur 24 périodes. La Figure 4.1.a montre une image HAADF-STEM (pour High Angle Annular Dark

Field Scanning Transmission Electron Microscopy, voir le chapitre 2) du super-réseau. On peut observer une alternance de couches sombres et claires sur toute l'épaisseur du film. Les couches du super-réseau apparaissent parallèles au substrat sur cette image. De plus, les caractéristiques de la technique de HAAD-STEM impliquent que les éléments lourds (Sb et Te) soient plus brillants que les éléments légers (Si et Ge). On observe donc dans le super-réseau une alternance de couches riches et pauvres en Ge. La résolution n'est cependant pas suffisante pour déterminer s'il s'agit de couches de GeTe et de Sb₂Te₃. Cette faible résolution est imputable à une épaisseur importante de la lame de l'échantillon (environ 100 nm). Les niveaux de gris de l'image de la *Figure 4.2.a* sont intégrés sur toute la largeur de l'image selon l'axe vertical sur la *Figure 4.2.b*. Les oscillations d'intensité sont clairement définies, et ce, malgré l'intégration sur toute la largeur de l'image qui comprend de nombreux défauts comme la présence de grains. La transformée de Fourier de cette courbe d'intensité est réalisée sur la *Figure 4.2.c*. Elle montre un pic très étroit et de forte amplitude pour l'inverse d'une distance de $0,212 \pm 0,003$ nm⁻¹. Les signaux présents à des valeurs d'inverse de distance plus élevées sont dus au bruit de mesure et restent moins intenses que ce premier pic. Cette première signature intense correspond à une période de $4,72 \pm 0,07$ nm. Or, il s'agit de la période attendue avec les 0,7 nm de GeTe et 4 nm de Sb_xTe_y. La bonne périodicité du super-réseau déposé dans l'équipement de PVD industriel de 200 mm est donc confirmée. Cependant, ce résultat ne présage pas de l'épaisseur respective de chaque couche, ni de leur structure. Ces points seront traités dans le chapitre 5 avec l'étude de l'ordre local.

4.2 Impact du procédé de co-pulvérisation

Un point important qui n'a pas été traité dans la littérature jusqu'à présent est le contrôle précis de la stœchiométrie des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ déposés et de son impact sur leurs propriétés. Les modèles de structure présents dans la littérature^[97,101,103,108,131,132,135,139,153] considèrent une couche de Sb₂Te₃ parfaite (avec m QL) avec une couche de (GeTe)₂ avec une configuration atomique particulière. Cependant, les résultats du chapitre 3 ont montré que l'obtention d'une couche stœchiométrique de Sb₂Te₃ n'est pas triviale et nécessite avec notre équipement l'utilisation d'un procédé de co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et Te. Ainsi, deux procédés avec et sans cette co-pulvérisation seront étudiés dans le manuscrit afin de déterminer leur impact sur la composition, l'ordre à longue distance, l'orientation des plans cristallins et les modes de vibration des super-réseaux déposés. L'objectif sera à terme d'obtenir un procédé permettant de déposer des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ de qualité optimale et d'effectuer l'étude de leur ordre local dans le chapitre 5. A noter que l'ajout de la cible de Te pour le procédé avec co-pulvérisation ne s'effectue que pendant l'étape de dépôt du Sb₂Te₃ et non pendant l'étape de dépôt du GeTe. Les résultats du chapitre 3 (3.2 *Croissance des films de GeTe*) ont en effet montré que la co-pulvérisation d'une cible de GeTe et de Te conduit à une couche de GeTe trop épaisse et avec une concentration en Te non contrôlable et trop importante. Nous faisons donc l'hypothèse que la saturation en vapeur de Te de la surface lors du dépôt des couches de Sb₂Te₃ permet de combler le déficit de 2% en Te des couches de GeTe.

4.2.1 Contrôle de la stœchiométrie des super-réseaux

4.2.1.1 Analyse par WDXRF et RBS-PIXE

Les concentrations des super-réseaux [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃) _{m}]₂₄ avec $m = 1, 2, 4$ et 8 ont été analysées par WDXRF (pour *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*, voir chapitre 2) sur la *Figure 4.3.a*. Cette technique d'analyse est utilisée afin de détecter avec précision des petits changements de concentration. Les résultats montrent que les super-réseaux déposés sans co-pulvérisation ont une composition qui diffère beaucoup de la composition attendue, ils présentent en particulier un déficit en Te (entre 2,3 et 3,7 %at) et ce pour chaque valeur de m . La composition attendue est calculée à partir d'une structure idéale qui prend en compte toutes les couches du super-réseau avec les bonnes

compositions et les épaisseurs souhaitées. Observer un déficit en Te est cohérent avec les résultats présentés au chapitre 3 sur le dépôt de couches unitaires de Sb_2Te_3 . En revanche, les dépôts réalisés avec la co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te (20 W RF appliqués sur la cible de Te) montrent une composition quasiment égale à celle qui est attendue et ce pour tous les super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m]_{24}$ avec $m = 1, 2, 4$ et 8. De plus, la *Figure 4.3.a.* montre qu'appliquer une puissance plus importante de 40 W RF sur la cible de Te ne conduit pas à un changement significatif de composition pour le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$. Des analyses par RBS-PIXE (pour *Rutherford Backscattering* et *Particle Induced X-ray Emission*, voir le chapitre 2) ont aussi été menées. Les résultats présentés sur la *Figure 4.3.b* confirment que la co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et Te permet de contrôler la composition et de déposer des super-réseaux parfaitement stœchiométriques.

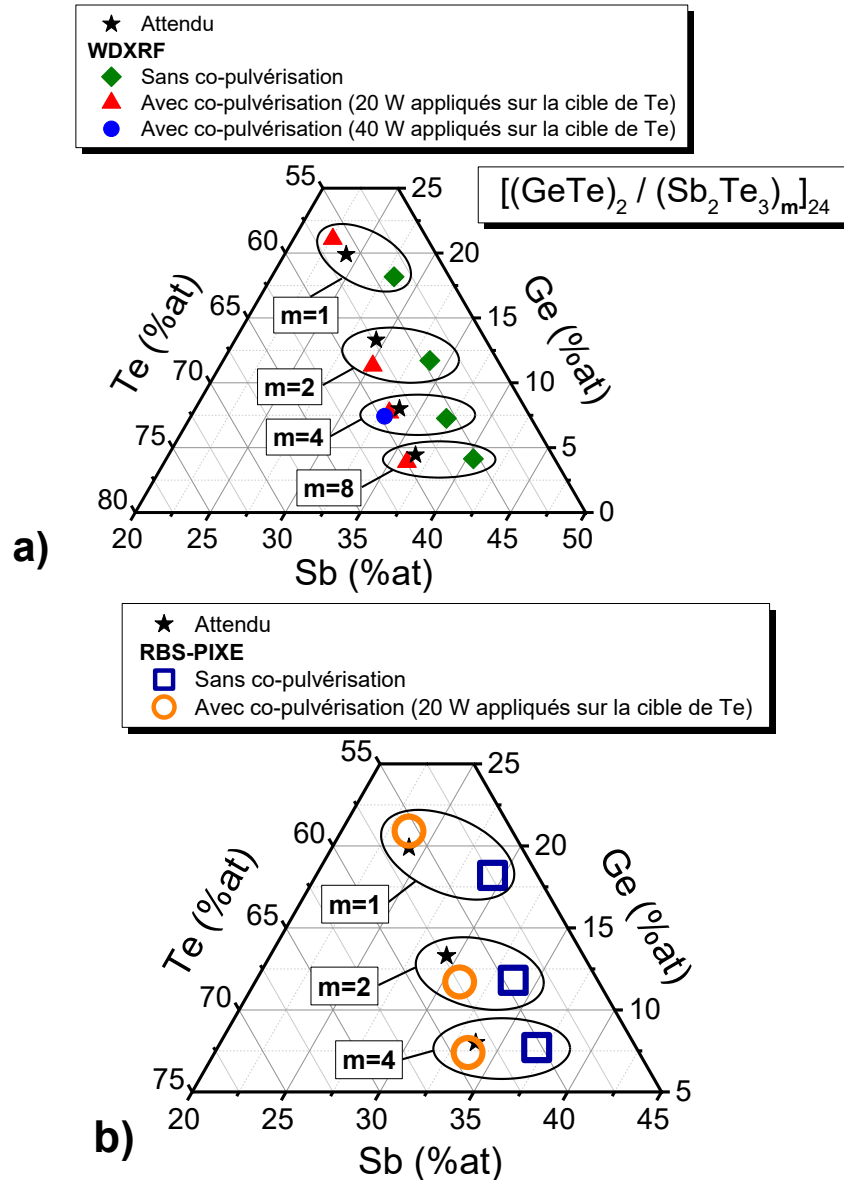


Figure 4.3 : Diagrammes ternaires Ge-Sb-Te montrant les compositions attendues et celles mesurées par (a) WDXRF et (b) RBS-PIXE des super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m]_{24}$ déposés soit à partir d'une cible unique de Sb_2Te_3 soit par co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te avec une puissance RF de 20 ou 40 W appliquée sur la cible de Te. La composition attendue prend en compte la sous-couche d'orientation de 5 nm de Sb_2Te_3 . L'erreur sur la précision des mesures WDXRF ($\pm 0,1$ %at) est plus petite que la taille des points. L'incertitude totale des mesures RBS-PIXE ($\pm 2,2$ %at pour chaque élément) correspond à la taille des symboles.

De la même façon que pour le dépôt de Sb₂Te₃ en couche mince (voir le chapitre 3), le manque de Te dans les super-réseaux déposés sans co-pulvérisation est majoritairement lié à la température du substrat de 250 °C qui provoque une désorption du Te. Le *Tableau 4.1* renseigne sur la composition de super-réseaux [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ déposés par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te (30 W) pour différentes températures de substrat. Pour rappel, ainsi qu'expliqué dans le chapitre 2, la notation 250 °C* a été introduite à la suite d'un changement du thermocouple de mesure de la température du *chuck*. Elle souligne que les échantillons déposés après ce changement ont eu une température de substrat légèrement plus faible que ceux déposés avant, et ce pour la même consigne de température. Il est clair qu'une augmentation de la température du substrat provoque une diminution de la concentration en Te et un enrichissement en Sb. A noter que la température de 25 °C conduit au dépôt de couches amorphes. La concentration en atomes de Ge reste quasiment constante pour les différentes températures. La composition des super-réseaux atteint ainsi la composition attendue avec les températures de dépôt de 250 °C et 250 °C*.

	25 °C	210 °C	250 °C*	250 °C	Composition attendue
Ge (%at)	7,2	7,3	8,0	7,7	8,0
Sb (%at)	26,9	29,7	32,5	33,1	33,6
Te (%at)	65,9	63,0	59,5	59,2	58,4

Tableau 4.1 : Compositions mesurées par WDXRF de super-réseaux [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ déposés par co-pulvérisation avec 30 W appliqués sur la cible de Te pour différentes températures de substrat. La composition attendue (calculée pour un super-réseau idéal) est indiquée pour comparaison. L'erreur sur la précision des mesures WDXRF est de ± 0,1 %at.

4.2.1.2 Formation d'alliages Ge_xSb_yTe_z par recuit

Une confirmation supplémentaire de la bonne stœchiométrie des super-réseaux déposés par co-pulvérisation est apportée par la XRD (pour *X-Ray Diffraction*, voir le chapitre 2) sur des échantillons recuits. Deux exemples sont donnés pour les super-réseaux [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₁]₂₄ (*Figure 4.4*) et [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ (*Figure 4.5*). Ces super-réseaux ont été recuits à 425 °C sous atmosphère pure de N₂ pendant 44 h et 48 h respectivement. Le super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₁]₂₄ a une composition moyenne très proche d'un Ge₂Sb₂Te₅. Sa courbe de diffraction après recuit, montrée sur la *Figure 4.4.a*, présente différents pics de Bragg qui peuvent tous être indexés avec une maille hexagonale en tant que pics (0 0 *l*) avec un paramètre de maille de 17,25(5) Å. Cette valeur est en accord avec celles de la littérature pour le composé Ge₂Sb₂Te₅ rhomboédrique ($c = 17,2391(4)$ Å [123] et $c = 17,2809(18)$ Å [130]). De plus, une comparaison des intensités relatives des pics de Bragg (0 0 *l*) avec les structures de Ge₂Sb₂Te₅ de référence selon Matsunaga *et al.* [123] et Urban *et al.* [130] est montrée sur la *Figure 4.4.b*. Les deux structures publiées diffèrent légèrement par leurs distances atomiques relatives et leurs taux d'occupation des sites atomiques en Ge/Sb, ceci conduit à des intensités différentes de certains pics de Bragg. Les tendances des intensités relatives des pics de Bragg (0 0 *l*) montrent une bonne correspondance avec les références hormis pour les pics (0 0 9) et (0 0 10). Ceci indique que le Ge₂Sb₂Te₅ formé à la suite du recuit ne possède pas rigoureusement l'une des structures décrites dans les articles. En outre, l'élargissement de certains pics de diffraction indique la présence d'un désordre résiduel dans l'empilement, comme expliqué dans des études antérieures [66,68]. Ceci montre donc que le temps de recuit n'a pas été suffisant pour réorganiser complètement le super-réseau en une structure parfaite de Ge₂Sb₂Te₅ rhomboédrique.

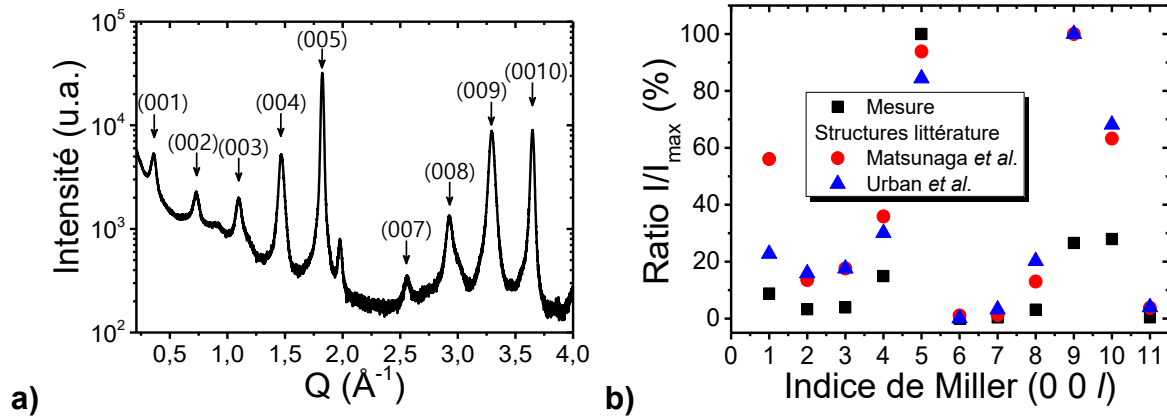


Figure 4.4 : **(a)** Courbe de XRD $\omega/2\theta$ (avec un offset sur l'angle d'incidence ω de $0,3^\circ$) de l'échantillon $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_1]_{24}$ déposé à 250°C par co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te (20 W RF) et recuit à 425°C pendant 44 h. Les pics sont indexés par les réflexions (0 0 l) (indexation hexagonale) d'une phase rhomboédrique de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Le faible pic de diffraction à $Q = 1,92 \text{\AA}^{-1}$ n'est pas attribuable à un composé Ge-Sb-Te et peut provenir d'une contamination. **(b)** Comparaison des intensités mesurées des pics de Bragg (0 0 l) avec des structures de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ de référence selon Matsunaga et al.^[123] et Urban et al.^[130]. Les intensités des pics de référence ont été déterminées en considérant la géométrie Bragg-Brentano. L'acquisition a été réalisée sur l'équipement Empyrean doté d'une anode de $\text{Cu}(K\alpha)$ ($\lambda = 1,542 \text{\AA}$).

Une observation équivalente peut être faite pour le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$, sa composition moyenne étant très proche d'un $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$. La Figure 4.5 montre la courbe de XRD de l'échantillon après recuit, la majorité des pics de Bragg peuvent être indexés par des pics (0 0 l) d'une maille hexagonale avec un paramètre de maille $c = 23,87(1) \text{\AA}$. Ce paramètre est similaire à celui d'un $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ rhomboédrique dont la valeur dans la littérature est $c = 23,852(3) \text{\AA}$ ^[122] ou $c = 23,761(2) \text{\AA}$ ^[129]. Le super-réseau a donc bien été déposé stœchiométrique avec le procédé de co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te .

Néanmoins, la courbe de XRD de la Figure 4.5 présente quatre pics de Bragg qui ne peuvent pas être indexés avec la phase de $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$, il s'agit des pics indiqués par les flèches rouges à $Q = 0,891, 1,781, 2,670$ et $3,565 \text{\AA}^{-1}$. Ces pics ne sont pas présents sur la courbe XRD du super-réseau après dépôt (voir la Figure 4.7) et sont donc attribuables à une phase formée durant le recuit. Il pourrait s'agir d'une phase cristalline de Te_4O_9 ^[234] orientée selon sa direction (111). En effet, les positions des pics théoriques de cette structure (1 1 1) à $Q = 0,891 \text{\AA}^{-1}$, (2 2 2) à $Q = 1,782 \text{\AA}^{-1}$, (3 3 3) à $Q = 2,673 \text{\AA}^{-1}$ et (4 4 4) à $Q = 3,565 \text{\AA}^{-1}$ correspondent parfaitement. Seulement, cette phase d'oxyde de Te présentée par Moret et Lindqvist^[235] en 1972 à l'académie des sciences de Paris et synthétisée par voie hydrothermale avec un traitement thermique sous pression a une existence controversée. Demina et al.^[236], n'ayant pas réussi à reproduire le composé par voie sèche, suggèrent qu'il s'agit plutôt d'un hydroxyde de Te $\text{Te}_4\text{O}_9 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ appartenant donc au ternaire O-H-Te^[237]. Il est donc tout à fait étonnant d'avoir obtenu un tel composé dont l'existence est controversée à partir d'un super-réseau recuit, d'autant plus que les cristaux ont une orientation préférentielle. Premièrement, le four utilise une atmosphère contrôlée avec un flux de N_2 pure et a subi plusieurs purges avant la montée en température. La présence de O_2 ou de H_2O ne peut donc exister qu'à l'état de traces. De plus, le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_1]_{24}$ montré précédemment ne présente pas d'oxyde alors qu'il a été recuit dans des conditions identiques. La présence d'oxyde pourrait donc être lié à la couche de protection en SiN_x dont la perméabilité serait plus importante pour ce second échantillon et à la forte réactivité des atomes de Te avec l'oxygène. Deuxièmement, il est surprenant d'avoir obtenu cette phase d'oxyde de Te_4O_9 plutôt qu'un autre oxyde plus courant comme le Te_2O_5 , le TeO_2 ou le TeO_3 ^[237] ou même d'autres oxydes à partir du Ge ou du Sb . Il est possible que les contraintes exercées par le $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ aient joué un rôle dans la formation du cristal. Krusin-Elbaum et al.^[238] ont montré que le Te ségrège

aux joints de grains et à la surface d'une couche mince de Ge₂Sb₂Te₅ déposé amorphe lors d'un recuit. Une partie des atomes de Te dans le super-réseau serait donc susceptible de se déplacer lors du (long) recuit et de former des phases de Te aux joints de grains ou à la surface. Une légère perméabilité du capping de SiN_x à l'oxygène pourrait expliquer l'oxydation du Te avec des atomes d'oxygène qui diffusent le long de ces joints de grain et démarrent la croissance de ces cristaux de Te₄O₉.

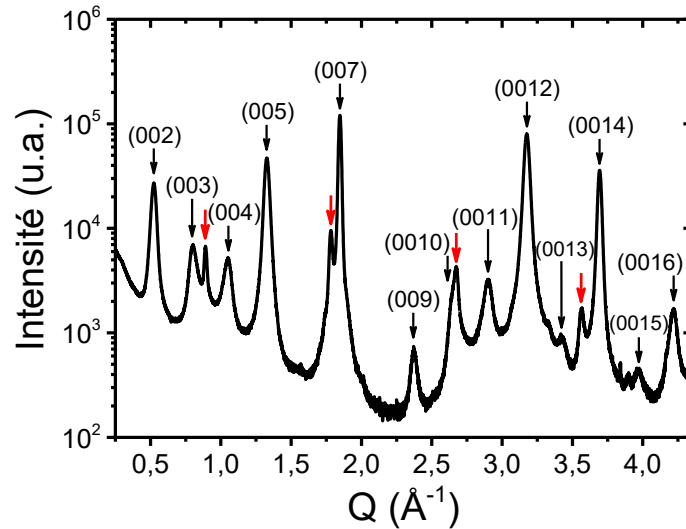


Figure 4.5 : Courbe de XRD $\omega/2\theta$ (avec un offset sur l'angle d'incidence ω de $0,3^\circ$) de l'échantillon $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposé à 250°C par co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te (40 W RF) et recuit à 425°C pendant 48 h. Les pics sont indexés par les réflexions (0 0 l) (indexation hexagonale) d'une phase rhomboédrique de $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$. Les pics de diffractions indiquées par les flèches rouges peuvent provenir d'une phase de Te_4O_9 orientée (111). Acquisition réalisée sur l'équipement Empréan doté d'une anode de $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$).

Les images SEM (pour *Scanning Electron Microscopy*, voir le chapitre 2) de la Figure 4.6 montrent la surface du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ recuit. La surface présente des zones avec un contraste plus sombre sur la Figure 4.6.a réalisée par collection d'électrons rétrodiffusés. Cette méthode d'imagerie est sensible à la nature chimique des atomes sondés, les éléments lourds apparaissent brillants sur les images, tandis que les éléments légers sont plus sombres. La zone sombre indique donc qu'elle est composée d'atomes en moyenne plus légers que le matériau qui l'entoure, il s'agit potentiellement de la présence d'atomes d'oxygène en quantité importante. La Figure 4.6.b est effectuée par électrons secondaires sur la même zone, la technique est cette fois-ci sensible à la topologie de la couche. L'image révèle différentes zones repérées par des flèches rouges. La zone *a* correspond à un cristal à six facettes, il est cohérent de considérer qu'il s'agit d'un cristal de Te_4O_9 car il se situe au centre de la zone riche en oxygène et le Te_4O_9 possède une structure hexagonale^[234]. La zone *b* contient une forte proportion d'oxygène mais ne fait pas partie du cristal de Te_4O_9 . Des mesures par EDX (pour *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) ont révélé que la zone sombre contient encore les éléments Ge, Sb et Te, mais avec une proportion élevée en O. La résolution spatiale du SEM n'a cependant pas été suffisante pour conclure si le cristal central est composé uniquement de Te et d'O. La zone *c* correspond au reste du film de $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ non oxydé. Enfin, la zone *d* fait office de transition entre la partie oxydée et le $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$. Elle semble présenter des craquelures qui témoignent des contraintes résultant de la croissance du cristal de Te_4O_9 . Il est nécessaire de préciser que d'autres clichés ont été réalisés sur des surfaces plus larges et en inclinant l'échantillon. Ils confirment que les zones oxydées ainsi que les cristaux de Te_4O_9 ne forment ni des trous, ni des protubérances vis-à-vis du film de $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ mais sont intégrés au sein de celle-ci. Il n'y a donc pas eu d'évaporation au cours

du recuit. Il serait toutefois nécessaire d'effectuer des analyses supplémentaires afin d'éclaircir les propriétés structurales de ce cristal méconnu de Te_4O_9 .

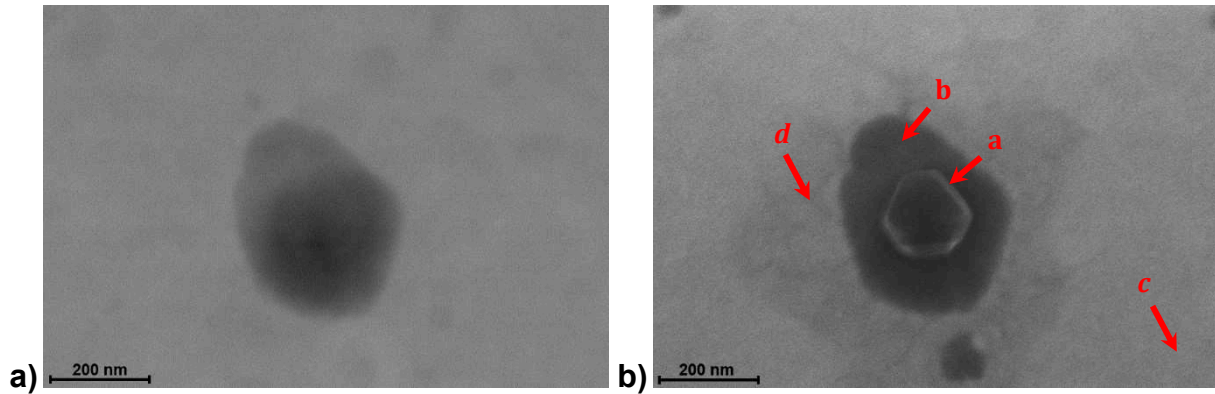


Figure 4.6 : Images SEM de la surface du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposé à $250\text{ }^\circ\text{C}$ par co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te (40 W RF) et recuit à $425\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 h obtenues par (a) électrons rétrodiffusés et (b) électrons secondaires. Les flèches rouges de l'image (b) permettent de différencier des différentes zones caractérisant une partie oxydée du film. Images collectées sur l'équipement Zeiss Merlin opérant à 15 kV .

En conclusion, le procédé optimisé de co-pulvérisation de cibles de Te et de Sb_2Te_3 permet de déposer des super-réseaux avec la composition théorique souhaitée.

4.2.2 Impact du Te sur l'ordre à longue distance des super-réseaux

Les procédés avec et sans co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te ayant montré un effet sur la composition (en particulier sur le manque de Te) des super-réseaux déposés, leur impact sur la structure à longue distance va être étudié. Les impacts sur la période dans la direction normale au substrat et sur le paramètre de maille a (dans le plan des couches) seront alors déterminés.

4.2.2.1 Détermination de la période dans la direction normale aux couches

Les courbes de XRD pour les super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposés avec les différents procédés de pulvérisation révèlent des changements sur la structure (Figure 4.7). Les pics de Bragg des super-réseaux stœchiométriques déposés avec 20 W (cadre au centre) ou 40 W (cadre en haut) appliqués sur la cible de Te peuvent être indexés en tant que pics $(0\ 0\ l)$ avec une périodicité de $4,786(5)\text{ nm}$. Ceci n'est pas le cas pour le super-réseau déficient en Te déposé sans co-pulvérisation (cadre en bas). Pourtant, une période de $4,72 \pm 0,07\text{ nm}$ pour ce super-réseau avait pu être déterminée par HAADF-STEM (Figure 4.2), le déficit en Te provoque donc des défauts dans la structure qui rendent la détermination par XRD plus complexe. L'intensité globale de tous les pics de diffraction augmente fortement en allant de la courbe inférieure vers la courbe supérieure sur la Figure 4.7. L'origine de cette tendance, liée à l'orientation des domaines cristallins, sera expliquée dans la partie 4.2.3 Contrôle de l'orientation des plans des super-réseaux. La période mesurée ($4,786(5)\text{ nm}$) pour les super-réseaux stœchiométriques $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ est en parfait accord avec la valeur attendue pour le dépôt d'une couche de 4 nm d'épaisseur de Sb_2Te_3 et d'une couche de GeTe de $0,7\text{ nm}$ d'épaisseur.

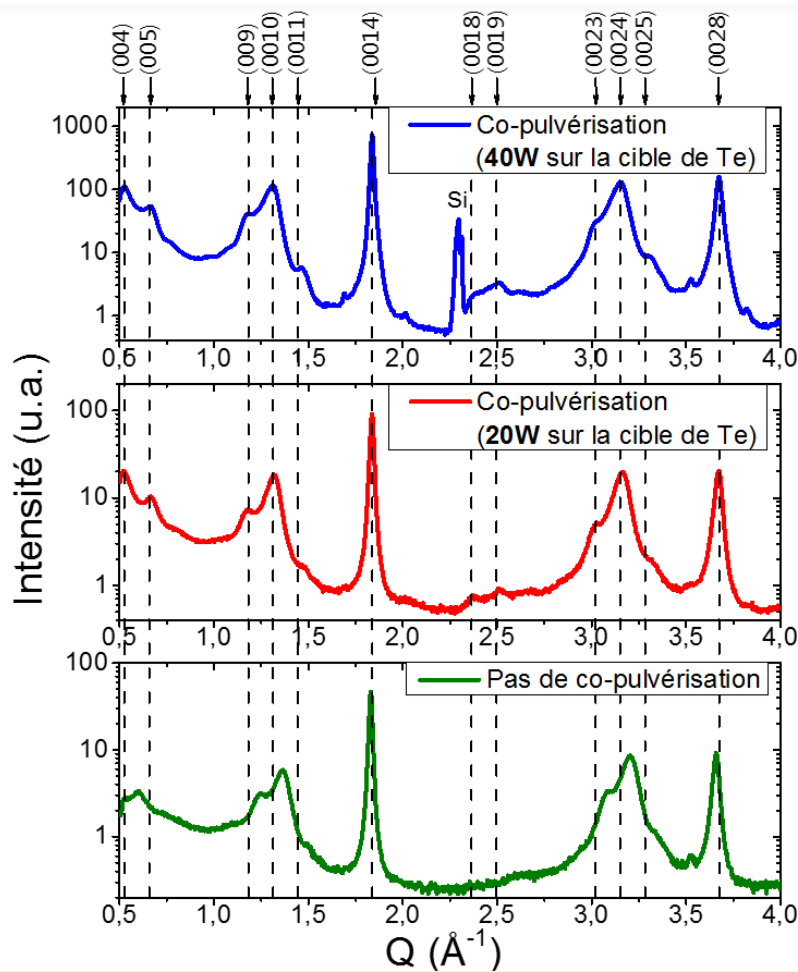


Figure 4.7 : Courbes de XRD dans la géométrie $\omega/2\theta$ de trois super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposés avec et sans co-pulvérisation de Te à 250 °C. Des valeurs d'offset sur l'angle d'incidence ω de 3,2° (en bas), 2,5° (au milieu) et 0,05° (en haut) ont été appliquées pour ces acquisitions réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907 \text{ \AA}$) afin de maximiser l'intensité collectée pour chaque échantillon. Dans le cas du super-réseau déposé avec 40 W appliqués sur la cible de Te, l'intensité est maximale pour $\omega = 2\theta/2$.

Cependant, un léger offset de 0,05° sur ω a été appliqué afin d'éviter la tige de troncature (voir la Figure 4.14.d) Dans cette géométrie, le vecteur de diffraction est presque perpendiculaire à la surface du substrat, ce qui explique la présence du pic (2 0 0) du Si à $Q = 2,295 \text{ \AA}^{-1}$. La position des pics des super-réseaux stœchiométriques, obtenus avec 20 ou 40 W peuvent être indexés par des pics (0 0 l) (lignes verticales en pointillés) qui correspondent à une période de 4,786(5) nm. Ce qui n'est pas le cas pour le super-réseau déficitaire en Te déposé sans co-pulvérisation.

Des conclusions similaires s'appliquent pour les autres super-réseaux. Une indexation (0 0 l) des pics de Bragg sur les courbes de diffraction $\omega/2\theta$ est possible pour les super-réseaux stœchiométriques pour toutes les valeurs de m (Figure 4.8). La valeur d'offset sur ω requise pour maximiser l'intensité diffractée est égale à 2,5° pour tous ces échantillons déposés par co-pulvérisation avec 20 W appliqués sur la cible de Te. Ceci souligne que la désorientation moyenne des plans atomiques vis-à-vis de la surface du substrat est identique pour les quatre super-réseaux pour une condition d'élaboration donnée. Ainsi, la fraction cristalline sondée est quasiment la même pour toutes ces couches minces. L'augmentation de l'intensité diffractée avec m reflète donc simplement l'augmentation de l'épaisseur des super-réseaux avec m . De plus, des pics de diffraction supplémentaires pointés par les lignes pointillées rouges sont présents sur la courbe de diffraction du $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_1]_{24}$. Ils sont indexables en tant que pics (0 0 l) du Sb₂Te₃ et sont attribués à la sous-couche d'orientation de 5 nm. La contribution de cette sous-couche n'est pas observée pour des valeurs de m plus élevée du fait de sa faible contribution vis-à-vis du super-réseau.

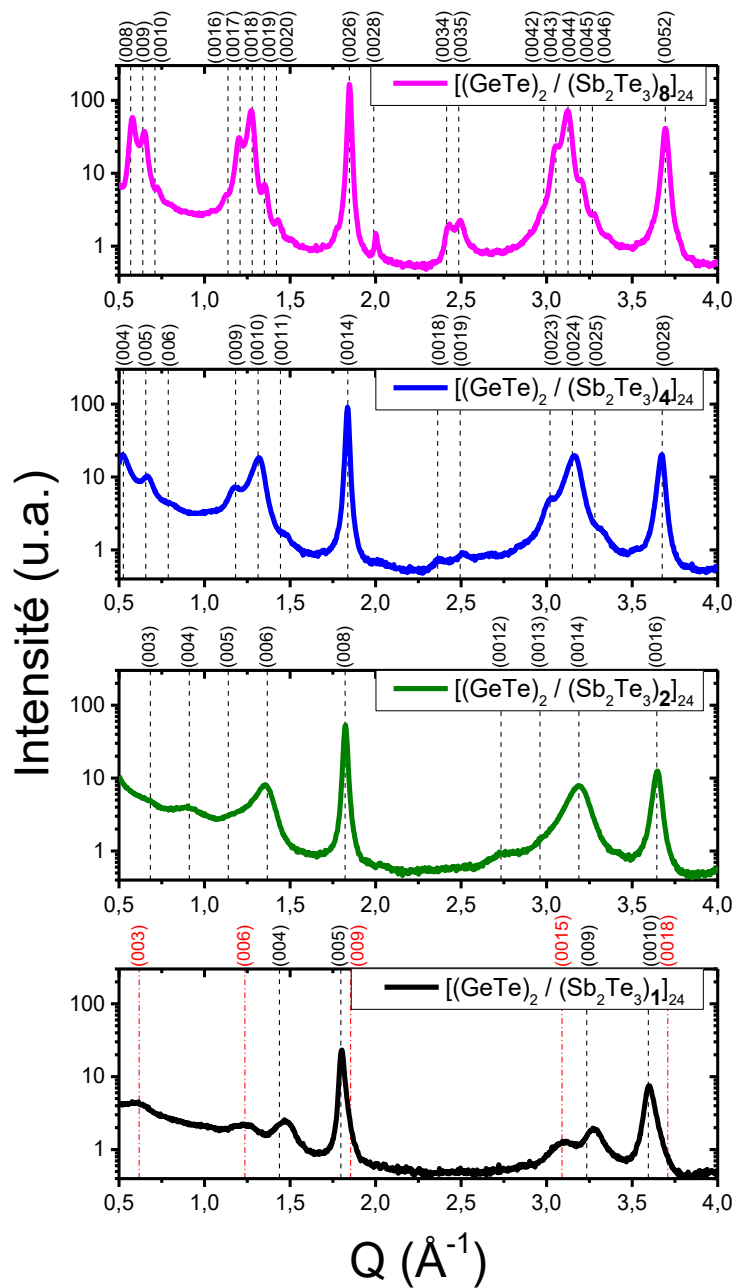


Figure 4.8 : Courbes de XRD dans la géométrie $\omega/2\theta$ pour les différents super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m]_{24}$ stœchiométriques avec $m = 1, 2, 4$ et 8 déposés par co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te (20 W). Une valeur d'offset sur ω de $2,5^\circ$ est appliquée pour maximiser l'intensité diffractée sur tous les échantillons. Pour chaque valeur de m , la position des pics peut être indexée en tant que pics de Bragg $(0\ 0\ l)$. La position des pics est indiquée par les lignes pointillées noires verticales. Les lignes pointillées rouges pour la courbe de diffraction du $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_1]_{24}$ correspondent à l'indexation $(0\ 0\ l)$ d'un Sb_2Te_3 . Acquisitions réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907\ \text{\AA}$).

Les périodes obtenues pour les super-réseaux déposés par co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te (avec une puissance RF de 20 W appliquée sur la cible de Te) sont données sur la Figure 4.9.a et tracées sur la Figure 4.9.b en fonction de m . La période augmente linéairement avec m , i.e. avec l'épaisseur des couches de Sb_2Te_3 . La pente de 1,01 nm coïncide avec l'épaisseur d'une QL Sb_2Te_3 avec

un gap de vdW^[112]. En outre, l'extrapolation de l'ajustement à $m = 0$ est égale à 0,728 nm, ce qui correspond à l'épaisseur d'un bloc de (GeTe)₂ d'une phase de GeTe rhomboédrique^[118].

Cette recherche d'une période part de l'hypothèse que le super-réseau est bien constitué de couches de GeTe et de Sb₂Te₃. Or, comme il sera montré dans le chapitre 5, il y a une inter-diffusion entre les couches de GeTe et de Sb₂Te₃. La Figure 4.9 doit donc plutôt être interprétée comme donnant une période moyenne de l'empilement. Une modélisation des super-réseaux aboutissant à la simulation de l'ensemble de la courbe de diffraction permettra de comprendre comment une périodicité moyenne est présente en dépit du désordre dans l'empilement des plans et de l'absence de couche (GeTe)₂.

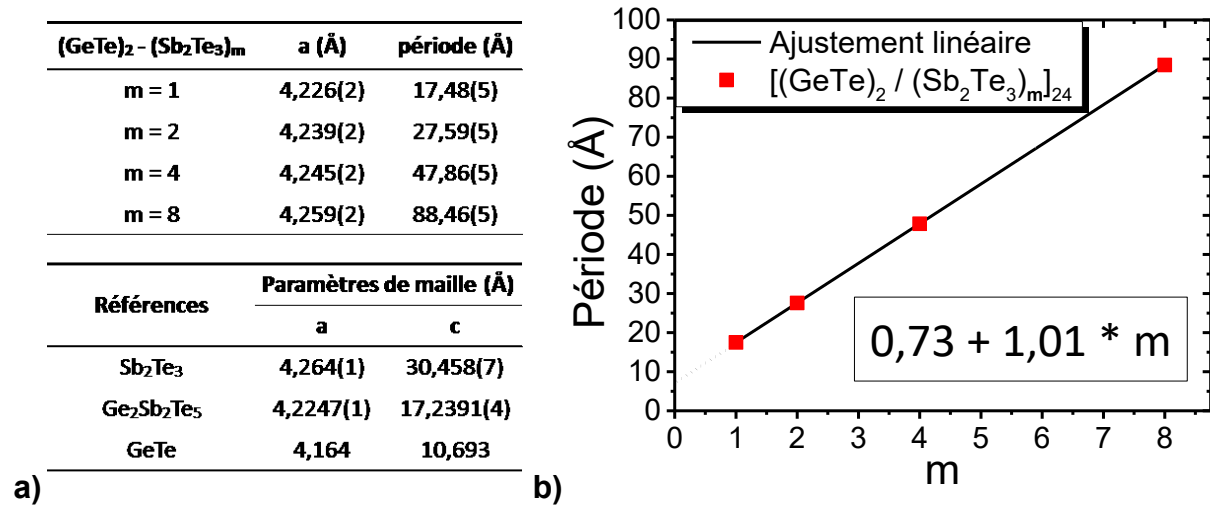


Figure 4.9 : **(a)** Tableau récapitulatif des paramètres de maille a et de la période le long de la normale au substrat pour les super-réseaux stœchiométriques [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m]₂₄ déposés par co-pulvérisation avec 20 W appliqués sur la cible de Te. Les paramètres de maille d'alliages massifs de GeTe, Sb₂Te₃ et de Ge₂Sb₂Te₅ sont indiqués pour comparaison. **(b)** Tracé de la période des super-réseaux stœchiométriques dans la direction perpendiculaire aux plans atomiques en fonction de m . Les barres d'erreurs (de $\pm 0,005$ nm) sont plus petites que la taille des points.

En conclusion, les expériences de XRD montrent que la qualité structurale des super-réseaux dépend fortement de leur composition. En contrôlant soigneusement les conditions de dépôt par le procédé de co-pulvérisation, il est ainsi possible d'élaborer par PVD des super-réseaux stœchiométriques avec la périodicité attendue.

4.2.2.2 Influence de la valeur de m et donc de l'épaisseur des couches de Sb₂Te₃ sur le paramètre de maille a

Des mesures de diffraction *in-plane* ont été effectuées en incidence rasante sur les réseaux déposés avec et sans co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te. La Figure 4.10 montre les trois premiers pics de Bragg pour deux super-réseaux [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ soit stœchiométrique soit déficitaire en Te. Six pics de diffraction dans le plan ont été mesurés. Ils peuvent être indexés en tant que pics (1 1 0), (3 0 0), (2 2 0), (4 1 0), (3 3 0) et (6 0 0) d'une structure hexagonale. Les paramètres de maille a ainsi calculés à partir des positions des différents pics obtenus sont notés sur la Figure 4.9.a pour les super-réseaux stœchiométriques. Dans le cas des super-réseaux déposés sans co-pulvérisation, bien qu'aucune indexation (0 0 l) des pics de Bragg avec la période attendue n'ait pu être réalisée, le paramètre de maille a peut être déterminé et comparé aux super-réseaux stœchiométriques. A noter que seulement les trois premiers pics sont utilisés pour le calcul de a pour les super-réseaux déposés sans co-pulvérisation. Leurs valeurs calculées sont ainsi 4,234(2), 4,247(2), 4,258(2) et 4,263(2) Å pour $m = 1, 2, 4$ and 8, respectivement.

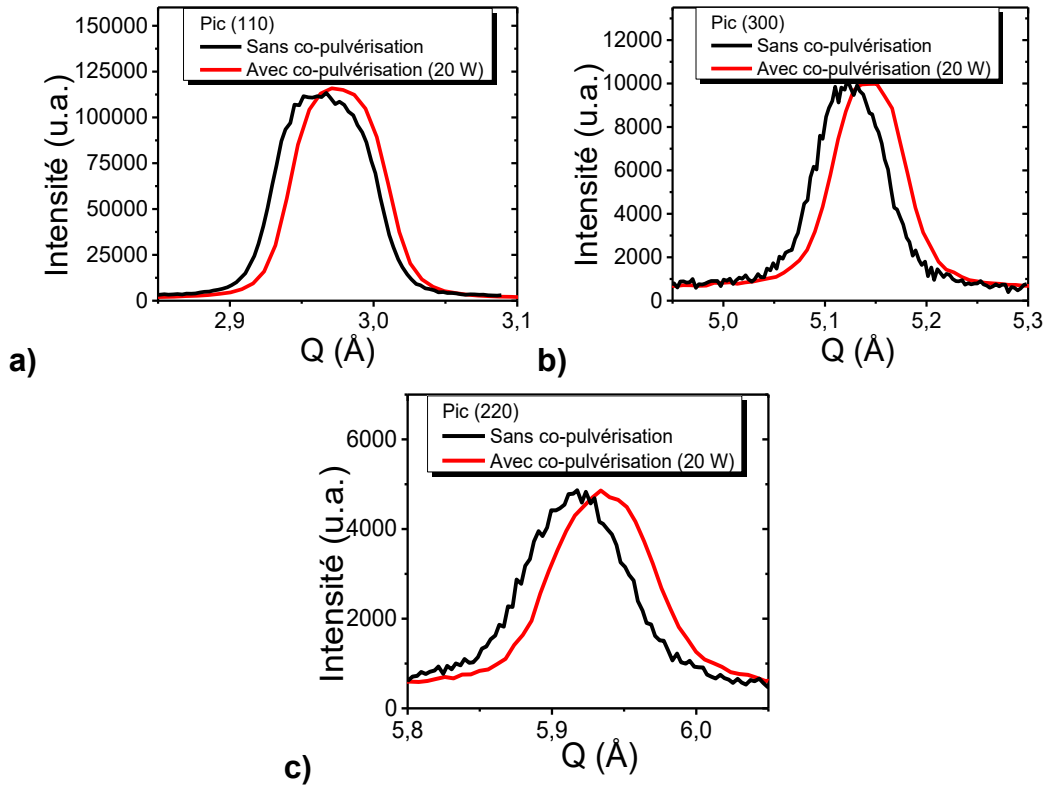


Figure 4.10 : Courbes XRD in-plane des trois premiers pics de Bragg **(a)** (1 1 0), **(b)** (3 0 0) et **(c)** (2 2 0) pour les super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposés avec et sans co-pulvérisation. Acquisitions réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 0,69086 \text{ \AA}$).

L'ensemble des paramètres de maille a calculés sont placés sur la Figure 4.11.a en fonction de m . La valeur de $a = 4,264(1) \text{ \AA}$ déterminée pour le Sb_2Te_3 stœchiométrique dans le chapitre 3 et celles d'alliages de référence sont aussi indiquées pour comparaison. Pour chaque valeur de m , le paramètre de maille a des super-réseaux déficitaires en Te est systématiquement supérieur à celui des super-réseaux stœchiométriques. Une évolution similaire a été observée par Zhou *et al.*^[101] en comparant des super-réseaux avec un empilement de GeTe (1 nm) et Sb_2Te_3 (1, 2 ou 3 nm) avec un empilement de GeTe (1 nm) et Sb_2Te_1 (1, 2 ou 3 nm). De plus, a augmente avec m , se rapprochant de la valeur du Sb_2Te_3 lorsque m augmente. Les variations de a de la Figure 4.11.a sont similaires à celles de la Réf^[101]. Cette tendance a été interprétée dans le cadre du modèle de transition sous contrainte, décrit dans la partie 1.2.3.3.1 *Amorphisation sous contrainte* du chapitre 1, qui propose que les blocs de $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ exercent des contraintes sur le $(\text{GeTe})_2$ au sein du super-réseau et facilitent la transition des atomes de Ge^[101,103,145]. Un écart important de a entre le GeTe rhomboédrique massif et le super-réseau provoquerait donc une contrainte plus élevée sur les blocs de $(\text{GeTe})_2$ et devrait diminuer l'énergie nécessaire à la transition entre les deux états résistifs. Cependant, comme il sera montré dans le chapitre 5, il n'y a pas existence de blocs de $(\text{GeTe})_2$ dans le super-réseau, mais présence de différents blocs de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ issus d'un phénomène d'inter-diffusion entre le GeTe et le Sb_2Te_3 . La tendance sur la Figure 4.11.a pour les super-réseaux stœchiométriques est compatible avec un phénomène d'inter-diffusion avec une participation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et du Sb_2Te_3 au paramètre de maille a du super-réseau en fonction de leur épaisseur relative selon la valeur de m . D'autant plus que le paramètre a pour l'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ rhomboédrique massif ($a = 4,2247(1) \text{ \AA}$ ^[123]) coïncide avec la valeur du super-réseau stœchiométrique avec $m = 1$. Ce super-réseau diffère tout de même de l'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ du fait d'un ordre atomique qui ne correspond pas exactement à la structure rhomboédrique (comparer les Figure 4.4 et Figure 4.8).

Cette évolution du paramètre de maille a est aussi illustrée en le traçant en fonction de $x = (n + 2m)/(n + 3m)$, comme proposé par Karpinsky et al.^[122] pour les alliages massifs de $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ appartenant à cette ligne pseudo-binaire dans le diagramme ternaire Ge-Sb-Te (Figure 4.11.b). Pour les super-réseaux stœchiométriques, on a $n = 2$ et les points sont ajustables par une régression linéaire. De plus, les extrapolations de l'ajustement à $x = 1$ et $x = 2/3$ sont en accord avec les valeurs de a pour le GeTe ($a = 4,163(3) \text{ \AA}^{[118]}$) et le Sb₂Te₃ ($a = 4,264(1) \text{ \AA}^{[112]}$) massifs, respectivement. Les super-réseaux stœchiométriques possédant la même valeur de a que les alliages de même composition moyenne, on peut se demander s'il y a contraintes entre le Sb₂Te₃ et le Ge₂Sb₂Te₅ dans les super-réseaux. Les paramètres de maille a des échantillons sans ajout de la cible de Te (et donc non stœchiométriques) ne suivent pas cette loi. De la même façon, les paramètres de maille a déterminés par Kalikka et al.^[145] (identique à Zhou et al.^[101]) ne suivent pas cette loi énoncée par Karpinsky et al.^[122] et leur régression linéaire ne passe par aucune des valeurs de a des références Sb₂Te₃, GeTe ou Ge₂Sb₂Te₅ (Figure 4.11.b). Même la considération d'un GeTe plus épais correspondant à un (GeTe)₃ ne permet pas d'appliquer la loi. Leurs échantillons ont donc un comportement bien différent des super-réseaux stœchiométriques développés dans cette thèse.

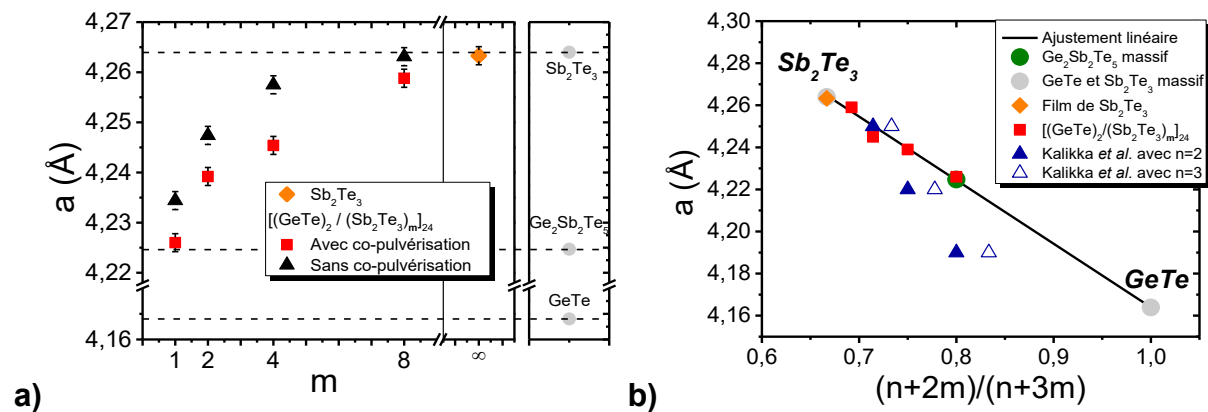


Figure 4.11 : (a) Variation du paramètre de maille a en fonction du nombre m de QL de Sb_2Te_3 dans les super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m]_{24}$ déposé avec et sans co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te. (b) Evolution du paramètre de maille a en fonction de $(n + 2m)/(n + 3m)$ avec $n = 2$ pour les super-réseaux stœchiométriques (voir texte). Les résultats fournis par Kalikka et al.^[145] sont indiqués pour comparaison. Dans la figure (b), l'incertitude de mesure est inférieure à la taille des symboles. La mesure du paramètre de maille a d'un film de 100 nm de Sb_2Te_3 déposé par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te (20 W) est reportée, ainsi que les valeurs de référence des matériaux massifs de $\text{GeTe}^{[118]}$, de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5^{[123]}$ et de $\text{Sb}_2\text{Te}_3^{[112]}$.

4.2.3 Contrôle de l'orientation des plans des super-réseaux

Le déficit en Te n'affecte pas seulement la périodicité des super-réseaux, mais a aussi un impact sur l'orientation des plans atomiques. Ceci est révélé par une analyse sur le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déficient en Te déposé sans co-pulvérisation avec le détecteur hybride 2D XPAD^[204,239–242] (Figure 4.12). L'acquisition d'une image avec ce détecteur correspond à une coupe de l'espace réciproque en une tranche légèrement incurvée comme sur la Figure 4.12.d. Ainsi, effectuer une série de scans à diverses incidences en utilisant l'XPAD permet de cartographier un certain volume dans l'espace réciproque (contrairement à une mesure XRD $\omega/2\theta$ par un détecteur ponctuel qui suit une ligne, comme illustré sur la Figure 4.8). Ce jeu de données (qui comprend des valeurs en Q_x , Q_y et Q_z) permet non seulement de les réduire ultérieurement en une ligne (dans des directions particulières de l'espace réciproque comme sur un scan $\omega/2\theta$), mais également de ne pas manquer un signal de XRD provenant de structures non épitaxiées ou ayant une relation non triviale d'épitaxie par rapport au substrat.

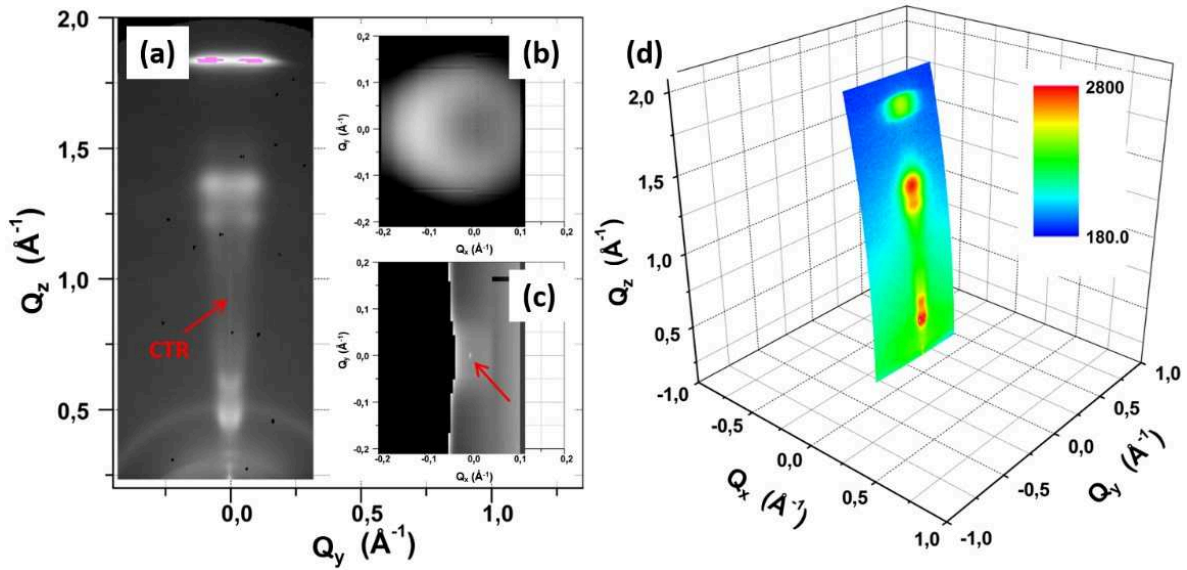


Figure 4.12 : Coupes planaires de l'espace réciproque dans différentes directions à partir de la XRD reconstruite en 3D pour le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déficitaire en Te déposé à 250 °C sans co-pulvérisation. Les images montrent des pics de de Bragg en forme de « donut » et la présence d'une tige de troncature (CTR). Les coupes sont réalisées selon les plans (a) (Q_y, Q_z) avec $Q_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$, (b) (Q_x, Q_y) avec $Q_z = 1,83 \text{ \AA}^{-1}$ et (c) (Q_x, Q_y) avec $Q_z = 0,96 \text{ \AA}^{-1}$. Les cartographies sont en échelle logarithmique et varient du noir (faibles intensités) au blanc (fortes intensités). Les conditions expérimentales utilisées pendant l'acquisition aboutissent à une reconstruction de l'espace réciproque avec une taille de voxel d'environ $(0,003 \text{ \AA}^{-1})^3$. (d) Représentation d'une image acquise par le détecteur XPAD visualisée dans l'espace réciproque. Acquisitions réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 0,69086 \text{ \AA}$).

Les Figure 4.12.a-c montrent les coupes planes en 2D de l'échantillon déficitaire en Te. Des pics de Bragg en forme de « donut » sont observés. Cela révèle que la normale aux plans atomiques dans les différents cristaux n'est pas perpendiculaire à la surface du substrat mais inclinée. Cette caractéristique est aussi décrite dans la figure de pôle de la Figure 4.13.a et la rocking curve de la Figure 4.13.c. En outre, une tige de troncature^[243] (ou CTR pour *Crystal Truncation Rod*) est présente.

Une correction de cette désorientation des plans atomiques peut néanmoins être réalisée avec l'ajout de la cible de Te en co-pulvérisation lors de l'étape de dépôt du Sb_2Te_3 . Une comparaison entre les figures de pôles du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposé sans co-pulvérisation (Figure 4.13.a et 4.13.b) avec les figures de pôle du super-réseau stœchiométrique déposé avec la co-pulvérisation, avec 40 W appliqués sur la cible de Te (Figure 4.14.a et 4.14.b), montre cette correction. Les figures de pôle ont été mesurées à des valeurs de 2θ correspondant au pic de Bragg le plus intense pour chaque échantillon, i.e. $25,046^\circ$ pour le super-réseau déficitaire en Te sur les Figure 4.13 et $25,168^\circ$ (réflexion $(0\ 0\ 14)$) pour le super-réseau stœchiométrique des Figure 4.14. Ces réflexions de Bragg contribuent à l'intensité mesurée avec un faible angle d'inclinaison ψ . L'anneau de faible intensité observé à $\psi \approx 69^\circ$ correspond à la réflexion $(0\ 1\ 5)$ qui apparaît à des valeurs de 2θ proches ($25,098^\circ$ dans le super-réseau stœchiométrique). Sa détection résulte de l'utilisation d'une large ouverture de la fente devant le détecteur. Dans les deux super-réseaux, l'intensité le long de cet anneau ne varie pas en fonction de l'angle ϕ (angle de rotation dans le plan du substrat). Par conséquent, aucune orientation préférentielle des cristaux dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) n'est présente. Ceci est une conséquence du dépôt sur un substrat de Si amorphe (résultant de la désoxydation par pulvérisation d'ions Ar^+ du Si (100)), qui n'impose pas d'orientation particulière des cristaux sur la sous-couche d'orientation de Sb_2Te_3 (voir le chapitre 3) et donc dans le super-réseau. Les figures de pôle de ces deux super-réseaux diffèrent fortement pour ψ compris entre 0° et 10° . Dans le super-réseau non stœchiométrique, le maximum d'intensité est situé le long d'un anneau à ψ proche de 3° . L'intensité le long de cet anneau est

constante, cela confirme que non seulement la normale aux plans atomiques dans les différents cristaux n'est pas perpendiculaire à la surface du substrat mais inclinée sans orientation préférentielle en ϕ . La distribution de l'angle d'inclinaison ayant un maximum à 3° .

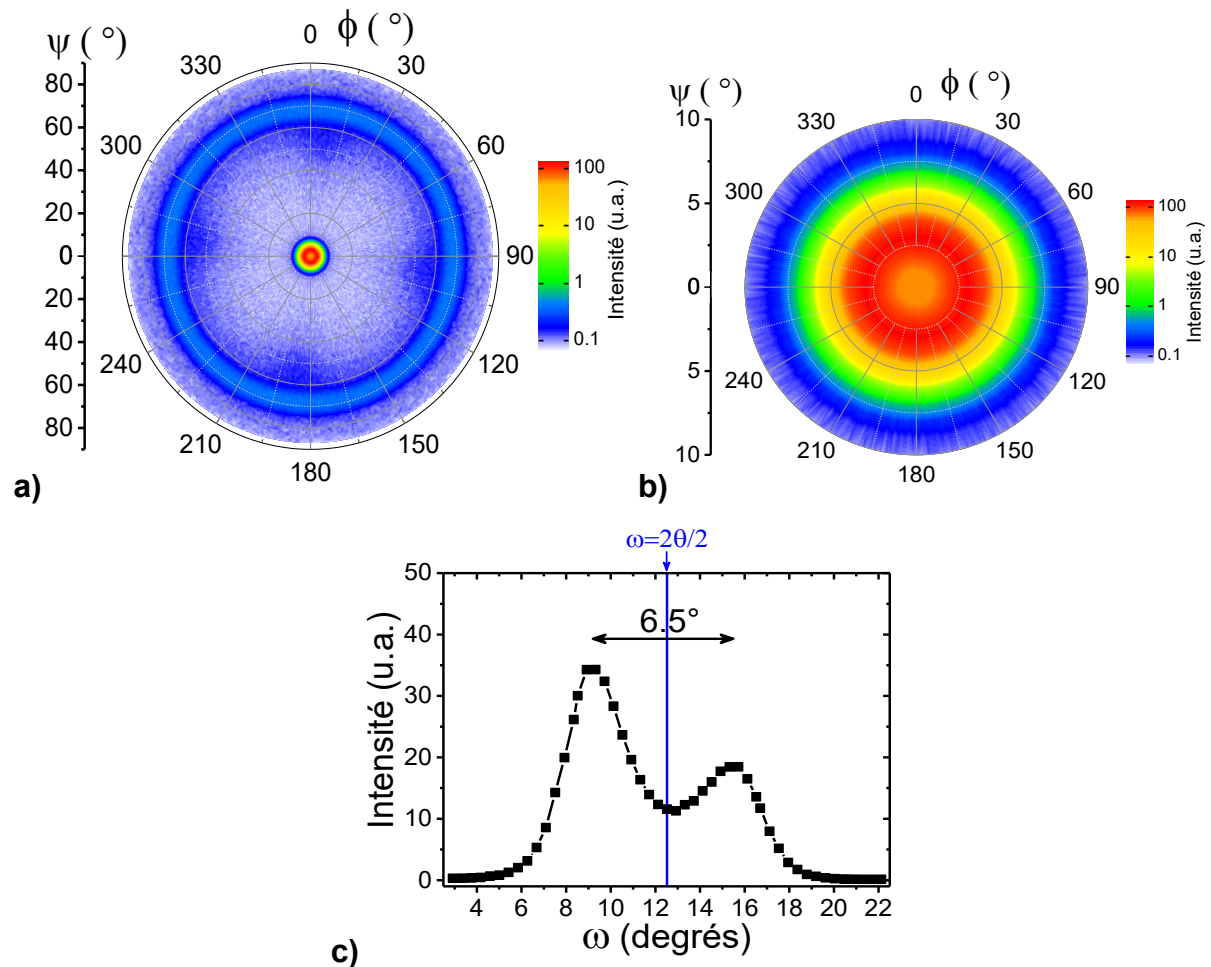


Figure 4.13 : (a) Figure de pôle avec (b) son agrandissement pour $\psi = \pm 10^\circ$ et (c) la rocking curve à $2\theta = 25,046^\circ$ mesurée sur un super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposé à 250°C sans co-pulvérisation. ψ est l'angle d'inclinaison de l'échantillon et ϕ est l'angle de rotation de l'échantillon dans le plan parallèle au substrat. Les intensités des figures de pôles sont données en échelle logarithmique. Les taches diffuses autour de $\psi = 56^\circ$ et $\phi = 7^\circ$ (et $\phi = 97^\circ$, $\phi = 187^\circ$ et $\phi = 277^\circ$) sont dues aux réflexions (111) (et équivalentes) du substrat de Si. La ligne verticale dans (c) indique la condition $\omega = 2\theta/2$ où le vecteur de diffraction est perpendiculaire au substrat. Acquisitions réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907 \text{ \AA}$).

En revanche, dans le super-réseau stœchiométrique déposé par co-pulvérisation (avec 40 W appliqués sur la cible de Te), le maximum d'intensité est obtenu à $\psi = 0^\circ$, ce qui montre que les plans sont parallèles à la surface du substrat. Ces différences entre les deux super-réseaux sont également mises en évidence par des *rocking curves*. Dans le super-réseau non stœchiométrique (Figure 4.13.c), pour $\omega = 2\theta/2$, i.e. pour un vecteur de diffraction perpendiculaire à la surface du substrat, l'intensité n'est pas maximale. Deux maxima d'intensité sont observés à $\omega = 2\theta/2 \pm 3,25^\circ$ et sont symétriques de part et d'autre du minimum local d'intensité à $\omega = 2\theta/2$. La dissymétrie de la *rocking curve*, entraînant une différence d'intensité des deux maxima, est un artéfact dû à l'empreinte variable du faisceau de rayons X en fonction de ω . Dans le super-réseau stœchiométrique (Figure 4.14.c), la *rocking curve* est centrée autour de la position $\omega = 2\theta/2$, comme attendu à partir de la figure de pôle. En outre, une tige de

troncature^[243] (ou CTR pour *Crystal Truncation Rod*) est présente et résolue sur la *Figure 4.14.d*, révélant une surface d'échantillon quasi-parfaite.

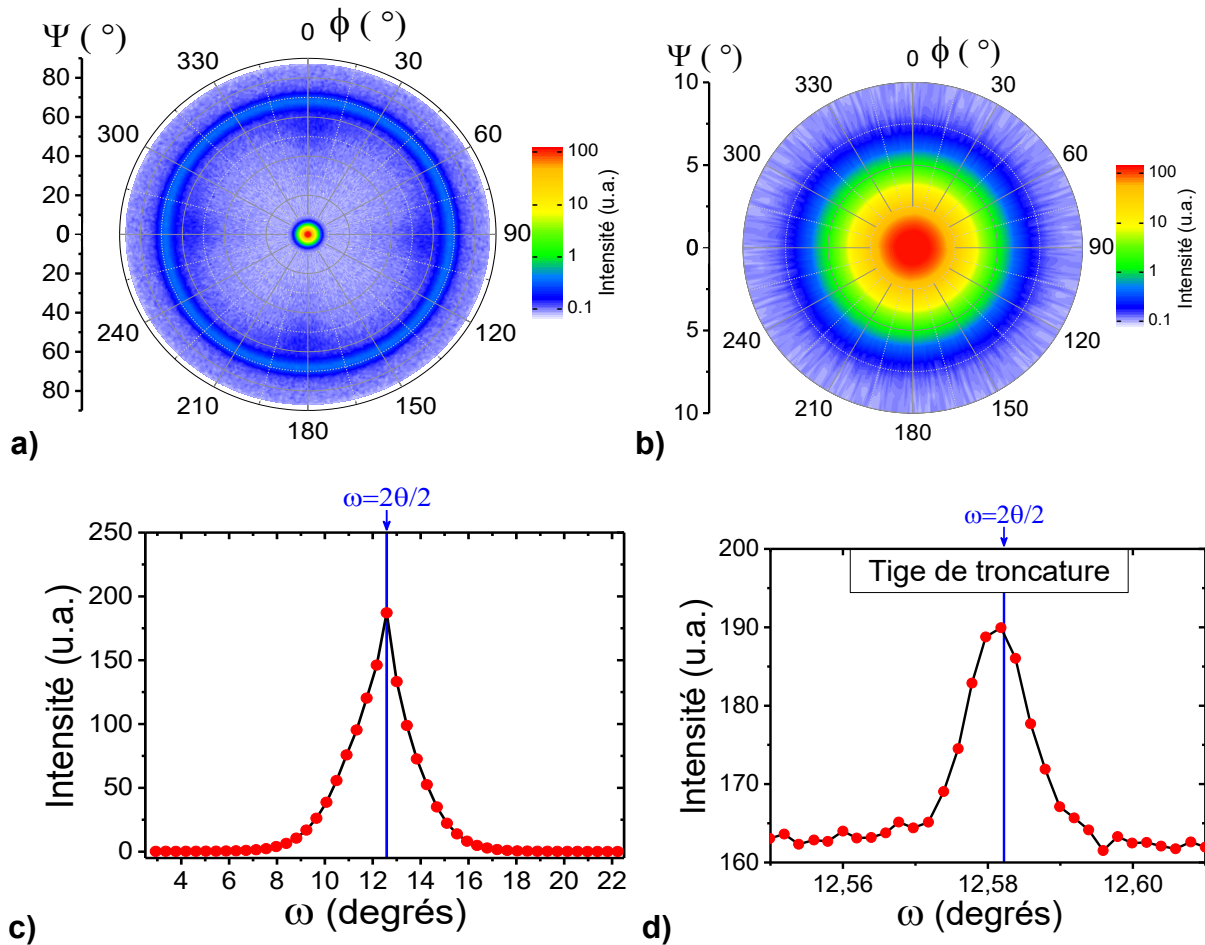


Figure 4.14 : (a) Figure de pôle avec (b) son agrandissement pour $\psi = \pm 10^\circ$ et (c) la rocking curve à $2\theta = 25,168^\circ$ mesurée sur un super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposé à 250°C par co-pulvérisation avec 40 W appliqués sur la cible de Te. ψ est l'angle d'inclinaison de l'échantillon et ϕ est l'angle de rotation de l'échantillon dans le plan parallèle au substrat. Les intensités des figures de pôles sont données en échelle logarithmique. Les taches diffuses autour de $\psi = 56^\circ$ et $\phi = 7^\circ$ (et $\phi = 97^\circ$, $\phi = 187^\circ$ et $\phi = 277^\circ$) sont dues aux réflexions (111) (et équivalentes) du substrat de Si. En (d), un zoom sur la rocking curve de la figure (c) permet de mettre en évidence la présence d'une tige de troncature à $\omega = 2\theta/2$. La ligne verticale dans (c) et (d) indique la condition $\omega = 2\theta/2$ où le vecteur de diffraction est perpendiculaire au substrat. Acquisitions réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907 \text{ \AA}$).

Les super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposés par co-pulvérisation avec 20 ou 30 W appliqués sur la cible Te présentent un comportement intermédiaire (*Figure 4.15*). Avec 20 W appliqués sur la cible, les plans atomiques des différents cristaux sont inclinés par rapport à la surface du substrat (sans orientation préférentielle en ϕ) avec une distribution large des angles d'inclinaison. Avec 30 W appliqués sur la cible, les cristaux ne sont plus désorientés en moyenne, mais ont une dispersion angulaire plus importante que le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposé avec co-pulvérisation avec 40 W appliqués sur la cible de Te. La puissance de 40 W est donc requise pour optimiser l'orientation des cristaux dans les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃.

Ces résultats expliquent la différence d'intensité diffractée des courbes de diffraction $\omega/2\theta$ des trois super-réseaux de la *Figure 4.7*. Un scan $\omega/2\theta$ n'intercepte qu'une partie de la distribution d'intensité diffractée mise en évidence par les figures de pôle. L'offset sur ω , choisi pour chaque échantillon afin

de maximiser l'intensité diffractée, correspond à l'angle d'inclinaison moyen des plans atomiques. Plus l'angle d'inclinaison moyen est petit, plus la fraction de cristallites mesurée dans un scan $\omega/2\theta$ est grande.

En résumé, l'orientation des plans atomiques dans les super-réseaux dépend fortement des conditions de pulvérisation. Une texture de fibre avec une orientation parfaite des cristaux n'est atteinte que pour des super-réseaux déposés par co-pulvérisation avec 40 W appliqués sur la cible Te. L'orientation aléatoire des cristaux dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) pour tous les super-réseaux étudiés, quelles que soient les conditions de pulvérisation, résulte du dépôt sur une surface de Si amorphe, comme pour le Sb₂Te₃ (voir le chapitre 3). Une étude de l'influence de la préparation du substrat sur l'orientation des plans atomiques des super-réseaux a été rapportée par Saito *et al.*^[167]. Les résultats présentés dans ce manuscrit nous permettent de montrer de plus que la composition des super-réseaux influence également l'orientation des plans atomiques. Une faible erreur de composition (déficit de Te dans les super-réseaux déposés sans co-pulvérisation) conduit à une désorientation notable des cristaux des super-réseaux.

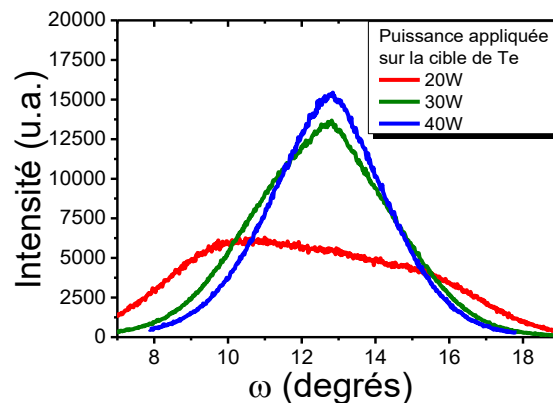


Figure 4.15 : Rocking curves enregistrées sur des super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposé à 250 °C* par co-pulvérisation avec différentes puissances appliquées sur la cible de Te. Les acquisitions ont été faites sur l'équipement Empyrean fonctionnant avec une cathode de Cu(K_α) ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$).

4.2.4 Evolution des modes de vibration avec la stœchiométrie

Des mesures par spectroscopie FTIR (pour *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, voir section 2.2.3 *Les techniques de caractérisation optique* du chapitre 2) en transmission dans le domaine du lointain infrarouge (ou FIR pour *Far Infrared*) ont été réalisées sur les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃. La Figure 4.16.a montre les spectres d'absorbance pour les super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposés avec et sans co-pulvérisation (20 W appliqués sur la cible de Te dans le cas de la co-pulvérisation). La ligne de base est plus élevée pour l'échantillon stœchiométrique, ceci est liée à une quantité de porteurs libres plus importante dans cet échantillon^[244,245]. Un nombre élevé de porteurs libres dans de tels matériaux cristallins traduit une diminution des pièges pour ces mêmes porteurs liés aux défauts et donc une meilleure qualité cristalline. Le super-réseau déposé par co-pulvérisation est donc de meilleure qualité que celui déposé sans. A noter que seule une partie de la ligne de base est montrée sur la figure (entre environ 175 et 200 cm^{-1}) mais que celle-ci est nonobstant quasiment constante de 200 à 600 cm^{-1} (limite de mesure de l'instrument). Des pics d'absorption dus à des modes de vibrations atomiques (phonons) sont aussi observés sur les spectres en dessous de 100 cm^{-1} (Figure 4.16.a). Ils peuvent être ajustés par deux gaussiennes centrées à 61,8 et 75,8 cm^{-1} pour le super-réseau déficitaire en Te, ainsi que 58,1 et 72,8 cm^{-1} pour le super-réseau stœchiométrique. Il y a donc un déplacement des modes de phonons vers des nombres d'onde plus faibles pour le procédé avec co-pulvérisation, ce déplacement étant de plus accompagné par un changement dans les intensités relatives des pics. Les positions de

ces pics ne sont pas attribuables à des modes de vibrations des phases cristallines de GeTe, Sb_2Te_3 ou $Ge_xSb_yTe_z$ ^[226]. Les modes de phonons des super-réseaux ne correspondent donc à aucune des différentes phases cristallines des matériaux GeTe, Sb_2Te_3 ou $Ge_xSb_yTe_z$ massifs. Ceci souligne qu'ils possèdent une structure particulière, mais relativement semblable à ces matériaux. Celle-ci sera décrite en détail dans le chapitre 5. Une augmentation de la puissance sur la cible de Te de 20 à 40 W provoque sur les spectres FTIR-FIR (non montrés) une montée de la ligne de base, ce qui montre une augmentation de la qualité cristalline (ce qui a été décrit précédemment par XRD), mais ne provoque pas de changement sur les modes de phonons.

Les spectres FTIR-FIR pour les super-réseaux $[(GeTe)_2/(Sb_2Te_3)_1]_{24}$ déposés avec et sans co-pulvérisation sont montrés sur la Figure 4.16.b. Contrairement au super-réseau avec $m = 4$, l'échantillon avec co-pulvérisation possède une ligne de base plus basse. Les pics de phonons semblent assez similaires sur la gamme mesurée mais ne sont pas ajustables à cause de la coupure du FTIR à 50 cm^{-1} . On peut cependant remarquer que le super-réseau déposé sans co-pulvérisation possède un mode de phonon très intense qui pourrait même encore augmenter pour des longueurs d'onde inférieures à 50 cm^{-1} . Celui-ci a une absorbance d'environ $A = 0,15$, ce qui est du même ordre de grandeur que pour le super-réseau avec $m = 4$ alors que l'échantillon est 2,5 fois moins épais. Le super-réseau $[(GeTe)_2/(Sb_2Te_3)_1]_{24}$ déficitaire en Te absorbe donc fortement dans le domaine des térahertz (ou THz avec $1\text{ THz} = 33,36\text{ cm}^{-1}$). Un lien est certainement à faire avec les dispositifs de détection d'onde THz pour ce super-réseau avec $m = 1$ rapporté par Makino *et al.*^[192] (voir section 1.2.5.3 Vers des dispositifs de détection des ondes THz du chapitre 1). La présence de nombreux défauts dans ce super-réseau pourrait être la cause de cette absorption.

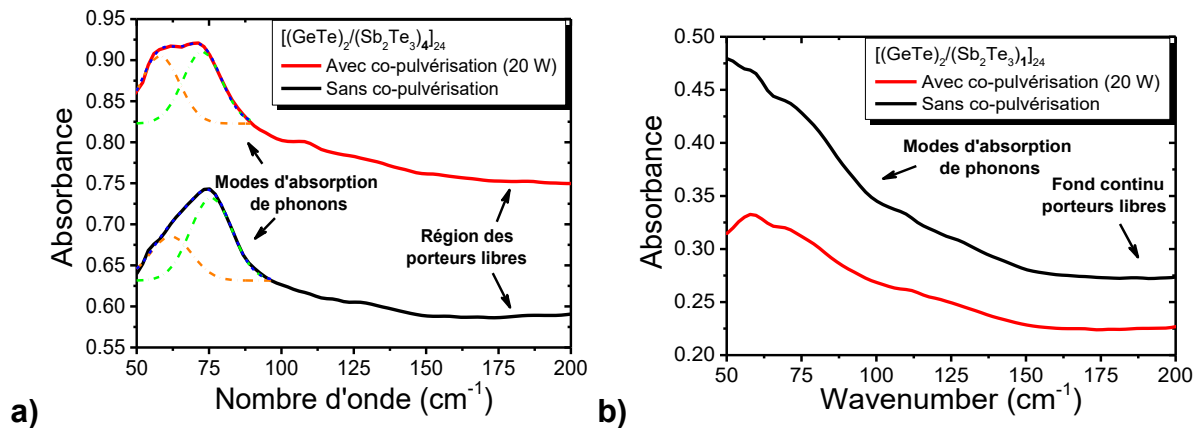


Figure 4.16 : Spectres FTIR-FIR pour les super-réseaux (a) $[(GeTe)_2/(Sb_2Te_3)_4]_{24}$ et (b) $[(GeTe)_2/(Sb_2Te_3)_1]_{24}$ déposés avec et sans co-pulvérisation. Une puissance de 20 W a été appliquée sur la cible de Te dans les dépôts par co-pulvérisation. La différence d'épaisseur entre les échantillons (118 nm pour $m = 4$ et 46 nm pour $m = 1$) explique l'écart des absorbances moyennes entre (a) et (b). Deux régions sont visibles sur les spectres, la première forme la ligne de base et est liée à l'absorption par les porteurs électroniques (porteurs libres) dans les échantillons, tandis que la seconde correspond aux modes de vibrations et donc aux pics de phonons. Les pics de phonons peuvent être ajustés par deux gaussiennes pour les échantillons avec $m = 4$ (courbes en pointillées). L'ajustement est difficilement réalisable pour $m = 1$ à cause de la coupure de l'équipement à 50 cm^{-1} .

4.3 La croissance cristalline à haute température comme unique voie d'obtention des super-réseaux ?

Les résultats précédents ont confirmé la possibilité de déposer des super-réseaux cristallins stœchiométriques de GeTe/Sb₂Te₃ à 250 °C par pulvérisation alternée des deux matériaux. Une optimisation de la croissance par l'emploi d'une méthode de co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te est néanmoins nécessaire afin de déposer ces super-réseaux stœchiométriques et bien orientés. D'autres techniques de dépôt, telles que la MBE^[150] (pour *Molecular Beam Epitaxy*) ou la PLD^[154] (pour *Pulsed Laser Deposition*), existent mais utilisent le même principe du dépôt successif des deux matériaux à haute température. On peut alors se demander s'il est possible d'obtenir des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ d'une manière différente. En particulier, est-ce que le dépôt à basse température d'un empilement périodique de couches amorphes de GeTe et Sb₂Te₃ puis recristallisé par recuit permet de former un super-réseau cristallin identique à celui obtenu par épitaxie van der Waals à haute température ?

L'étude d'un échantillon multicouche GeTe/Sb₂Te₃ déposé par dépôt successif de couches de GeTe et de Sb₂Te₃ à température ambiante (25 °C) est ainsi présentée dans cette partie. La description du film obtenu est tout d'abord effectuée, suivie dans un second temps par une étude XRD *in situ* de la cristallisation de cet échantillon multicouche lors d'un recuit mené au synchrotron SOLEIL.

4.3.1 Description d'un échantillon multicouche GeTe/Sb₂Te₃ amorphe

Un problème important rencontré avec cette méthode est la concentration en Te des multicouches. En effet, les résultats du chapitre 3 ont montré que dans notre équipement la couche issue de la pulvérisation à température ambiante (25 °C) d'une cible de Sb₂Te₃ présente un déficit en Te, tandis que la couche issue de la co-pulvérisation des cibles de Sb₂Te₃ et de Te conduit à un excès de Te. Une diminution de l'apport d'atomes de Te par une baisse de la puissance appliquée sur la cible de Te dans le procédé de co-pulvérisation est toutefois impossible car une puissance minimale de 20 W est nécessaire pour garantir l'allumage du plasma sur cette cible. L'obtention d'une multicouche de GeTe/Sb₂Te₃ avec la bonne stœchiométrie ne sera donc pas atteinte après dépôt à température ambiante dans notre cas. Cependant, l'étude de l'évolution de la structure de ce type de multicouches lors d'un recuit présente un intérêt car elle n'a jamais été réalisée dans la littérature. Les articles de la bibliographie portent en effet essentiellement sur les performances des multicouches de GeTe/Sb₂Te₃ amorphes intégrées dans des dispositifs^[93-95]. Une multicouche [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ est donc déposée avec le procédé de co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te, avec 30 W appliqués sur la cible de Te. Celle-ci présente une composition de 7,2 %at de Ge, 26,9 %at de Sb et 65,9 %at de Te mesurée par WDXRF. Un excès d'environ 6 %at de Te est donc présent en comparaison avec le super-réseau déposé à 250 °C (voir le *Tableau 4.1*).

La courbe XRR (pour *X-ray reflectivity*, voir la partie 2.2.1.5 *La réflectivité des rayons X (XRR)* du chapitre 2) de l'empilement obtenu est montrée sur la *Figure 4.17*. La courbe présente des franges de Kiessig et différents pics de Bragg typiques d'un empilement périodique. Différentes caractéristiques d'un empilement périodique telles que l'épaisseur totale des couches, la période et le nombre de périodes peuvent être déterminées en analysant la courbe XRR. La période Λ de la multicouche peut être calculée en analysant la position des pics de Bragg selon la relation :

$$\sin^2 \theta_n = \frac{\lambda^2}{4\Lambda} n^2 + 2\bar{\delta} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

4.3 La croissance cristalline à haute température comme unique voie d'obtention des super-réseaux ?

Avec λ la longueur d'onde du rayonnement incident, n l'ordre de la réflexion, θ_n la position du pic de Bragg et $1 - \bar{\delta}$ la partie réelle de l'indice moyen de réfraction de l'empilement^[246]. Cette déviation n'est importante qu'en dessous de 3° ^[247] (pour une énergie moyenne de 8 keV environ). Une régression linéaire sur la position des pics de Bragg (non tracée) permet d'obtenir les valeurs de $\bar{\delta} = 1,56 \cdot 10^{-5}$ et une période $\Lambda = 5,35$ nm. La période mesurée est plus élevée que les 4,7 nm attendus, ceci est lié à l'excès de Te qui contribue à l'épaisseur des couches, en particulier à celles de Sb_2Te_3 . Un ajustement de la courbe expérimentale est réalisé avec le logiciel Leptos et tracé sur la *Figure 4.17*. Un empilement périodique de couches de Sb_2Te_3 avec une épaisseur de 4,8 nm (densité de $6,4 \text{ g.cm}^{-3}$) et de couches de GeTe avec une épaisseur de 0,5 nm (densité de $5,4 \text{ g.cm}^{-3}$) répétés sur 24 périodes est ainsi déterminé. L'épaisseur du GeTe est un peu faible, de même que sa densité. Ceci peut néanmoins s'expliquer par une confusion dans la séparation des couches. La technique de XRR étant sensible aux différences de densité électronique, les atomes de Te en bordure du GeTe peuvent ainsi être assimilés à la couche de Sb_2Te_3 . La différence de densité électronique n'étant marquée qu'en présence des atomes de Ge au centre de la couche. On retrouve bien une période $\Lambda = 5,3$ nm. Il est important de noter qu'un ajustement de la courbe de XRR sur un tel échantillon ne peut être optimal. En effet, le nombre de 24 périodes est élevé, ce qui provoque une épaisseur totale importante et un rapprochement des franges de Kiessig. De plus, les densités des matériaux GeTe ($5,6 \text{ g.cm}^{-3}$ ^[248] ou $5,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ^[249]) et Sb_2Te_3 ($5,9 \text{ g.cm}^{-3}$) amorphes sont proches, ce qui rend la réflexion des rayons X moins efficace. D'autant plus que les couches sont très fines, en particulier la couche de GeTe dont l'épaisseur visée est de 0,7 nm. Cependant, l'ajustement de la courbe expérimentale avec un modèle d'empilement périodique cohérent confirme la bonne obtention d'une multicouche GeTe/ Sb_2Te_3 . La courbe de diffraction présentée plus loin confirme de plus que le dépôt est bien amorphe (*Figure 4.19.a*).

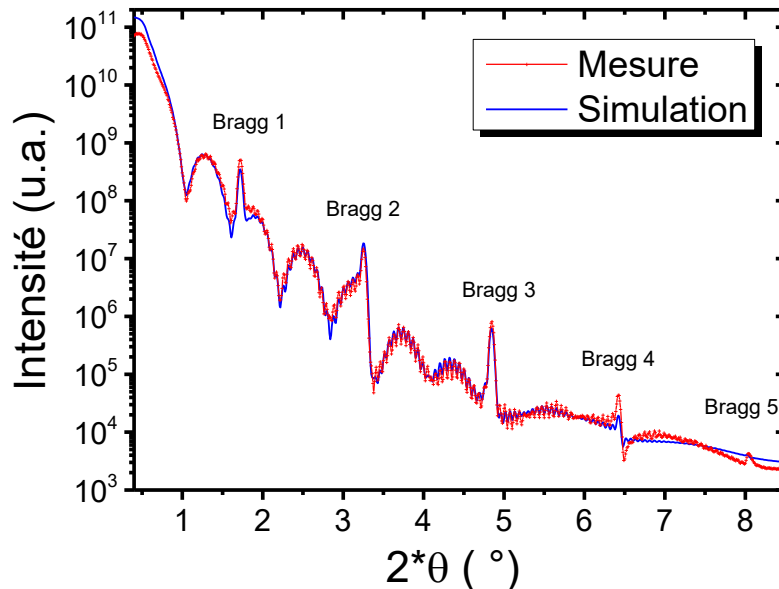


Figure 4.17 : Courbe XRR d'un échantillon multicouche $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposé par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te à température ambiante (25°C), avec 30 W appliqués sur la cible de Te. L'acquisition est réalisée au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907 \text{ \AA}$). Ajustement de la courbe expérimentale avec le logiciel Leptos de Brucker.

4.3.2 Recuit *in situ* de la multicouche GeTe/ Sb_2Te_3 déposée amorphe

La cristallisation de l'échantillon en temps réel a été suivie par une expérience de diffraction *in situ* réalisée au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 0,69086 \text{ \AA}$). Cela permet d'en déduire l'évolution structurale de l'échantillon lors d'un recuit. L'échantillon est recuit jusqu'à 410°C avec une rampe de température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. L'acquisition est réalisée par une série de six clichés de diffraction

à des angles différents avec le détecteur hybride 2D XPAD toutes les 3 min. Un traitement informatique permet une reconstruction du profil de diffraction en fonction de la température, celui-ci est présenté sur la *Figure 4.18*. A noter que la position des pics avec cette technique est moins précise qu'avec le détecteur ponctuel (équipé d'un scintillateur en LaCl₃) ayant servi à la réalisation des courbes XRD précédentes, mais reste suffisante pour identifier les différentes phases cristallines formées au cours du recuit. On observe sur la *Figure 4.18* les transformations successives de la multicouche GeTe/Sb₂Te₃ lors du recuit. L'échantillon déposé amorphe cristallise à 150 °C avec l'apparition de pics de Bragg. Ceux-ci se déplacent ensuite avec l'augmentation de la température montrant une évolution de la phase cristalline sous l'effet de la température. Enfin, de nouveaux pics de Bragg apparaissent à 370 °C.

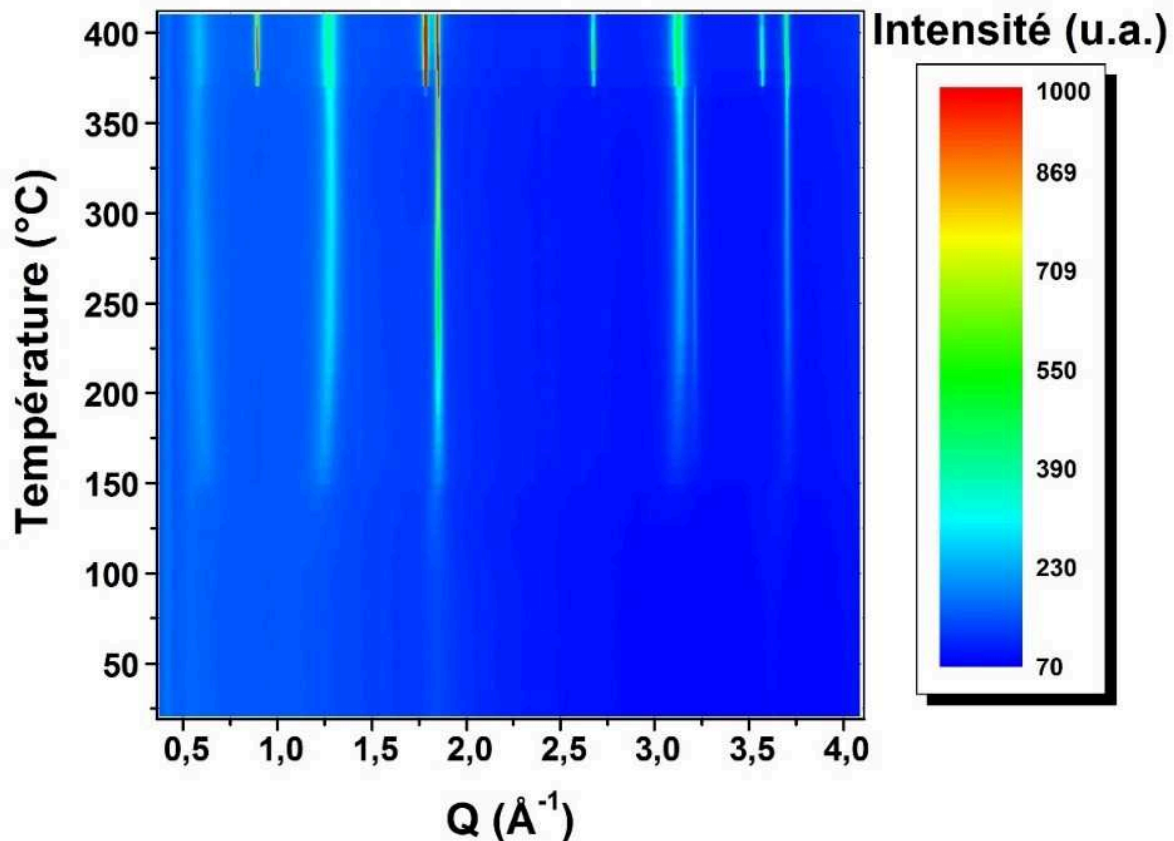


Figure 4.18 : Evolution de la XRD dans la géométrie $\omega/2\theta$ d'une multicouche amorphe [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ (présentant un excès de Te) lors d'un recuit in situ jusqu'à 410°C avec une rampe de 2 °C/min. La cristallisation du multicouche puis les modifications de la phase cristalline avec l'augmentation de la température sont mises en évidence. Acquisitions réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs avec le détecteur XPAD ($\lambda = 0,69086 \text{ \AA}$). L'échantillon est placé dans un four Anton Paar équipé de fenêtres en Kapton sous flux de N₂.

Quatre étapes sont donc discernables lors de ce recuit, une courbe de XRD caractéristique de ces étapes est présente sur la *Figure 4.19* aux températures de 25, 175, 305 et 381 °C. L'étude de chacune de ces courbes permet l'identification des différentes phases cristallines à partir des pics de Bragg. La courbe de la *Figure 4.19.a* est typique d'un amorphe avec l'absence de pic et la présence de deux bosses larges. A 175 °C (*Figure 4.19.b*), les pics (0 0 *l*) d'un Sb₂Te₃ cristallin rhomboédrique sont identifiés^[112] avec un pic (0 0 3) de cristaux de Te rhomboédriques^[222]. Le Sb₂Te₃ a adopté une orientation préférentielle lors de sa cristallisation avec un axe *c* orienté dans la direction de la normale du substrat. Le Te apporté en excès lors du dépôt a lui aussi cristallisé avec cette même orientation. A cette température de 175 °C, seuls les atomes de Te et de Sb sont présents dans une phase cristalline, les atomes de Ge sont

4.3 La croissance cristalline à haute température comme unique voie d'obtention des super-réseaux ?

encore dans une phase amorphe. Avec l'augmentation de la température jusqu'à 305 °C (*Figure 4.19.c*) la phase de Te reste inchangée, mais la phase de Sb_2Te_3 a évolué pour former un $Ge_1Sb_6Te_{10}$ rhomboédrique orienté dans sa direction $(0\ 0\ l)$ ^[47]. L'énergie thermique a ainsi été suffisante pour faire diffuser les atomes de Ge dans le Sb_2Te_3 cristallin et former directement un alliage de $Ge_1Sb_6Te_{10}$ rhomboédrique. Cette phase de $Ge_1Sb_6Te_{10}$ évolue légèrement avec la température entre 305 et 410 °C, ce qui correspond à la correction de défauts dans les cristaux^[68,69]. Enfin, la courbe de la *Figure 4.19.d* réalisée à 381 °C présente encore la phase de $Ge_1Sb_6Te_{10}$, mais montre la disparition de la phase de Te rhomboédrique au profit d'une phase de Te_4O_9 hexagonale orientée dans sa direction (111) ^[234,235]. Cette phase cristalline de Te_4O_9 est identique à celle observée dans la partie 4.2.1.2 *Formation d'alliages $Ge_xSb_yTe_z$ par recuit* de ce chapitre.

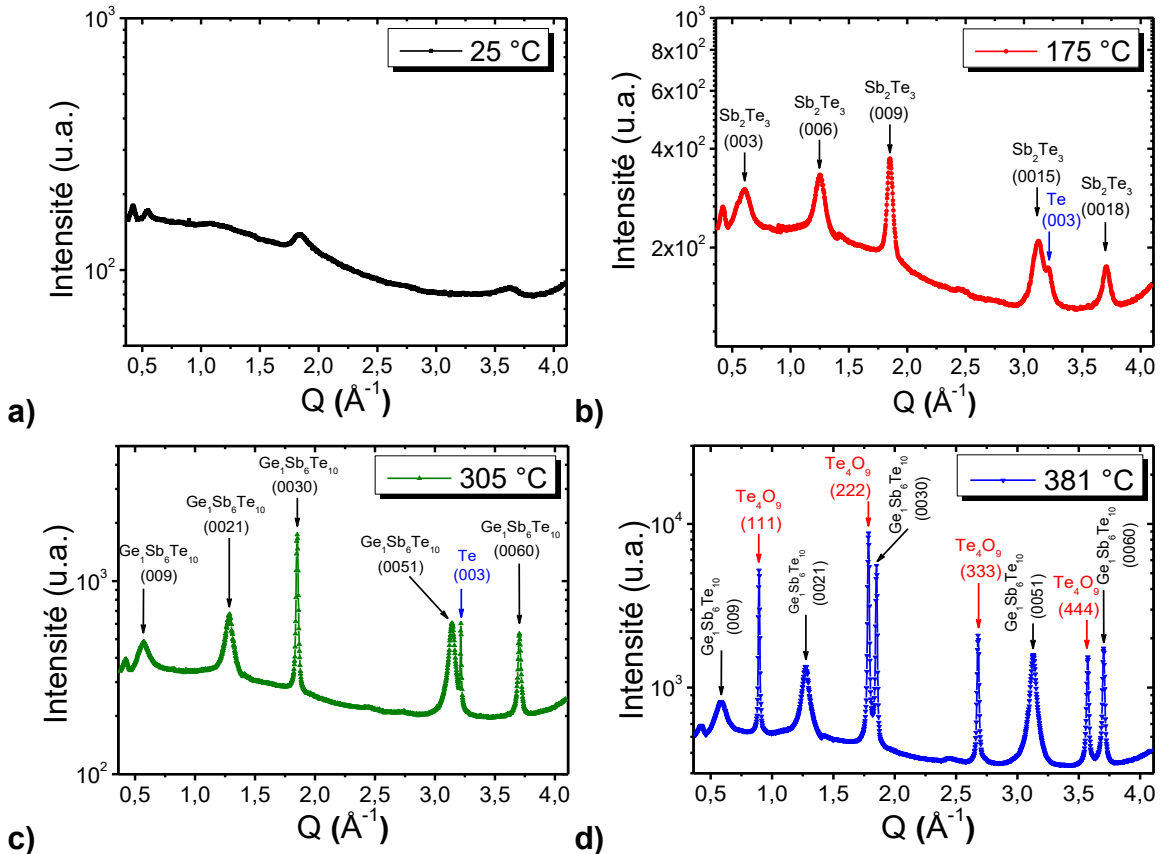


Figure 4.19 : Courbes XRD caractéristiques des différents états cristallins de la Figure 4.18 enregistrées à (a) 25 °C, (b) 175 °C, (c) 305 °C et (d) 381 °C. L'indexation des pics de Bragg des différentes phases cristallines présentes est reportée sur les courbes. Les pics en dessous de $Q = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ proviennent de la RRR. La forme du fond continu est liée à l'expérience et au traitement des résultats.

Un schéma récapitulatif de l'évolution de la structure cristalline de la multicouche $[(GeTe)_2/(Sb_2Te_3)_4]_{24}$ déposée amorphe (avec un excès de Te due à la co-pulvérisation) lors d'un recuit jusqu'à 410 °C est présent sur la *Figure 4.20*. Cette étude de XRD a montré qu'une multicouche amorphe de couches de GeTe et de Sb_2Te_3 forme un alliage de $Ge_1Sb_6Te_{10}$ lors d'un recuit et n'adopte pas la structure cristalline d'un super-réseau comme celles décrites dans le reste de ce chapitre (*Figure 4.7*). Le dépôt successif de couches de GeTe et de Sb_2Te_3 directement cristallines est donc pour l'instant l'unique voie de réalisation d'un super-réseau GeTe/ Sb_2Te_3 .

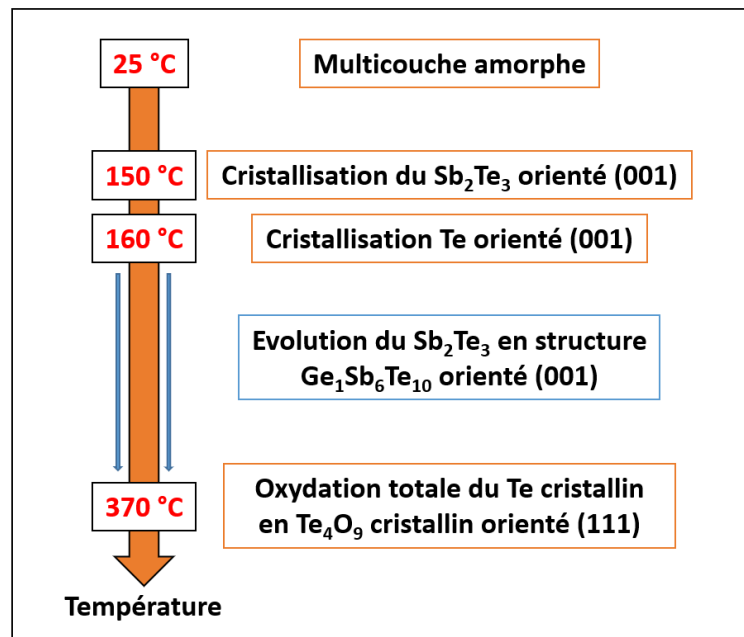


Figure 4.20 : Bilan de l'évolution de la structure cristalline d'une multicouche [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ amorphe contenant un excès de Te de 6 %at lors d'un recuit jusqu'à 410°C.

Conclusion

Les conditions de dépôt ont un impact important sur la composition et la structure des super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m]_p$ (avec $m = 1, 2, 4$ ou 8) obtenus par pulvérisation magnétron. Les mesures par XRD ont révélé que la structure cristalline, ainsi que l'orientation des plans des super-réseaux peuvent être significativement améliorés en contrôlant finement la concentration en Te. Même un faible écart de stœchiométrie est préjudiciable à la bonne qualité structurale des super-réseaux. Un contrôle aussi fin de la composition des super-réseaux n'avait pas été jusqu'à ce jour considéré dans la littérature. Des super-réseaux stœchiométriques avec la périodicité souhaitée et des plans atomiques rigoureusement parallèles au substrat ont ainsi pu être déposés. En outre, le paramètre de maille a dans le plan des super-réseaux stœchiométriques correspond parfaitement à celui des phases rhomboédriques de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ avec la même composition moyenne. Enfin, la structure particulière des super-réseaux ne peut être obtenue à partir du recuit d'une multicouche amorphe.

Dans le chapitre suivant, l'ordre atomique local dans les super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ et $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$ optimisés, *i.e.* déposé par co-pulvérisation avec respectivement 40 et 30 W appliqués sur la cible Te va être révélé.

Description et modélisation de l'ordre atomique dans les super-réseaux

GeTe/Sb₂Te₃

Les modèles actuels de commutation des iPCM se préoccupent de la structure de la couche GeTe au sein des super-réseaux dans les états de haute et basse résistance. Dans la plupart des modèles exposés dans la partie 1.2.3 *Hypothèses sur le mécanisme de fonctionnement des iPCM* du chapitre 1, la commutation se produit entre deux états cristallins et est attribuée aux mouvements des atomes de Ge^[97,103,108,131,141,145] ou de Sb^[135]. Les modèles théoriques supposent l'existence d'une couche de (GeTe)₂ entourée de QL (*quintuple layers*) de Sb₂Te₃ dans les super-réseaux. Cependant, des images HAADF-STEM (pour *High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy*, voir les détails de la technique dans la partie 2.2.2.2 *Microscopie électronique à balayage en transmission (STEM)* chapitre 2) d'un super-réseau [GeTe (1 nm)/Sb₂Te₃ (3 nm)]₁₅ déposé par MBE (pour *Molecular Beam Epitaxy*) montrent que les atomes de Ge ont inter-diffusé à l'intérieur des couches adjacentes de Sb₂Te₃ en formant différents blocs de Ge_xSb_yTe_z séparés par des gaps de van der Waals (appelés par la suite dans ce chapitre blocs de vdW)^[150]. L'empilement atomique au sein de ces blocs est similaire à ceux présents pour les phases stables de Ge_xSb_yTe_z massives. Le phénomène d'inter-diffusion a aussi été observé pour des super-réseaux déposés par PLD^[154] (pour *Pulsed Laser Deposition*). Ces études ont démontré qu'il y a un mélange entre les plans atomiques de Ge et de Sb et que la plupart des atomes de Ge sont localisés au centre des blocs de Ge_xSb_yTe_z. Les modèles de commutation existant actuellement ne peuvent donc pas s'appliquer à ces super-réseaux. Néanmoins, la présence de blocs de (GeTe)₂ a été revendiquée pour les super-réseaux [(GeTe)₂(Sb₂Te₃)₁]₂₀ déposés par pulvérisation magnétron dans les références^[108,153]. Une explication pourrait être que la structure des super-réseaux dépend de la méthode de dépôt et/ou de l'épaisseur de la couche de GeTe déposée. En effet, le phénomène d'inter-diffusion a été observé pour des super-réseaux pulvérisés avec une couche de GeTe beaucoup plus épaisse (4 nm)^[151].

Les travaux qui suivent vont ainsi permettre d'apporter de nouveaux éléments quant à l'ordre atomique local adopté par les super-réseaux réseaux [(GeTe)₂(Sb₂Te₃)_m]_p déposés par pulvérisation. Les résultats du chapitre 4 de cette thèse ont montré la possibilité de déposer par pulvérisation des super-réseaux stœchiométriques, avec une bonne qualité cristalline et avec la périodicité souhaitée. L'échantillon [(GeTe)₂(Sb₂Te₃)₄]₂₄ est tout d'abord étudié ci-après par HAADF-STEM afin de déterminer son ordre atomique local par analyse du contraste en Z. Ensuite, une étude du super-réseau [(GeTe)₂(Sb₂Te₃)₂]₈ par simulation des images HAADF-STEM est effectuée dans l'objectif de caractériser plus précisément la structure locale du super-réseau en apportant une mesure quantitative de l'occupation des plans atomiques de Ge/Sb. Enfin, à partir de la structure atomique établie, une modélisation à longue distance de la structure des super-réseaux [(GeTe)₂(Sb₂Te₃)_m]_p par un empilement statistique de blocs de vdW est menée afin de calculer les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) et de les comparer aux mesures expérimentales.

“As far as the laws of mathematics refer to reality, they are not certain, and as far as they are certain, they do not refer to reality.”, Albert Einstein

5.1 Etude de l'ordre atomique local par HAADF-STEM

Une image HAADF-STEM haute résolution d'un super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ déposé par copulvérisation avec 40 W appliqués sur la cible de Te est montrée sur la *Figure 5.1*. Les lignes horizontales sombres correspondent aux gaps de van der Waals (vdW) entre deux plans de Te. Comme conclu dans l'analyse sur l'orientation des cristaux du super-réseau dans le chapitre 4 (partie 4.2.3 *Contrôle de l'orientation des plans des super-réseaux* avec l'étude des figures de pôle et des *rocking curves*), les plans atomiques sont parallèles au substrat et cette orientation est conservée sur la totalité de l'épaisseur du super-réseau. L'empilement le plus fréquent consiste en deux ou trois QL de Sb₂Te₃ séparées par des blocs de Ge_xSb_yTe_z. La plupart d'entre eux possèdent neuf plans atomiques comme montré sur la *Figure 5.2.a*. Des fautes d'empilement sont aussi visibles sur cette image grand champ, comme observé habituellement dans les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃^[150,154].

Des agrandissements du super-réseau enregistrés à deux endroits différents et éloignés sont montrés sur les *Figure 5.2.a* et *Figure 5.2.b*. Ils mettent en évidence différents blocs de plans atomiques (séparés par des gaps de vdW) qui constituent le super-réseau. En imagerie HAADF, le contraste des colonnes atomiques varie en fonction de l'épaisseur de la lame de l'échantillon et du nombre atomique Z moyen de la colonne selon la relation Z^ε (avec l'exposant ε compris dans la gamme [1,5-2]^[149]). En conséquence, les colonnes atomiques contenant les atomes lourds de Te et de Sb apparaissent plus brillantes sur les images HAADF que les colonnes contenant des atomes de Ge. En l'absence d'interdiffusion, les plans atomiques et par conséquent les colonnes atomiques visualisées selon l'axe [2 1 0] devraient contenir un seul élément et les blocs de (GeTe)₂ devraient être équidistants et séparés de 4,04 nm (équivalent à quatre QL de Sb₂Te₃). La *Figure 5.2* montre que ce n'est pas le cas. Les blocs de Sb₂Te₃ sont clairement identifiables sur les deux images, de la même façon que les gaps de vdW qui correspondent aux lignes horizontales sombres (indiquées par les flèches bleues sur la figure), mais aucun bloc de (GeTe)₂ n'est détecté et une faute d'empilement est présente. Un bloc de neuf plans atomiques entouré par des gaps de vdW est visualisé sur la *Figure 5.2.a* et une structure plus complexe est visible sur la *Figure 5.2.b*. Afin d'obtenir des informations quantitatives, les profils d'intensité sont tracés dans la direction perpendiculaire aux plans atomiques avec une intégration sur l'ensemble de la largeur des images. Ces profils d'intensité sont tracés sur la droite de la *Figure 5.2*. La légère dérive d'intensité du fond continu des courbes est due à une épaisseur non constante de la lame de l'échantillon, résultant de sa méthode de préparation. Celui-ci a en effet subi un polissage mécanique Tripode© suivi d'une pulvérisation ionique par Ar⁺ dans un Gatan PIPS (pour *Precision Ion Polishing System*). On peut ainsi supposer que les variations locales d'épaisseur sont liées à des pulvérisations préférentielles locales par Ar⁺ qui induisent une rugosité de surface sur la lame. Dans les deux régions analysées, les blocs de Sb₂Te₃ (*i.e.* les QL) possèdent les mêmes contrastes (en dehors de légères modifications du fond continu dues à l'épaisseur variable de la lame) et correspondent bien à l'empilement Te-Sb-Te-Sb-Te (voir la partie 1.2.3.1.1. *Structure du Sb₂Te₃* du chapitre 1). Sur la *Figure 5.2.a*, le bloc de neuf plans atomiques, entouré par des gaps de vdW et les QL de Sb₂Te₃, est composé de cinq plans purs de Te (correspondant aux pics les plus intenses sur les profils d'intensité) alternant avec quatre plans contenant des atomes de Ge et de Sb. La présence conjointe des atomes de Ge et de Sb dans chacun de ces quatre plans est justifiée par le fait que les pics sur le profil d'intensité sont systématiquement inférieurs aux plans de Sb purs dans les QL de Sb₂Te₃. En outre, à partir des changements de contraste observés, on peut conclure que les deux plans avec l'intensité la plus faible au milieu du bloc sont riches en Ge, tandis que les plans situés plus près des gaps de vdW sont riches en Sb. Cette séquence de neuf plans atomiques entourés par des gaps de vdW et possédant une majorité d'atomes de Ge localisés au centre du bloc coïncide avec la description de la structure du Ge₂Sb₂Te₅ rhomboédrique massif^[123,130] (voir la partie 1.2.3.1.3 *Structure des composés cristallins hexagonaux Ge_xSb_yTe_z* du chapitre 1). En conséquence, ce bloc est noté Ge₂Sb₂Te₅ sur la *Figure 5.2.a*. Des blocs similaires ont aussi été observés sur des images HAADF-STEM de films de Ge₂Sb₂Te₅

épitaxiés^[230,250]. La distance entre deux plans de Te séparés par un gap de vdW sur la *Figure 5.2.a* est constante et égale à $2,88 \pm 0,06 \text{ \AA}$. Cette valeur est proche de la distance entre deux plans de Te adjacents dans les structures rhomboédriques de Sb_2Te_3 ^[112] et de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ^[123] ($2,81 \text{ \AA}$ et $2,85 \text{ \AA}$, respectivement).

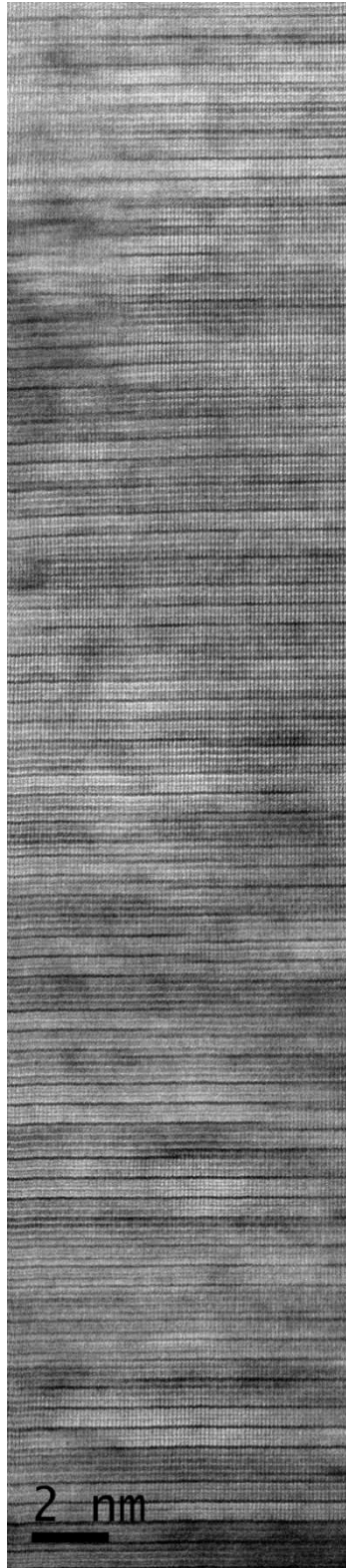


Figure 5.1 : Image HAADF-STEM grand champ d'un super-réseau optimisé $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposé par co-pulvérisation à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ avec 40 W appliqués sur la cible de Te. Le super-réseau est projeté selon son axe $[2 1 0]$. Les lignes horizontales sombres correspondent aux gaps de vdW entre deux plans de Te.

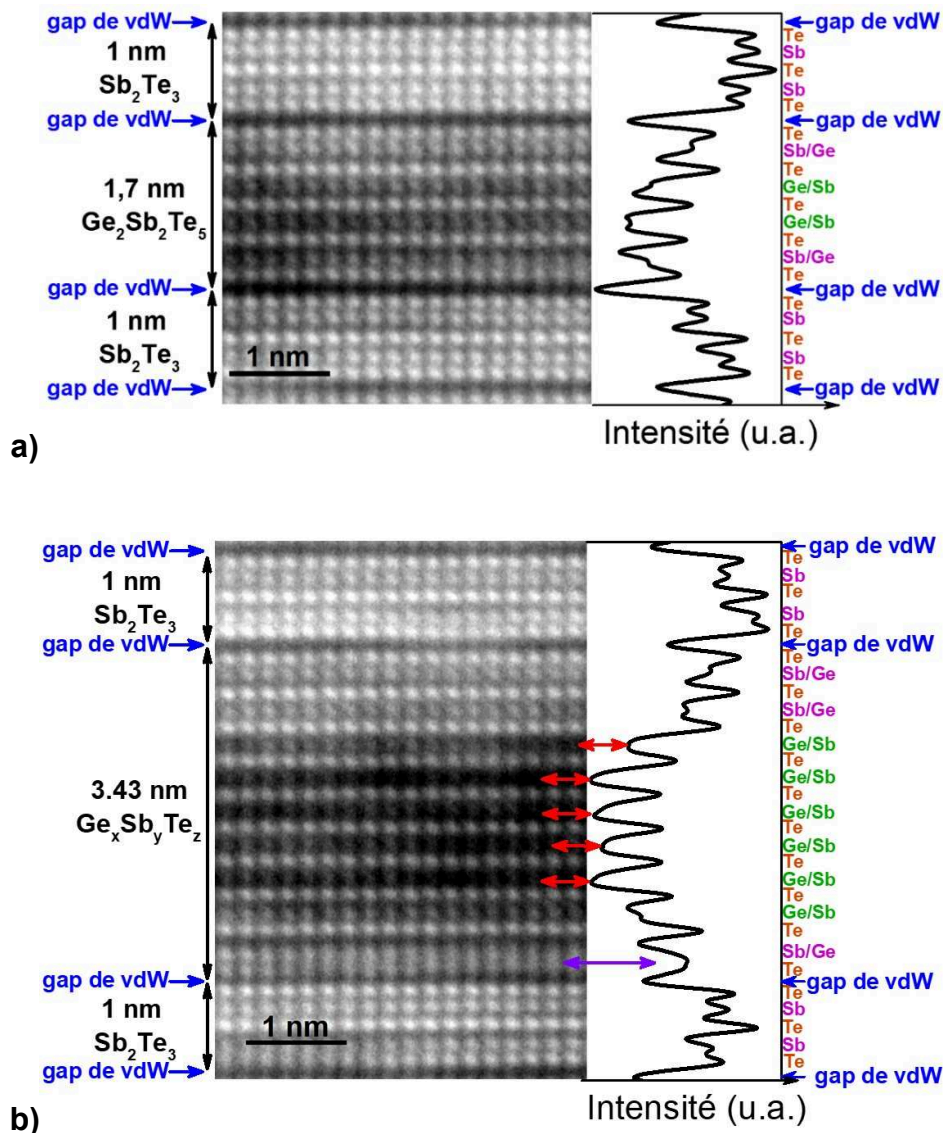


Figure 5.2 : Image HAADF-STEM haute résolution d'un super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ optimisé déposé par co-pulvérisation à 250 °C avec 40 W appliqués sur la cible de Te. L'axe de projection est $[2\ 1\ 0]$. Les images (a) et (b) illustrent deux différents blocs présents dans le super-réseau. La courbe sur la droite correspond à l'intensité verticale de l'image intégrée sur toute sa largeur. Les colonnes atomiques contenant des éléments lourds (Sb et Te) apparaissent plus brillantes que celles contenant du Ge à cause du contraste en Z. Sur l'image (a), deux QL de Sb_2Te_3 et un bloc de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (neuf plans atomiques) séparés par des gaps de vdW sont identifiés. Au contraire, deux QL de Sb_2Te_3 et un bloc de 19 plans atomiques sont visibles sur l'image (b). Les zones sombres pointées par les doubles flèches rouges ne correspondent pas à des gaps de vdW (voir texte). La double flèche violette pointe une faute d'empilement. Les plans atomiques contenant du Ge et du Sb sont notés Ge/Sb pour les plans riches en Ge et Sb/Ge pour les plans riches en Sb.

L'analyse de l'ensemble du super-réseau sur la Figure 5.1 à partir de la description précédente des blocs de vdW permet de conclure que le dépôt d'un super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ par pulvérisation conduit à la formation d'une hétérostructure de vdW composée principalement de l'alternance de blocs de Sb_2Te_3 et $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Une telle structure est en accord avec la périodicité moyenne de 4,78 nm déterminée par XRD dans le chapitre 4 de ce manuscrit. En effet, cette période coïncide avec un empilement de blocs de 1,75 nm de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ avec trois QL de Sb_2Te_3 (3,03 nm). Cependant, certaines parties du super-réseau sont moins bien organisées que celle imagée sur la Figure 5.2.a. Un bloc plus épais de 3,43 nm d'épaisseur, séparé des QL de Sb_2Te_3 par des gaps de vdW, est en effet observé sur la Figure 5.2.b. Il contient des 10 plans de Te et 9 plans de Ge/Sb, ainsi que des

zones sombres situées au centre du bloc. Ces zones (indiquées par des flèches rouges sur la *Figure 5.2.b*) sont entourées par des plans de Te mais ne peuvent pas être attribuées à des gaps de vdW. La distance entre deux plans adjacents de Te de $3,47 \pm 0,06 \text{ \AA}$ est en effet nettement plus grande qu'un gap de vdW ($2,88 \pm 0,06 \text{ \AA}$). Il est donc raisonnable de supposer que ces zones sombres correspondent à des plans atomiques partiellement vides. En effet, la distance entre les deux plans adjacents de Te correspond à celle observée pour les plans de lacunes formés au début du changement de structure cubique à rhomboédrique dans les alliages $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ ^[66,69]. Comme mentionné précédemment, le contraste sur l'image est affecté par les modifications de l'épaisseur de la lame de l'échantillon et les minima sur le profil d'intensité au centre du bloc de 3,43 nm d'épaisseur résultent d'une lame plus mince dans cette zone. Cela pourrait provenir d'une composition atomique significativement différente dans cette zone par rapport aux blocs Sb_2Te_3 voisins, ce qui conduit à une vitesse de gravure plus élevée lors de l'étape finale d'amincissement de la lame de l'échantillon. Une estimation de la fraction des lacunes dans ces plans est réalisable par simulation des clichés HAADF-STEM, ceci sera effectué sur le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$ dans la partie suivante de ce chapitre. A noter qu'un bloc de 19 plans atomiques et de 3,43 nm d'épaisseur ne correspond à aucune phase rhomboédrique stable de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$. La présence d'un tel bloc dans le super-réseau rompt localement la périodicité. Ceci est certainement en lien avec l'élargissement de certains des pics de Bragg sur les courbes de XRD observé sur la *Figure 4.7* du chapitre 4. Enfin, la *Figure 5.2.b* possède une faute d'empilement, pointée par la double flèche violette, qui a pour effet d'élargir le pic sur le profil d'intensité.

En résumé, les résultats HAADF-STEM montrent que même pour un super-réseau optimisé $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ stœchiométrique déposé par pulvérisation, les couches de GeTe et de Sb_2Te_3 inter-diffusent lors de la croissance du super-réseau. Aucun bloc de $(\text{GeTe})_2$ n'est présent. Au lieu de cela, des blocs composés de plans de Te et de Ge/Sb (riches en Ge ou riches en Sb) séparés par des gaps de vdW, similaires à ceux présents pour un alliage rhomboédrique massif de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, sont observés. Ces conclusions sont en accord avec les observations rapportées pour les super-réseaux déposés par MBE^[148,150] (pour *Molecular Beam Epitaxy*) et PLD^[154] (pour *Pulsed Laser deposition*). Un effet important de la température du substrat lors de la croissance sur la diffusion des atomes (et donc sur l'inter-diffusion) peut être exclu. La température de dépôt utilisé (consigne de 250 °C) est similaire à celle pour les dépôts effectués par MBE (de 225 à 250 °C^[148,150]) mais une température significativement plus basse a été utilisée pour les dépôts par PLD^[154] (environ 140 °C). A noter que les temps requis pour le dépôt des super-réseaux par pulvérisation sont nettement plus courts que ceux requis par MBE, ce qui aurait pu dans ce dernier cas favoriser l'inter-diffusion. De plus, une influence de l'épaisseur du GeTe peut être exclue. L'inter-diffusion a en effet été rapportée pour des super-réseaux déposés par pulvérisation avec une couche de GeTe de 4 nm d'épaisseur^[151], ce qui est bien supérieur à l'épaisseur idéale proposée dans la conception de dispositifs iPCM^[88,102,105]. L'épaisseur de la couche de GeTe de 0,7 nm dans cette thèse a été choisie dans le but d'obtenir la structure idéale proposée^[97,108]. Elle coïncide avec celle des super-réseaux fabriqués par pulvérisation cathodique pour lesquels la commutation résistive dans les dispositifs iPCM a été démontrée. Cependant, bien que nous ayons réussi à élaborer des super-réseaux avec une stœchiométrie idéale, l'inter-diffusion est présente. Nos résultats sont en contradiction avec ceux déduits des images HAADF-STEM dans les articles de Tominaga *et al.*^[108] et Bang *et al.*^[153] pour des super-réseaux GeTe/ Sb_2Te_3 similaires obtenus par pulvérisation. Dans ces études, la taille des images HAADF-STEM est réduite et aucune analyse de contraste n'a été fournie, ce qui a pu conduire à une identification erronée des plans atomiques.

5.2 De la description de l'ordre atomique local vers la modélisation de la diffraction des super-réseaux

Le phénomène d'inter-diffusion entre les couches de GeTe et de Sb₂Te₃ ayant été mis en évidence dans la partie précédente pour un super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ optimisé, il va maintenant être observé plus en détail dans le cas d'un autre super-réseau présentant une épaisseur de Sb₂Te₃ de 2 nm et seulement 8 périodes. De plus, les résultats précédents ayant montré qu'il y a un mélange entre les plans de Ge et de Sb au sein des blocs de Ge_xSb_yTe_z résultant de cette inter-diffusion, l'analyse quantitative des images HAADF-STEM va être approfondie sur ce super-réseau afin de déterminer la composition chimique de ces plans par simulation de ces images. La description précise de la structure locale qui va en résulter va permettre de mettre au point un modèle de diffraction des rayons X (ou *X-Ray Diffraction*, XRD) qui permettra la simulation des courbes XRD des super-réseaux. Le super-réseau stœchiométrique [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₂]₈ avec 8 périodes est ainsi étudié dans le développement qui suit. Les 8 périodes, conduisant à une épaisseur totale de 27 nm (avec la sous-couche d'orientation de 5 nm), ont été choisies car elles permettent d'imager par HAADF-STEM la totalité de la couche tout en conservant la résolution atomique.

5.2.1 Description de la structure du super-réseau stœchiométrique [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₂]₈

La *Figure 5.3* montre une image HAADF-STEM du super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₂]₈, déposé à 250°C* par co-pulvérisation avec 30 W appliqués sur la cible de Te, sur toute son épaisseur. La surface amorphe du substrat de Si, résultant de la désoxydation par pulvérisation d'ions Ar⁺, est visible juste sous le super-réseau et au-dessus des plans cristallins du substrat de Si monocristallin. Cette couche amorphe de Si apparaît plus sombre que le substrat en Si cristallin sous-jacent en raison de la perte de l'ordre cristallin. A la différence des *Figure 5.1* et *Figure 5.2*, le super-réseau est projeté selon son axe [0 1 0]. La sous couche d'orientation de Sb₂Te₃ présente une bonne qualité cristalline et possède des caractéristiques similaires à celles du chapitre 3. Elle remplit donc bien son rôle de couche d'orientation pour le super-réseau. L'empilement est constitué de différents blocs de Sb₂Te₃ et de Ge_xSb_yTe_z, comme pour le super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ (*Figure 5.1*). A noter que des fautes d'empilement et des macles (ou *twin boundaries*) sont aussi observables sur l'image. Une faute d'empilement est repérée sur l'image par la flèche rouge. Les macles sont visibles lorsqu'en remontant l'image, l'orientation des plans atomiques change brutalement de direction après avoir passé un gap de vdW. Elles apparaissent principalement à cause des liaisons plus faibles présentes au niveau de ces gaps de vdW.

Des blocs de 5 et 9 plans atomiques, comme ceux décrit précédemment, sont observés sur la *Figure 5.3*. Ils peuvent être, grâce à l'étude précédente, identifiés respectivement par des blocs de Sb₂Te₃ et de Ge₂Sb₂Te₅. Des blocs de 7 plans atomiques sont aussi présents sur l'image HAADF-STEM, leur analyse montrera dans la suite qu'ils ont une composition proche du Ge₁Sb₂Te₄. A l'inverse du super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄, les blocs de Ge₁Sb₂Te₄ sont plus nombreux que les blocs de Ge₂Sb₂Te₅. L'apport de seulement deux QL de Sb₂Te₃ lors du dépôt pourrait être responsable de ce changement. L'inter-diffusion de la couche de (GeTe)₂ lors de son dépôt avec une QL de Sb₂Te₃ provoque la formation d'un bloc de Ge₂Sb₂Te₅, comme observé précédemment. A son tour, ce bloc de Ge₂Sb₂Te₅ peut réagir avec une QL de Sb₂Te₃ lors du dépôt de cette dernière pour former finalement deux blocs de Ge₁Sb₂Te₄. La présence de la seconde QL de Sb₂Te₃ terminerait ainsi au phénomène de se reproduire lors de la suite du dépôt. L'apport des atomes à la surface de croissance de la couche n'étant pas rigoureusement parfait avec la technique de pulvérisation, des blocs autres que celui de Ge₁Sb₂Te₄ pourraient subsister. Il n'est pas improbable que les blocs de Ge₁Sb₂Te₄ se forment en une seule étape plutôt que par une succession de réactions d'inter-diffusion intermédiaires. Cette

formation de blocs $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ semble donc thermodynamiquement favorable pour le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$. Ceci rejoint les résultats de simulations de Da Silva *et al.*^[120] sur différents $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ qui ont calculé que le $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ rhomboédrique est légèrement plus stable que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Des observations sur la cristallisation de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ par Bragaglia *et al.*^[69] ont montré aussi l'apparition plus aisée de la phase $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ que celle de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ lors de la formation de la phase rhomboédrique par recuit. La prédominance de blocs de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ pour le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ pourrait être la conséquence du plus grand nombre de QL de Sb_2Te_3 qui favorise l'existence de ces blocs. Les contraintes exercées par les couches de Sb_2Te_3 (voir la partie 4.2.2.2 *Influence de la valeur de m et donc de l'épaisseur des couches de Sb_2Te_3 sur le paramètre de maille a* du chapitre 4) pourraient en être la cause. La nature des blocs de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ des super-réseaux est donc susceptible d'être modifiée par l'épaisseur du Sb_2Te_3 déposée.

5.2.1.1 Analyse quantitative de la distribution des atomes de Ge, Sb et Te par simulation de clichés HAADF-STEM

Une étude plus poussée de l'image HAADF-TEM de la *Figure 5.3* par l'utilisation de simulations est maintenant considérée. Celle-ci permet de confirmer la nature des différents blocs et de déterminer la composition des colonnes atomiques de Ge/Sb dans les blocs de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$. Une telle description des images HAADF-STEM par des simulations a déjà été proposée par Lotnyk *et al.*^[251] sur des couches minces d'alliages de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ rhomboédrique et sur un super-réseau déposé par PLD^[154]. Cependant, l'étude présentée dans cette thèse est la première qui considère une description des blocs de vdW présents sur toute l'épaisseur d'un super-réseau possédant la bonne stœchiométrie $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2$. Ici, la simulation des images HAADF-STEM a été réalisée avec le logiciel Dr. Probe^[252,253]. Les images issues des simulations sont obtenues à partir d'une structure atomique, comme celles montrées sur la *Figure 5.5.c*. En modifiant les distances interatomiques et le taux d'occupation des sites, il est possible d'obtenir différentes images à partir des simulations. L'objectif est de déterminer la structure qui simule au mieux le cliché HAADF-STEM expérimental. La comparaison entre les profils d'intensité expérimentaux et les simulations permet de définir la meilleure structure en optimisant ses paramètres. Les structures simulées sont projetées selon le même axe $[0\ 1\ 0]$ (ou $[1\ 0\ 0]$) que les images HAADF-STEM. Dr. Probe utilise une modélisation de la structure de l'échantillon avec la méthode dite de « *multislice* »^[254]. L'échantillon modélisé est ainsi découpé en fines couches sur lesquelles sont appliquées des équations de propagation des électrons^[255], l'intervalle entre les couches est considéré comme du vide et obéit aux lois de propagation de Fresnel. De plus, le logiciel prend en compte la diffusion dynamique de l'onde incidente ainsi que la diffusion thermique diffuse (ou « *thermal diffuse scattering* » en anglais). Cette dernière est incorporée dans les simulations par l'introduction de l'approximation du « *frozen lattice* » (pouvant aussi s'intituler « *frozen phonon* ») qui consiste à supposer que la position des atomes ne change pas lorsque les électrons traversent l'échantillon. Le temps requis par les électrons pour traverser l'échantillon étant en effet plus faible que la période d'oscillation des atomes. Lors d'une acquisition, de très nombreux électrons participent à la formation de l'image, chacun ayant traversé une configuration atomique différente qui se caractérise par un léger déplacement des atomes par rapport à leur position initiale dans le réseau. Les électrons étant incohérents entre eux, le détecteur perçoit dans le temps de nombreuses images provenant de différentes configurations atomiques qui contribuent à la formation de l'image finale. Ainsi, la méthode de « *multislice* » utilisant l'approximation des « *frozen lattice* » consiste à moyennner de façon incohérente plusieurs simulations qui possèdent des configurations atomiques légèrement différentes.

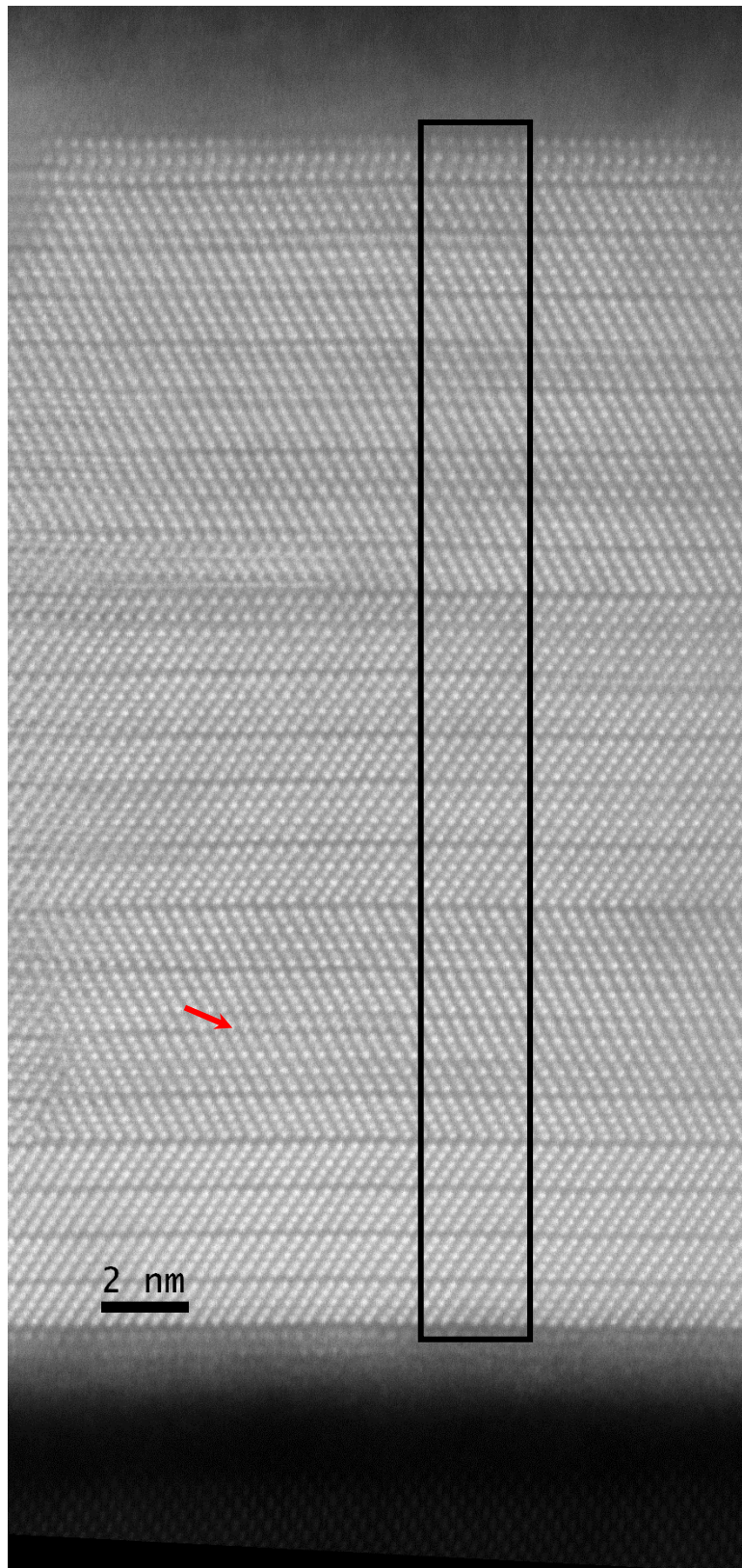


Figure 5.3 : Image HAADF-STEM haute résolution d'un super-réseau optimisé $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$ sur toute son épaisseur. Le super-réseau a été déposé à 250 °C* par co-pulvérisation avec 30 W appliqués sur la cible de Te. Le substrat de Si et la couche de protection de SiN_x sont respectivement visibles en bas et en haut de l'image. Ces derniers apparaissent plus sombres que le super-réseau à cause de leur faible poids atomique et du contraste en Z. L'image est projetée selon l'axe [0 1 0] du super-réseau. Le rectangle noir correspond à la zone verticale qui est analysée afin d'identifier les différents blocs constituant le super-réseau. La flèche rouge pointe l'une des fautes d'empilement présentes sur l'image.

5.2 De la description de l'ordre atomique local vers la modélisation de la diffraction des super-réseaux

Il est cependant nécessaire de vérifier au préalable que le faisceau d'électron ne modifie pas le matériau lors de l'acquisition, ce qui aurait pour conséquence de fausser les mesures. Une zone du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$ est imagée sur la *Figure 5.4* après un (a), deux (b) et trois (c) scans. A noter que les images sont tournées de 90° dans le sens trigonométrique direct, le substrat se situe virtuellement à droite et la couche de protection de SiN_x à gauche de l'image. Une comparaison des profils d'intensité est tracée sur la *Figure 5.4.d*. Ceux-ci sont obtenus par intégration de l'intensité des colonnes atomiques dans une direction oblique comme représenté par les rectangles rouges. Une seule ligne oblique d'intensité par image est considérée dans le tracé, il a cependant été vérifié que les lignes adjacentes ont un profil identique. La *Figure 5.4* montre qu'il n'y a pas de modification de la position des pics relatifs aux colonnes atomiques avec le nombre de scans. Plus important encore, il n'y pas de changement de l'intensité des pics. Ces résultats soulignent que l'échantillon est stable sous le faisceau d'électrons, des mesures quantitatives sont donc possibles. A noter que l'image HAADF-STEM de la *Figure 5.3*, et donc toutes celles qui suivent, sont réalisées avec un seul scan. Aucun traitement des images n'a été réalisé et les profils d'intensité tracés ne sont pas ajustés. De plus, les distances sur les profils d'intensité sont calibrées avec le substrat monocristallin de Si.

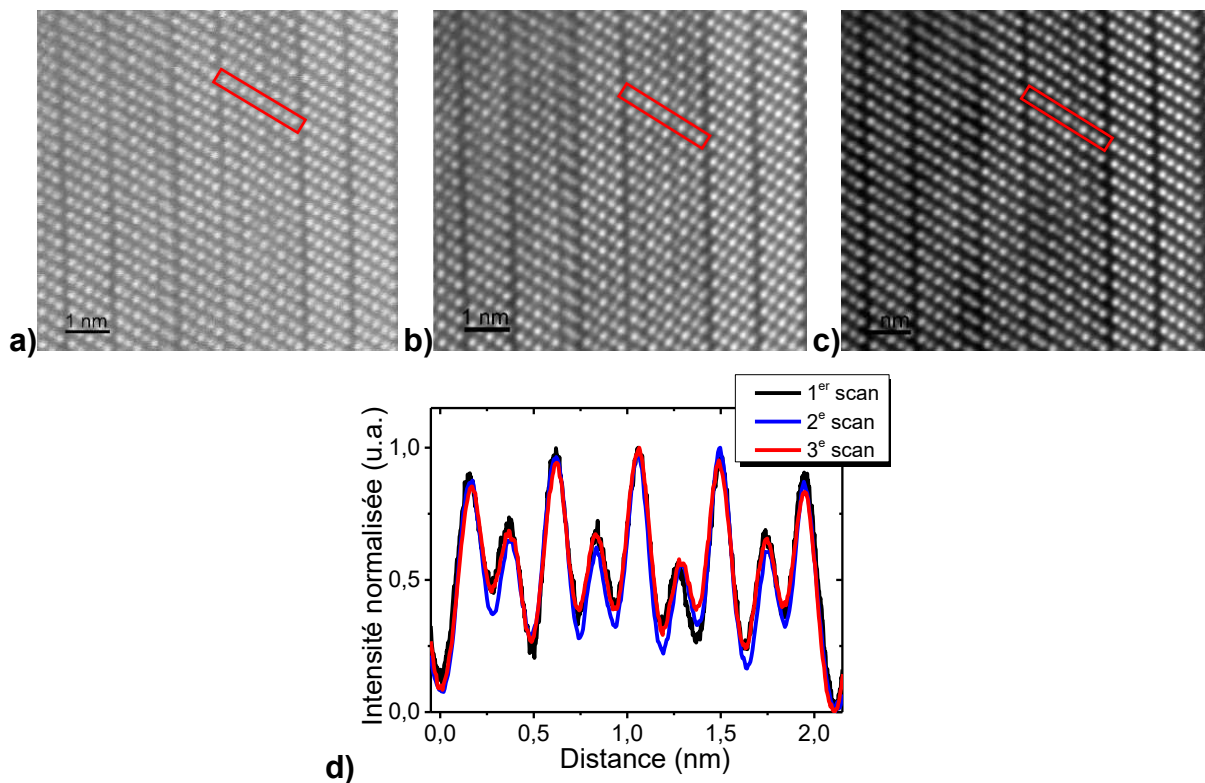


Figure 5.4 : Images HAADF-STEM du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$ après (a) un, (b) deux et (c) trois scans. Ici, les images du super-réseau sont tournées de 90° avec le substrat côté droit et la couche de protection en SiN_x côté gauche. (d) Tracé des lignes d'intensité des colonnes atomiques dans une direction oblique comme représenté par les rectangles rouges. La distance de 0 nm correspond au centre du gap de vdW à droite de l'image qui est situé dans la direction du substrat. Une augmentation du nombre de scans améliore la netteté de l'image et ne provoque pas de changement notable dans les positions et les intensités des colonnes atomiques.

5.2.1.1.1 Simulation du bloc de Sb_2Te_3

Les *Figure 5.5.a* et *Figure 5.5.b* montrent une comparaison entre l'image HAADF-STEM du bloc de 5 plans atomiques avec celle obtenue par la simulation d'un Sb_2Te_3 (*Figure 5.5.c*). La structure du Sb_2Te_3 est identique au matériau rhomboédrique massif (voir la partie 1.2.3.1.1 *Structure du Sb_2Te_3* du chapitre 1). Il y a une bonne correspondance entre les deux images qui possèdent des profils

d'intensité (*Figure 5.5.d*) très similaires. Les résultats confirment que le bloc de 5 plans atomiques est bien une QL de Sb₂Te₃. Cette méthode de comparaison entre image HAADF-STEM et simulation semble donc fiable. Elle va être maintenant appliquée aux blocs plus complexes de Ge_xSb_yTe_z possédant des plans mixtes composés d'atomes de Ge/Sb avec des rapports de composition variables.

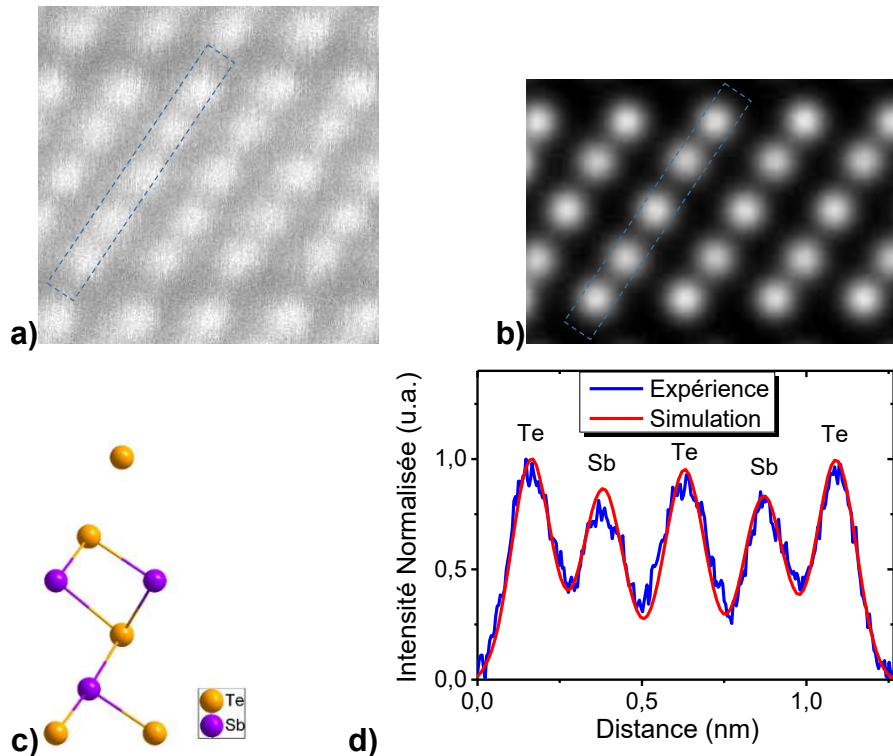


Figure 5.5 : (a) Image HAADF-STEM d'un bloc de 5 plans atomiques. (b) Simulation de l'image HAADF-STEM à partir de la structure théorique d'un Sb₂Te₃ visualisée en (c). (d) Comparaison entre les profils d'intensité selon les rectangles en pointillés bleus entre expérience et simulation. La distance de 0 nm correspond au centre du gap de vdW en bas de l'image qui est situé dans la direction du substrat. Les images sont projetées selon l'axe [0 1 0].

5.2.1.1.2 Simulation du bloc de Ge_{1,1}Sb_{1,9}Te₄

La *Figure 5.6.a* montre l'image HAADF-STEM d'un bloc de 7 plans atomiques avec deux simulations différentes pour comparaison. La *Figure 5.6.b* est obtenue à partir d'une structure de Ge₁Sb₂Te₄ rhomboédrique possédant des plans purs de Ge et de de Sb comme celle proposée par Sun *et al.*^[256]. Le plan de Ge est situé au centre du bloc, tandis que les deux plans de Sb sont situés près des gaps de vdW. L'enchainement des plans atomiques est donc vdW-Te-Sb-Te-Ge-Te-Sb-Te-vdW. Le plan de Ge sur l'image simulée de la *Figure 5.6.b* est foncièrement moins intense que les plans de Sb et de Te. Ceci se retrouve sur le profil d'intensité tracé sur la courbe noire de la *Figure 5.6.e* où les notations (1), (2) et (3) font référence aux plans Ge/Sb. La correspondance entre les contrastes d'intensité de cette simulation avec ceux de l'image HAADF-STEM (*Figure 5.6.a*) est plutôt mauvaise. Il est ainsi nécessaire d'introduire un mélange entre les plans de Ge et de Sb afin de faire concorder les intensités simulées avec celles des images expérimentales pour les colonnes atomiques (1), (2) et (3). Une simulation à partir de la structure renseignée sur la *Figure 5.6.d* est ainsi réalisée sur la *Figure 5.6.c*. Cette structure est proche d'un Ge₁Sb₂Te₄ rhomboédrique stable décrit par Karpinsky *et al.*^[122] (vdW-Te-Sb_{0,72}/Ge_{0,26}-Te-Ge_{0,43}/Sb_{0,57}-Te-Sb_{0,72}/Ge_{0,26}-Te-vdW) ou Matsunaga *et al.*^[126] (vdW-Te-Sb_{0,747}/Ge_{0,253}-Te-Ge_{0,493}/Sb_{0,507}-Te-Sb_{0,747}/Ge_{0,253}-Te-vdW). Cette fois-ci, les profils d'intensités (*Figure 5.6.e*) de la simulation avec mélange Ge/Sb sont concordants avec l'image HAADF-STEM. Une inter-diffusion entre les couches de GeTe et de Sb₂Te₃ s'est bien produite lors du dépôt pour

5.2 De la description de l'ordre atomique local vers la modélisation de la diffraction des super-réseaux

former ici un bloc de $\text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4$ avec mélange entre les plans de Ge et de Sb. La structure déterminée par simulation n'a pas rigoureusement la stoechiométrie $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ni sa structure avec une différence de ratio Ge/Sb entre les colonnes (1) et (3). Ceci souligne qu'il s'agit d'une caractérisation locale du super-réseau et que celui-ci n'est pas à l'équilibre thermodynamique. A noter que les creux d'intensité sur la courbe simulée sont plus marqués que sur la courbe expérimentale. Deux raisons peuvent expliquer ce léger désaccord. Premièrement, les simulations ne prennent pas en compte les instabilités de balayage de la sonde, *i.e.* les déplacements horizontaux et verticaux de la sonde par rapport à la position théorique. Ceux-ci sont appelés « flags » et « skips » et entraînent une certaine délocalisation du signal qui a pour effet de pixelliser les colonnes atomiques^[257]. Il est ainsi possible d'observer dans l'images expérimentales quelques pixels entre les colonnes atomiques. Deuxièmement, il faudrait prendre en compte une faible désorientation angulaire locale de la structure, car il est impossible d'être parfaitement en axe de zone. Cette légère désorientation amène à des effets de projection dans certaine direction et donc à des pertes en résolution spatiale.

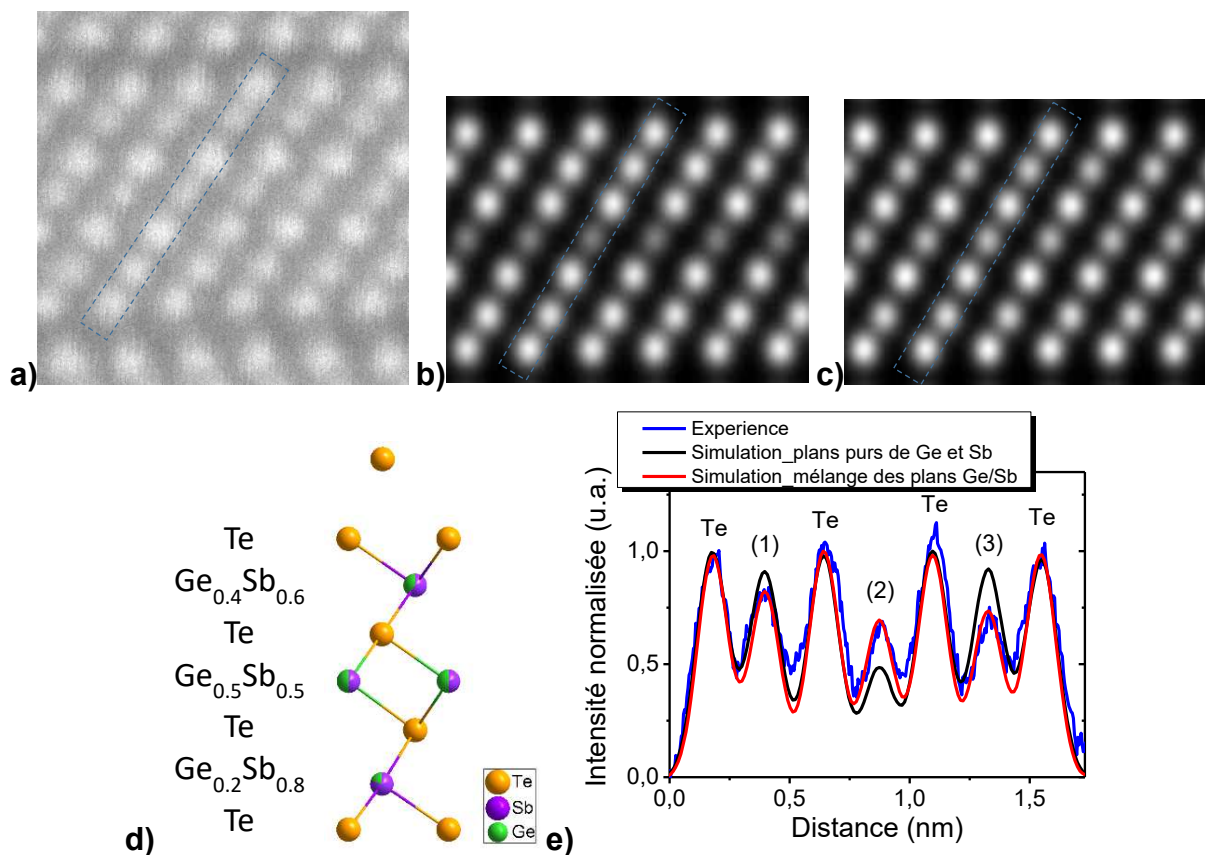


Figure 5.6 : **(a)** Image HAADF-STEM du bloc de 7 plans atomiques. Simulation de l'image à partir de structures possédant **(b)** des plans purs de Ge (au centre du bloc) et de Sb (près des gaps de vdW) et **(c)** un mélange entre les plans de Ge et de Sb comme visualisé en **(d)**. **(e)** Comparaison entre les profils d'intensité de l'acquisition et des simulations tracés selon les rectangles en pointillés bleus. La distance de 0 nm correspond au centre du gap de vdW en bas de l'image qui est situé dans la direction du substrat. Les images sont projetées selon l'axe $[0\ 1\ 0]$.

5.2.1.1.3 Simulation du bloc de $\text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5$

L'image HAADF-STEM du bloc contenant 9 plans atomiques est présentée sur la Figure 5.7.a. De la même façon que précédemment, deux simulations sont montrées. La première sur la Figure 5.7.b est réalisée avec des plans purs de Ge et de Sb (les deux plans de Ge étant situés au centre du bloc, les deux plans de Sb près des gaps de vdW). Cette structure correspond à celle dite de Kooi et décrite dans la partie 1.2.3.1.3 Structure des composés cristallins hexagonaux $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ du chapitre 1. Une comparaison

entre les deux images, ainsi que de leurs profils d'intensité sur la *Figure 5.7.e*, indique que cette structure ne correspond pas à l'image HAADF-STEM observée. Bien que la colonne atomique (3) coïncide, les intensités des colonnes (1), (2) et (4) ne concordent pas. Il est donc nécessaire d'introduire un mélange de Ge et de Sb dans les plans, ce qui est réalisé sur l'image simulée de la *Figure 5.7.c* avec la structure représentée sur la *Figure 5.7.d*. La correspondance entre les images est cette fois-ci bien meilleure avec des profils d'intensité quasiment identique (*Figure 5.7.e*).

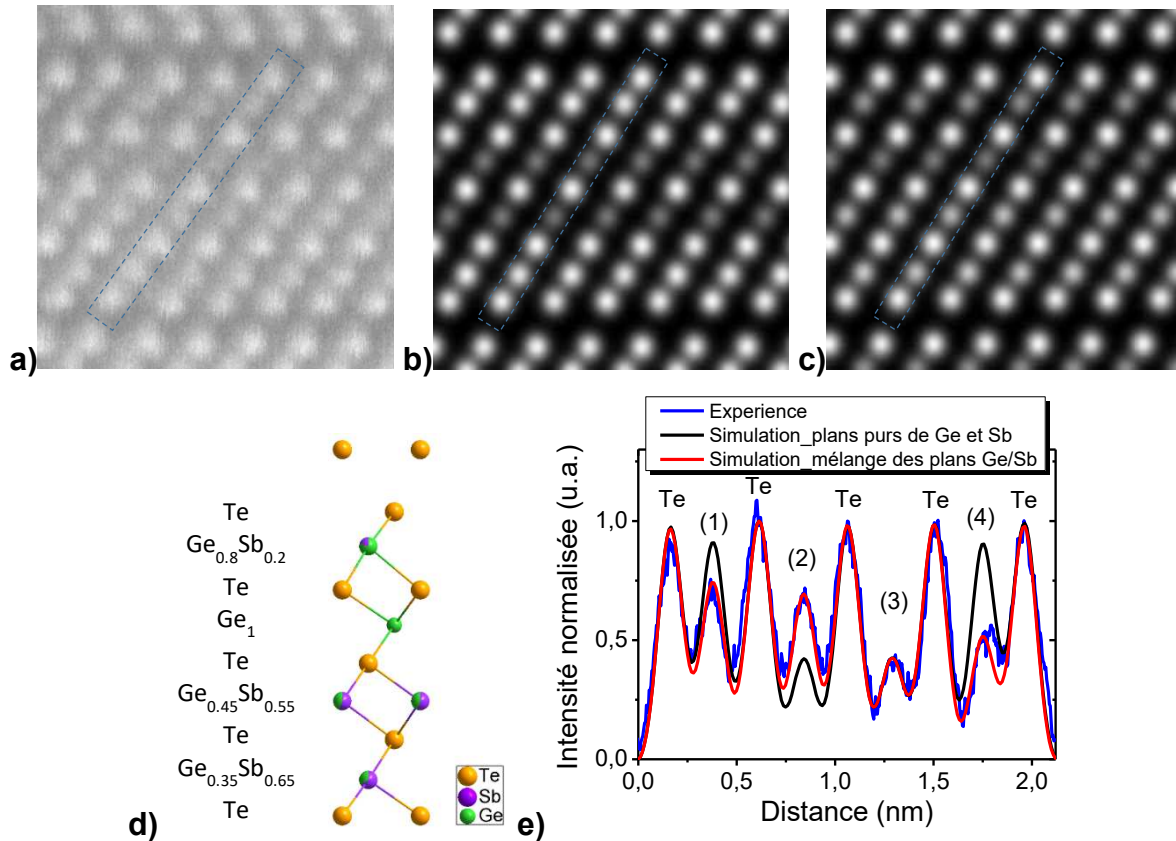


Figure 5.7 : (a) Image HAADF-STEM du bloc de 9 plans atomiques. Simulations de l'image à partir de structures possédant (b) des plans purs de Ge (au centre du bloc) et de Sb (près des gaps de vdW) et (c) un mélange entre les plans de Ge et de Sb suivant la structure schématisée en (d). (e) Comparaison entre les profils d'intensité expérimentaux et simulés dans les zones définies par les rectangles en pointillés bleus sur les images. La distance de 0 nm correspond au centre du gap de vdW en bas de l'image qui est situé dans la direction du substrat. Les images sont projetées selon l'axe [0 1 0].

La composition $\text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5$ de ce bloc de 9 plans atomiques déduite de ces simulations n'est pas exactement celle d'un composé massif $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Il est nécessaire de considérer que la mesure est locale et que le super-réseau dans son ensemble n'a pas atteint son équilibre thermodynamique. Pour rappel, il a été nécessaire dans la partie 4.2.1.2 *Formation d'alliages $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ par recuit* du chapitre 4 de recuire le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)]_{24}$ 44 heures à 425 °C avant d'obtenir un matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ avec une courbe de XRD identique au matériau massif rhomboédrique. De plus, les blocs contenant le même nombre de plans ne sont pas tous équivalents dans le super-réseau. La *Figure 5.8* donne une comparaison entre deux images HAADF-STEM de blocs à 9 plans atomiques du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)]_8$ prises dans des zones différentes. Les profils d'intensité sont tracés sur la *Figure 5.8.c*. Une comparaison des intensités de chacune des colonnes atomiques montre qu'elles ne sont pas toutes identiques. En particulier la colonne atomique (4) qui présente une différence notable d'intensité entre les deux images des deux zones du super réseau. Les colonnes de Ge/Sb (4) de l'image de la *Figure 5.8.b* sont vraisemblablement plus riches en atomes de Sb que celles de l'image de la *Figure 5.8.a* (selon le principe du contraste en Z). Les simulations de ces blocs donnent

donc un aperçu de ce qui constitue le super-réseau, celui-ci étant bien plus complexe dans son ensemble.

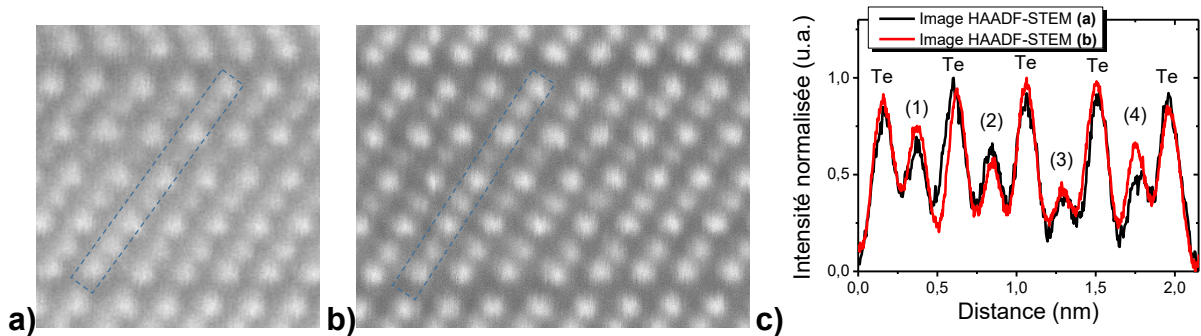


Figure 5.8 : **(a)** et **(b)** Comparaison entre deux images HAADF-STEM de blocs à 9 plans atomiques prises dans des zones différentes du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$. **(c)** Profils d'intensité des colonnes atomiques des deux images tracés selon les rectangles en pointillés bleus notifiés sur les images (a) et (b). La distance de 0 nm correspond au centre du gap de vdW en bas de l'image qui est situé dans la direction du substrat.

5.2.1.1.4 Simulation du bloc de $\text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6$

L'image HAADF-STEM du dernier bloc étudié de 11 plans atomiques est montrée sur la *Figure 5.9.a*. L'orientation des plans atomiques est différente comparé aux précédentes images à cause des liaisons faibles au niveau du gap de vdW qui ont causé l'apparition d'une macule. La projection s'effectue ici selon l'axe $[1\ 0\ 0]$. La simulation avec la structure optimisée (*Figure 5.9.c*) est présentée sur la *Figure 5.9.b*. Elle montre une bonne correspondance pour les images et les profils d'intensité entre expérience et simulation (*Figure 5.9.d*). La structure déterminée présente des lacunes au niveau des colonnes atomiques (3) et (4), leur introduction a été l'unique solution afin de permettre une diminution de l'intensité des pics. Ces colonnes présentes dans la structure déterminée sont composées uniquement d'atomes légers de Ge et de lacunes. La présence d'atomes de Sb n'est cependant pas à exclure. L'introduction de Sb dans les colonnes atomiques aurait néanmoins pour effet d'augmenter la proportion de lacunes afin de conserver une intensité simulée des colonnes (3) et (4) identique. La présence de colonnes atomiques avec des intensités très faibles n'est pas sans rappeler l'image HAADF-STEM de la *Figure 5.2.b* pour le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$. Les super-réseaux $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ pour différentes épaisseurs de Sb_2Te_3 présentent donc de façon éparse des blocs dans leur empilement qui n'ont aucun équivalent avec un $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ massif appartenant à la ligne pseudo-binaire $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$. Contrairement à un $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ rhomboédrique, ce bloc de $\text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6$ contient environ 13 % de lacunes, il pourrait ainsi avoir un impact sur les propriétés électroniques du super-réseau avec potentiellement des effets de localisation électronique. De plus, ce bloc de $\text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6$ est potentiellement très instable et est susceptible de rapidement évoluer avec l'application d'une impulsion électrique. A noter que le plan de Te de l'image expérimentale entre le gap de vdW situé à 0 nm et la colonne atomique (1) a une intensité plus faible que sur la simulation. Il est possible qu'il y ait une anomalie locale dans le fond continu qui réduise virtuellement l'intensité de cette colonne atomique de Te. Celle-ci pourrait aussi avoir un impact sur la colonne atomique (1) adjacente qui serait en fait plus intense et posséderait une concentration en Sb supérieure à 45 %. Il est cependant difficile de conclure sur ce point. L'hypothèse que les atomes de Te soient mélangés avec d'autres éléments dans cette colonne n'est pas considérée car cela n'a jamais été observé dans la littérature pour les alliages $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$. Enfin, le $\text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6$ démontre que même pour un bloc localement pauvre en Sb, qui semble posséder des plans avec uniquement des atomes de Ge (et des lacunes), on ne retrouve pas un empilement de $(\text{GeTe})_2$ comme décrit dans les structures « Ferro », « Petrov » ou « Inverted Petrov » (voir la partie 1.2.3.1.4 Structures proposées pour le super-réseau $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ du premier chapitre) décrites par les simulations et le modèle de Tominaga *et al.*^[97,153].

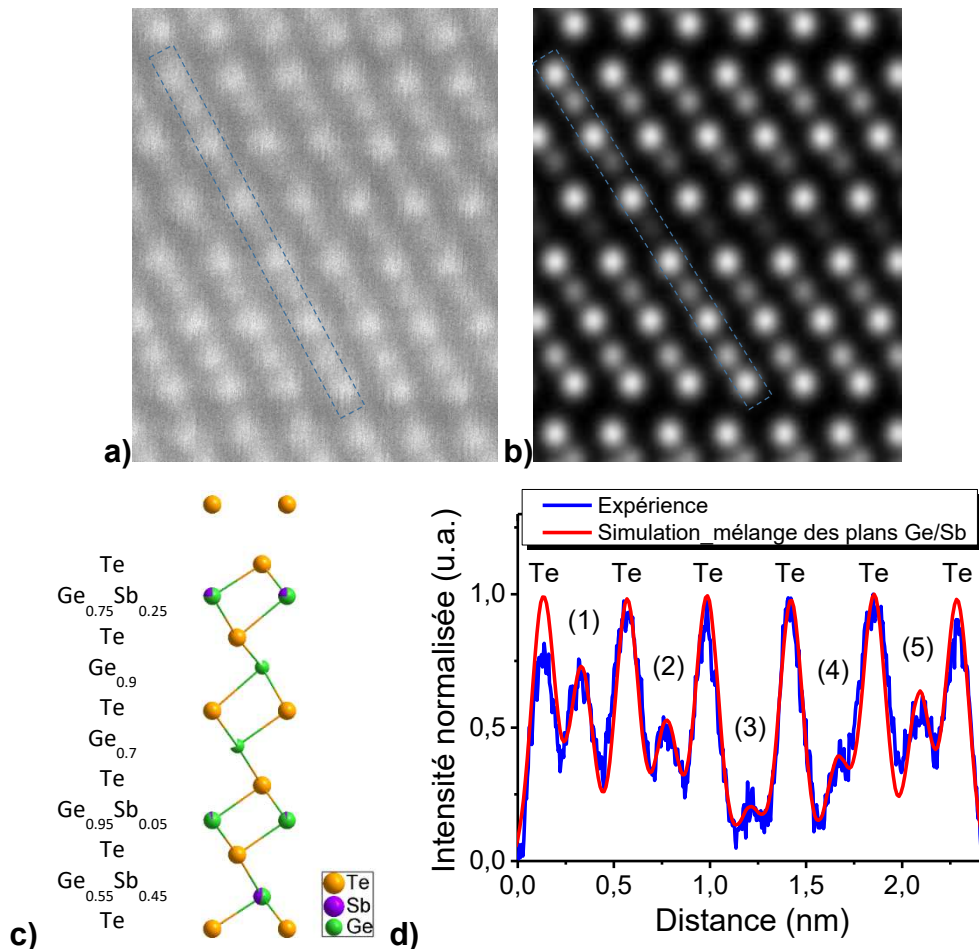


Figure 5.9 : (a) Image HAADF-STEM du bloc de 11 plans atomiques. (b) Simulation de l'image à partir de la structure visualisée en (c) possédant un mélange entre les plans de Ge et de Sb et des lacunes. (e) Comparaison entre les profils d'intensité de l'acquisition et de la simulation tracés selon les rectangles en pointillés bleus. La distance de 0 nm correspond au centre du gap de vdW en bas de l'image qui est situé dans la direction du substrat. Les images sont projetées selon l'axe [1 0 0].

5.2.1.2 Bilan sur les blocs de Ge_xSb_yTe_z

Un bilan des différents blocs de Ge_xSb_yTe_z étudiés est réalisé sur la Figure 5.10. Une QL de Sb₂Te₃, ainsi que des blocs de Ge_{1,1}Sb_{1,9}Te₄, de Ge_{2,6}Sb_{1,4}Te₅ et un bloc plus complexe s'apparentant à un Ge_{3,85}Sb_{0,75}Te₆ ont été identifiés. L'ensemble de ces blocs est présent dans le rectangle noir sur l'image HAADF-STEM de la Figure 5.3.

En conclusion, la description de l'ordre local réalisée en couplant des images HAADF-STEM avec des simulations a permis de confirmer la présence de l'inter-diffusion pour un autre super-réseau avec une épaisseur de Sb₂Te₃ déposée plus faible (2 QL), ainsi que de prouver qu'il existe bien un mélange entre les plans de Ge et Sb. L'utilisation des simulations a montré qu'une analyse quantitative locale de la composition des plans de Ge/Sb est réalisable. Les résultats réaffirment que les atomes de Ge se retrouvent majoritairement au centre des blocs de Ge_xSb_yTe_z. De plus, les blocs possèdent une dissymétrie de composition pour leurs plans de Ge/Sb situés en bas (près du substrat) ou en haut du bloc. Les composés rhomboédriques massifs de Ge_xSb_yTe_z possèdent en effet une occupation des plans de Ge/Sb parfaitement symétrique par rapport au centre du bloc, ce qui n'est pas le cas de nos super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ après dépôt. Les plans de Ge/Sb en bas des blocs sont plus riches en atomes de Sb que ceux situés en haut des blocs. Cette dissymétrie de composition entre le haut et le bas des blocs de Ge_xSb_yTe_z des super-réseaux a aussi été observée par Momand *et al.*^[150] avec l'aide du contraste en

5.2 De la description de l'ordre atomique local vers la modélisation de la diffraction des super-réseaux

Z. Elle témoigne vraisemblablement du phénomène d'inter-diffusion survenu pendant de la croissance des super-réseaux. Wang *et al.*^[148] (voir la partie 1.2.3.4 *Mécanisme de croissance des super-réseaux et mobilité atomique* du chapitre 1) ont en effet proposé que lors du dépôt de la couche de GeTe, les atomes de Ge diffusent dans le Sb_2Te_3 et que les atomes de Sb remontent près du gap de vdW. Cette inter-diffusion n'homogénéisant pas parfaitement les blocs de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$, un gradient se forme. Tous ces résultats montrent qu'il est nécessaire de refaire toutes les simulations décrivant le mécanisme de commutation des super-réseaux, car aucune jusqu'à ce jour n'intègre l'ensemble des caractéristiques de la structure des super-réseaux déterminées expérimentalement.

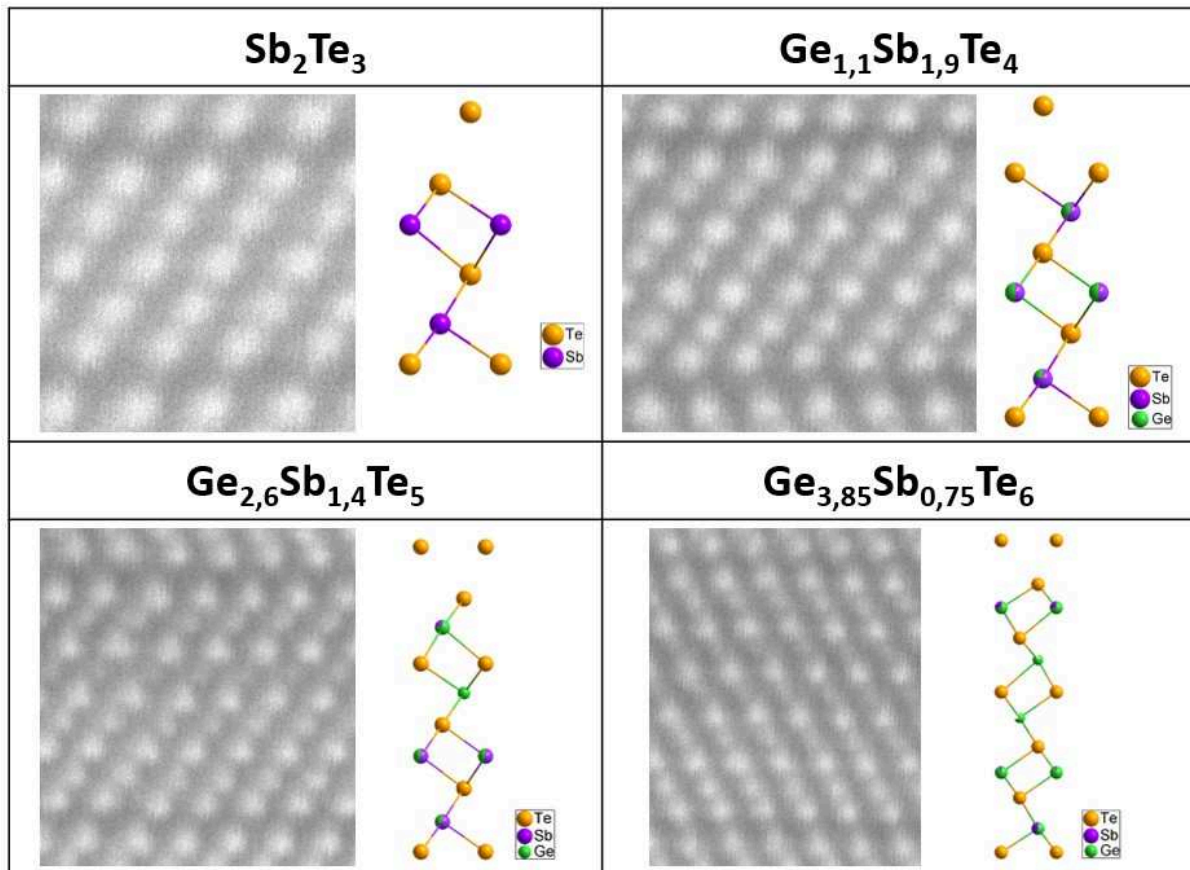


Figure 5.10 : Bilan des différents blocs observés sur la Figure 5.3 constituant le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$. La structure correspondante de chacun des blocs (déterminée par simulation des images HAADF) est représentée. La cohabitation de deux couleurs sur un site atomique signifie qu'il est partagé entre les deux éléments.

5.2.2 Modélisation le la diffraction du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$

La description de l'ordre sur l'ensemble de l'épaisseur des super-réseaux est maintenant considérée. A partir de l'ordre atomique local déterminé par HAADF-STEM dans la partie précédente, cette étude va permettre de modéliser l'ordre à longue distance des super-réseaux GeTe/ Sb_2Te_3 décrit par la technique de XRD. Les courbes de XRD de la Figure 4.8 du chapitre 4 pour les super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m]_{24}$, avec différentes valeurs de m , ont permis de déterminer la périodicité des super-réseaux selon leur axe c grâce à l'indexation des pics de Bragg. Cependant, une simulation directe des courbes de XRD à partir d'une structure périodique parfaite se révèle impossible à cause des différentes largeurs des pics de Bragg. Wang *et al.*^[148] ont suggéré que les différentes largeurs des pics de Bragg sont liées à la présence de différents blocs de vdW qui participent à la diffraction de façon

indépendante. Les auteurs n'ont néanmoins pas proposé de description complète de la structure du super-réseau, ni justifié précisément la relation entre les blocs de vdW et les différentes largeurs des pics de Bragg. L'étude de cette thèse a donc pour objectif de proposer un modèle de structure qui permette d'ajuster à l'aide d'une simulation les courbes XRD expérimentales des super-réseaux.

Le programme DIFFaX^[258] est utilisé afin de réaliser les simulations des courbes XRD des super-réseaux selon leur axe c avec un vecteur de diffusion \vec{H} dans la direction perpendiculaire au substrat. DIFFaX est un programme informatique en langage fortran qui calcule les intensités de diffraction à partir de cristaux contenant des défauts planaires cohérents, tels que les macles et les fautes d'empilement. Le programme détermine des motifs récurrents provenant d'un empilement atomique aléatoire afin de calculer la fonction d'onde d'interférence moyenne diffractée par chaque type de couche présent dans le cristal imparfait^[259]. Le programme a la capacité de prendre en charge tout type de défaut cohérent dans le plan pour tout système cristallin. Les détails de l'algorithme sont décrits brièvement dans le manuel d'utilisation du programme^[258] et plus en détail dans la référence^[259]. Deux types de modélisation des cristaux sont accessibles avec DIFFaX pour effectuer les simulations. La première est dite « explicite », la simulation est effectuée à partir d'un empilement donné qui précise les positions relatives de chacun des plans atomiques sur l'ensemble de l'épaisseur du cristal. La seconde est dite « récursive », la simulation considère alors une succession aléatoire de plans atomiques dont l'alternance se produit avec des probabilités données. Chacun des blocs de vdW de Sb₂Te₃, de Ge_{1,1}Sb_{1,9}Te₄, de Ge_{2,6}Sb_{1,4}Te₅ et de Ge_{3,85}Sb_{0,75}Te₆, déterminés à partir de l'analyse des images HAADF-STEM, va dans la suite être empilé de façon « explicite » puis « récursif » afin de modéliser la diffraction du super-réseau dans son ensemble.

5.2.2.1 Simulation à partir d'un modèle de cristal non-périodique

Le super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₂]₈ est dans un premier temps modélisé avec un empilement non périodique sur toute son épaisseur, selon la représentation « explicite » de DIFFaX. L'empilement simulé est défini à partir de la succession de blocs de vdW présents dans le rectangle noir de l'image HAADF-STEM de la *Figure 5.3*. Celui-ci est constitué de 20 blocs de vdW selon la succession (en partant du substrat) : Sb₂Te₃ x5 - Ge_{2,6}Sb_{1,4}Te₅ - Sb₂Te₃ - Ge_{1,1}Sb_{1,9}Te₄ x3 - Sb₂Te₃ - Ge_{1,1}Sb_{1,9}Te₄ - Ge_{2,6}Sb_{1,4}Te₅ - Sb₂Te₃ - Ge_{3,85}Sb_{0,75}Te₆ - Ge_{1,1}Sb_{1,9}Te₄ - Ge_{3,85}Sb_{0,75}Te₆ - Ge_{1,1}Sb_{1,9}Te₄ - Sb₂Te₃ x2.

La simulation de la courbe XRD à partir de ce modèle est comparée à la courbe expérimentale sur la *Figure 5.11*. La courbe modélisée est composée de pics discrets et fins, séparés entre eux d'une distance proportionnelle à l'épaisseur totale de l'empilement. Le signal de XRD simulé est présent pour des valeurs de 2θ similaires à la courbe expérimentale. En effet, les pics intenses à 25° et 51,5° coïncident bien avec l'acquisition et les autres pics de diffraction simulés se situent principalement au niveau des pics larges entre 15° et 20°, et entre 41° et 46°. Cependant, la simulation « explicite » ne permet pas la formation de pics larges comme sur la courbe XRD expérimentale. La considération d'un élargissement instrumental plus important pourrait permettre la formation de pics plus larges par convolution des pics, mais ceci serait complètement incompatible avec la largeur des pics intenses et fins à 15° et 20°. Il est donc nécessaire d'améliorer ce premier modèle « explicite » des super-réseaux. Une voie d'amélioration du modèle pourrait venir de la prise en compte de l'impact des fautes d'empilement sur les courbes de XRD, thème abordé dans la section suivante.

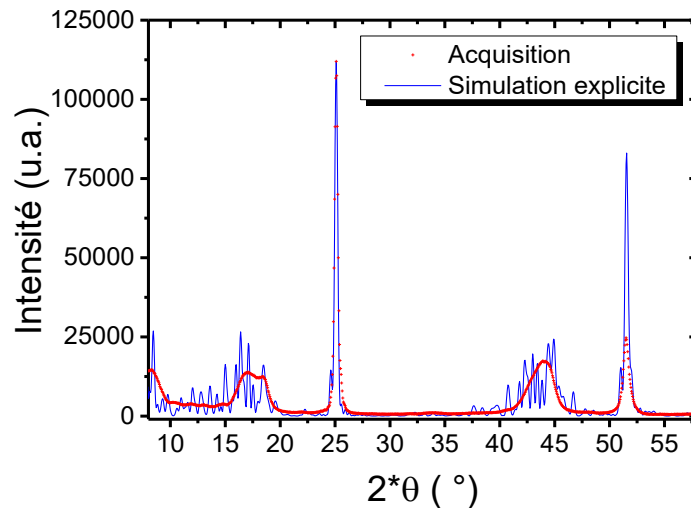


Figure 5.11 : Courbe XRD acquise au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907 \text{ \AA}$) dans la géométrie $\omega/2\theta$ pour le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$ stœchiométrique déposé par co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te (30 W). Une valeur d'offset sur ω de $0,05^\circ$ est appliquée pour éviter la tige de troncature. La simulation de XRD est réalisée avec le programme DIFFaX avec un empilement « explicite » de blocs de vdW (voir texte). Les intensités des deux courbes sont normalisées entre elles par rapport à l'intensité des pics à 25° .

5.2.2.2 Impact des fautes d'empilements sur la XRD

La faiblesse principale du modèle « explicite » est qu'il considère une seule succession de blocs de vdW dans un ordre particulier. Les nombreuses fautes d'empilement présentes dans les super-réseaux ont pour cause que la nature et la séquence des différents blocs sont modifiées en fonction de la position latérale sur l'échantillon. La Figure 5.12 montre deux séquences d'empilement de blocs de vdW espacées de 20 nm extraites d'une même image HAADF-STEM du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$. Du fait des fautes d'empilement présentes sur l'image, la zone de gauche possède une succession de blocs de vdW avec un enchaînement $\text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \times 2 - \text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ et la partie de droite un enchaînement $\text{Sb}_2\text{Te}_3 \times 2 - \text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \times 2$. Cette particularité a pour conséquence qu'il y a coexistence de très nombreuses séquences différentes de blocs dans le cristal du super-réseau. Ces empilements sont assez similaires entre eux, possédant les mêmes blocs de vdW mais selon une séquence différente.

Lors d'une mesure XRD, le faisceau de rayons X fait plusieurs millimètres (sur la ligne DiffAbs au synchrotron SOLEIL) ou centimètres (en laboratoire) de large. Ainsi, un nombre considérable d'empilements différents de blocs de vdW sont à prendre en compte. Plusieurs simulations « explicites » avec le programme DIFFaX sont montrées sur la Figure 5.13. La simulation « explicite 1 » est obtenue à partir de l'empilement détaillé dans la partie précédente et sert de point de comparaison. La simulation « explicite 2 » est réalisée en substituant trois blocs de vdW $\text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5$, Sb_2Te_3 et $\text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4$ de l'empilement initial par des blocs de vdW $\text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4$, $\text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4$ et Sb_2Te_3 respectivement. La succession de blocs de vdW devient alors (en partant du substrat) : $\text{Sb}_2\text{Te}_3 \times 5 - \text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4 \times 3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4 - \text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6 - \text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4 - \text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6 - \text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \times 2$. La simulation « explicite 3 » est quant à elle obtenue en inversant quatre blocs de vdW de l'empilement initial, aboutissant à la succession (en partant du substrat) : $\text{Sb}_2\text{Te}_3 \times 5 - \text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4 \times 3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6 - \text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5 - \text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4 - \text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6 - \text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \times 2$. Les intensités diffractées pour chaque simulation sont situées pour des valeurs de 2θ similaires. Le pic fin à $51,5^\circ$ reste quasiment inchangé entre les différentes simulations, en revanche les intensités des nombreux pics entre 41° et 46° sont modifiées. En moyennant un nombre suffisant d'empilements

Chapitre 5. Description et modélisation de l'ordre atomique dans les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃

réalistes du super-réseau, il semble donc possible de reproduire les pics de Bragg larges situés entre 15° et 20°, et entre 41° et 46° sur la mesure XRD. Une telle simulation devrait ainsi permettre de restituer fidèlement la forme du signal expérimental de XRD. Afin d'améliorer le modèle de diffraction du super-réseau et de simuler correctement le diffractogramme de XRD, il est donc obligatoire de considérer la diffraction en parallèle de nombreux empilements de blocs de vdW différents. Ceci est réalisable par le programme DIFFaX avec sa modélisation dite « récursive ».

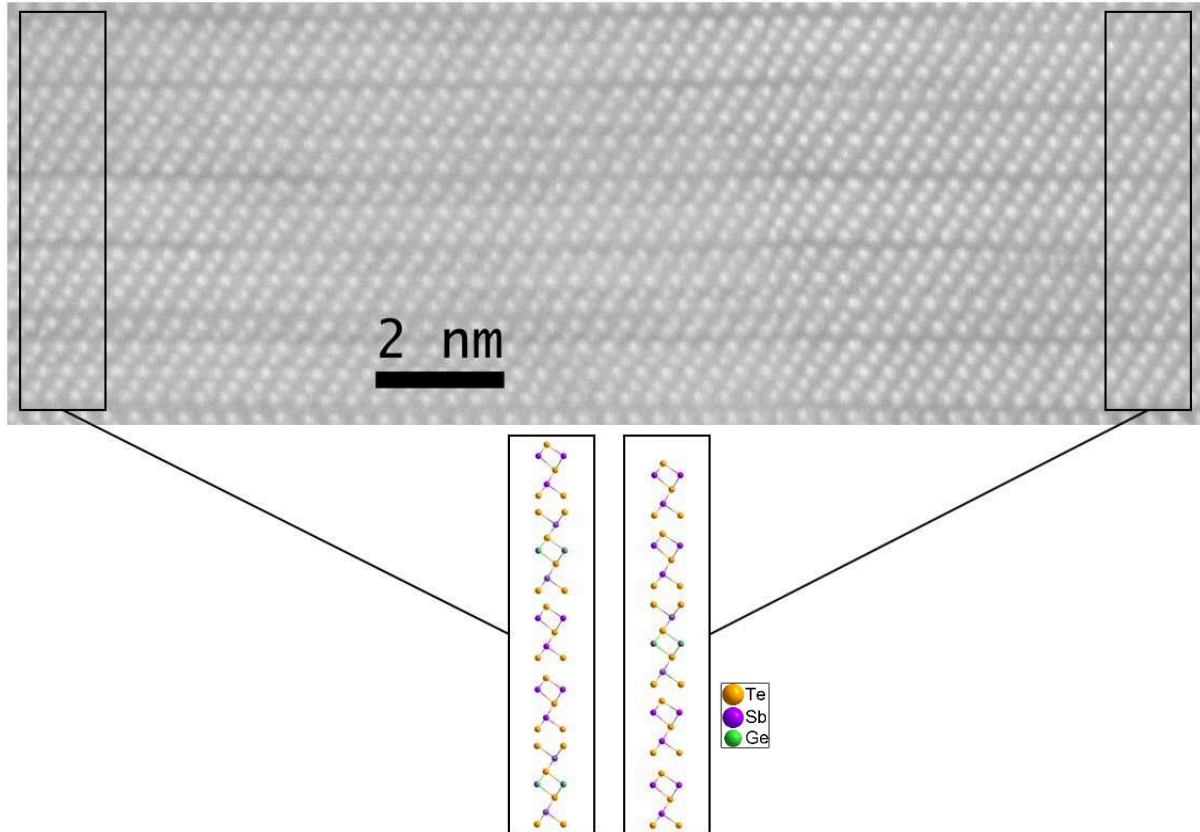


Figure 5.12 : Image HAADF-STEM d'une zone du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$ stœchiométrique révélant une modification de la séquence d'empilement des blocs de vdW due à la présence de fautes d'empilement. Une représentation schématique des blocs de vdW pour chaque partie présente dans les rectangles noirs à gauche et à droite de l'image (espacées latéralement de 20 nm) est montrée en dessous.

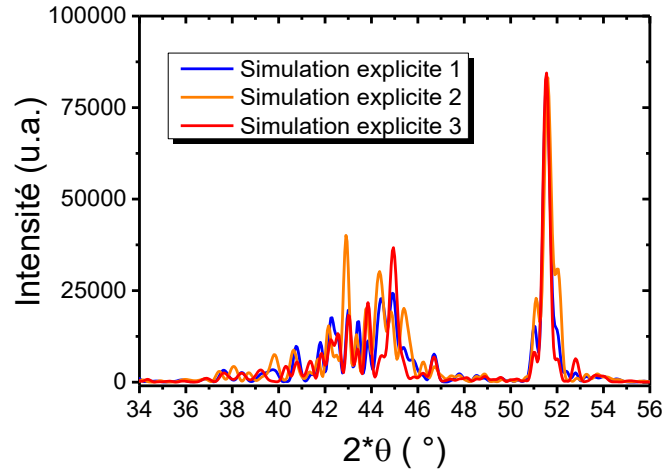


Figure 5.13 : Simulations de courbe XRD « explicites » réalisées avec le programme DIFFaX à partir de différents modèles. La simulation « explicite 1 » réemploie l'empilement utilisé dans la Figure 5.11, les simulations « explicite 2 » et « explicite 3 » sont issues de la substitution de trois ou de l'inversion de quatre blocs de vdW de l'empilement de la simulation « explicite 1 ». La description de chaque empilement est détaillée dans le texte.

5.2.2.3 Développement d'un modèle « récursif » de diffraction

Des simulations de courbes de XRD peuvent être réalisées avec le programme DIFFaX à partir d'une succession statistique de blocs de vdW, ce que les auteurs ont appelé la modélisation « récursive » d'un cristal. L'enchaînement des blocs de vdW suit un modèle de marche aléatoire selon des probabilités de transition α_{ij} d'un bloc i vers un bloc j . Les calculs effectués par DIFFaX sont de telle sorte que la fonction d'onde diffractée Ψ_i par un bloc i s'écrit :

$$\Psi_i(\vec{H}) = F_i(\vec{H}) + \sum_j \alpha_{ij} \exp(-2i\pi \vec{R}_i \cdot \vec{H}) \Psi_j(\vec{H}) \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Avec \vec{H} un vecteur de l'espace réciproque, $F_i(\vec{H})$ la contribution à la diffraction du bloc i à l'origine et \vec{R}_i est le vecteur de déplacement entre les blocs. La résolution des équations permet d'obtenir la fonction d'onde diffractée $\Psi(\vec{H})$. Les calculs de diffraction étant réalisés à partir d'un ensemble statistique de cristallites, l'intensité de diffraction $I(\vec{H})$ est donnée par la somme incohérente :

$$\frac{I(\vec{H})}{N} = \sum_i g_i (F_i^*(\vec{H}) \cdot \Psi(\vec{H}) + F(\vec{H}) \cdot \Psi^*(\vec{H}) - |F_i(\vec{H})|^2) \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Avec N le nombre de blocs considéré et g_i le facteur de probabilité d'existence du bloc défini par $g_i = \sum_{j=1}^N g_j \alpha_{ij}$ et $\sum_{i=1}^N g_i = 1$. La référence^[259] détaille le principe et l'ensemble de la méthode de calcul.

Les différents blocs de vdW définis précédemment par HAADF-STEM sont introduits dans le programme en considérant un empilement aléatoire de 20 d'entre eux. Un ajustement du modèle est alors nécessaire afin de déterminer les probabilités de transition qui sont au nombre de 16 (soit 12 paramètres indépendants). La résolution de ce problème d'optimisation est réalisée à l'aide d'un algorithme génétique sous Matlab qui va venir ajuster les paramètres dans DIFFaX afin que le diffractogramme XRD simulé ajuste au mieux l'acquisition. Dans cette optimisation de paramètres, seules les probabilités de transition α_{ij} ont été ajustées, aucune modification des distances interatomiques ni des taux d'occupation dans les différents blocs de vdW n'a été opérée. La solution optimale des α_{ij} est montrée dans le Tableau 5.1 et la courbe de XRD correspondante est tracée sur la Figure 5.14. Une bonne correspondance entre les courbes expérimentales et simulées est observée sur la Figure 5.14. Cette modélisation « récursive » du super-réseau permet de simuler différents pics de

Chapitre 5. Description et modélisation de l'ordre atomique dans les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃

diffraction qu'ils soient à la fois larges ou étroits et pour les mêmes valeurs de 2θ que les pics présents sur les courbes expérimentales de XRD. Il n'y a néanmoins pas de recouvrement complet entre les courbes XRD expérimentales et simulées. Ceci se manifeste par de légers décalages entre les pics et des intensités diffractées qui ne sont pas rigoureusement identiques.

$\alpha_{i \rightarrow j}$		i			
		Sb ₂ Te ₃	Ge _{1,1} Sb _{1,9} Te ₄	Ge _{2,6} Sb _{1,4} Te ₅	Ge _{3,85} Sb _{0,75} Te ₆
j	Sb ₂ Te ₃	0,555	0,428	0,712	0,667
	Ge _{1,1} Sb _{1,9} Te ₄	0,312	0,191	0,079	0,003
	Ge _{2,6} Sb _{1,4} Te ₅	0,104	0,210	0,092	0,209
	Ge _{3,85} Sb _{0,75} Te ₆	0,029	0,171	0,117	0,121

Tableau 5.1 : Bilan des probabilités de transition α_{ij} entre les différents blocs de vdW résultant de l'ajustement du diffractogramme du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$. Ces paramètres ont été utilisés dans le programme DIFFaX pour réaliser la simulation de la courbe XRD de la Figure 5.14.

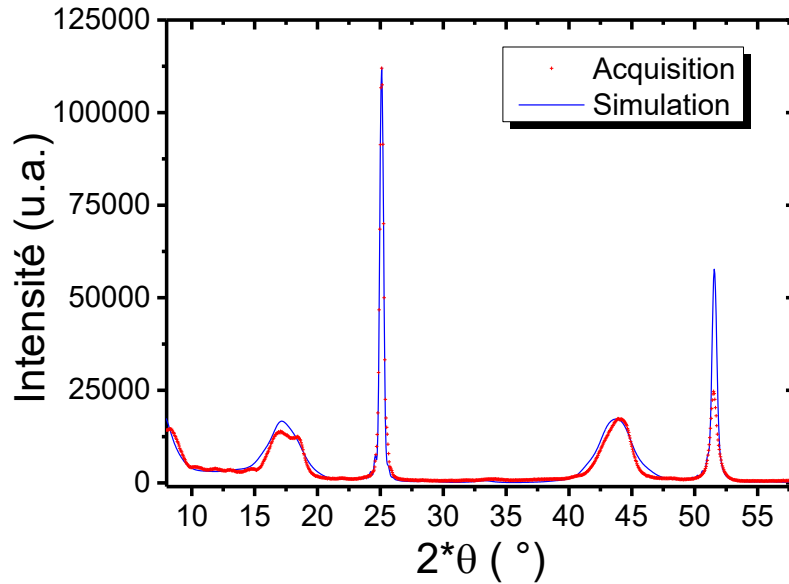


Figure 5.14 : Simulation de la XRD d'un super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$ réalisée avec le programme DIFFaX selon une modélisation « récursive » de blocs de vdW avec les paramètres d'ajustement listés dans le Tableau 5.1. La courbe XRD expérimentale a été acquise au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907 \text{ \AA}$) dans la géométrie $\omega/2\theta$ (offset sur ω de $0,05^\circ$) pour le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$ stœchiométrique déposé par co-pulvérisation des cibles de Sb₂Te₃ et de Te (30 W). Les intensités des deux courbes sont normalisées entre elles sur l'intensité des pics à 25° .

Il est possible avec l'aide de la théorie de la marche aléatoire de déduire une proportion moyenne des différents blocs de vdW dans le super-réseau à partir de ces probabilités de transition $\alpha_{i \rightarrow j}$. Selon cette théorie mathématique, la probabilité $P(j)_{n+1}$ de voir les quatre blocs de vdW j apparaître au rang $n + 1$ à la suite d'un autre bloc s'écrit sous la forme de suites :

$$\begin{cases} P(A)_{n+1} = \alpha_{A \rightarrow A} * P(A)_n + \alpha_{B \rightarrow A} * P(B)_n + \alpha_{C \rightarrow A} * P(C)_n + \alpha_{D \rightarrow A} * P(D)_n \\ P(B)_{n+1} = \alpha_{A \rightarrow B} * P(A)_n + \alpha_{B \rightarrow B} * P(B)_n + \alpha_{C \rightarrow B} * P(C)_n + \alpha_{D \rightarrow B} * P(D)_n \\ P(C)_{n+1} = \alpha_{A \rightarrow C} * P(A)_n + \alpha_{B \rightarrow C} * P(B)_n + \alpha_{C \rightarrow C} * P(C)_n + \alpha_{D \rightarrow C} * P(D)_n \\ P(D)_{n+1} = \alpha_{A \rightarrow D} * P(A)_n + \alpha_{B \rightarrow D} * P(B)_n + \alpha_{C \rightarrow D} * P(C)_n + \alpha_{D \rightarrow D} * P(D)_n \end{cases} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

5.2 De la description de l'ordre atomique local vers la modélisation de la diffraction des super-réseaux

Avec A les QL de Sb_2Te_3 , B les blocs de vdW de $\text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4$, C les blocs de vdW de $\text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5$ et D les blocs de vdW de $\text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6$. L'ensemble de ces suites peut s'écrire sous forme de matrices telles que :

$$P_{n+1} = M \cdot P_n \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Avec P la probabilité d'apparition des blocs, M la matrice des probabilités de transition et n le rang du bloc considéré. Cette égalité peut se réécrire sous la forme :

$$P_n = M^n \cdot P_0 \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Avec $P_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ le paramètre initial définissant l'identité du premier bloc par un Sb_2Te_3 du fait de la sous-couche d'orientation de Sb_2Te_3 . La résolution de l'équation (Eq. 5.5) en considérant 20 blocs aboutit à la solution exposée dans le *Tableau 5.2*. Ces résultats donnent le nombre moyen simulé de chacun des blocs de vdW constituant aléatoirement le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$. L'observation effectuée dans le rectangle noir de l'image HAADF-STEM sur la *Figure 5.3* avait permis de déterminer 20 blocs de vdW dont 10 blocs de Sb_2Te_3 , 6 blocs de $\text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4$, 2 blocs de $\text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5$ et 2 blocs de $\text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6$. La proportion moyenne des blocs de vdW issue de l'ajustement du modèle « récursif » de l'empilement moyen sur une grande surface de l'échantillon est donc assez proche de l'observation locale effectuée sur le super-réseau.

Sb_2Te_3	$\text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4$	$\text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5$	$\text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6$
11,1	4,6	2,7	1,6

Tableau 5.2 : Proportion moyenne des différents blocs de vdW présents dans le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$ issue des simulations et pour un total de 20 blocs. Les valeurs ont été obtenues après ajustement du modèle « récursif » du programme DIFFaX avec la courbe XRD expérimentale.

En conclusion, la modélisation « récursive », qui considère un empilement statique de différents blocs de vdW déterminés grâce à une image HAADF-STEM, apporte une bonne description du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_8$. La structure du super-réseau est ordonnée à l'ordre local avec la formation de blocs de vdW, mais l'empilement complet possède un arrangement presque aléatoire de ces différents blocs. Il peut paraître surprenant qu'une structure qui n'est pas strictement ordonnée à longue distance possède un signal de XRD. Mais les blocs de vdW interfèrent tout de même entre eux, ce qui a pour conséquence d'expliquer l'origine de l'élargissement de certains pics de Bragg sur les courbes de XRD.

5.2.2.4 Limites du modèle « récursif »

Bien que la modélisation « récursive » avec le programme DIFFaX montre une bonne corrélation avec l'expérience, celle-ci est perfectible et ceci sur plusieurs points.

Le premier point porte sur la structure du super-réseau simulée. La couche d'orientation de Sb_2Te_3 qui est constituée de cinq QL juxtaposées en contact avec le substrat n'est pas considérée dans le modèle. Les QL sont mélangées avec les autres blocs de vdW alors qu'il faudrait considérer cinq d'entre elles fixes. De plus, seulement quatre blocs de vdW différents ont été considérés. Considérer d'autres blocs qui possèderaient par exemple des taux occupations des plans de Ge/Sb légèrement différents complexifierait le modèle. Il faudra cependant s'assurer de ne pas créer un modèle chaotique qui

mathématiquement pourrait correspondre à n'importe quelle structure. A noter que les facteurs de Debye-Waller pour le super-réseau ne sont pas connus. Des simulations avec différents facteurs de Debye-Waller, y compris avec ceux des alliages Ge_xSb_yTe_z, ont montré que leur impact est visible sur la simulation à des angles 2θ élevés mais reste modéré.

Le deuxième point porte sur la considération des paramètres instrumentaux tels que l'empreinte du faisceau, le facteur de polarisation, la forme des pics, etc. L'ensemble de ces paramètres aboutit à un fond continu et à des écarts d'intensité entre la simulation et le modèle qui pourraient être améliorés. Néanmoins, le fait d'avoir effectué l'acquisition au synchrotron a limité l'ajout de perturbations.

Enfin, le troisième point est que DIFFaX est un programme de simulation mais pas d'optimisation. Le fait de l'avoir couplé avec un algorithme sous Matlab a permis la réalisation d'un ajustement, mais sur seulement 16 paramètres qui sont les probabilités de transition. Un ajustement plus complet devrait considérer la variation des distances interatomiques et du taux d'occupation des plans atomiques de Ge/Sb. Cependant, cette prise en compte pour les quatre principaux types de blocs de vdW ajouterait 32 variables supplémentaires pour les distances interatomiques et 12 variables pour les taux d'occupation. Le code utilisé actuellement n'est pas capable de considérer autant de variables. Les différentes tentatives de modification de la simulation ont montré qu'un travail en profondeur est nécessaire afin d'apporter une amélioration significative. Celle-ci passe par la conception d'un programme d'optimisation dédié qui utiliserait les mêmes algorithmes que DIFFaX en simulant la XRD à partir d'un empilement statistique.

5.2.1 Extension du modèle XRD aux super-réseaux [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m]_p

Malgré les défauts cités précédemment, la simulation à partir du modèle « récursif » de quatre blocs de vdW empilés aléatoirement est robuste. La preuve est apportée par l'extension de la simulation à d'autres super-réseaux avec une épaisseur de Sb₂Te₃ plus importante et un nombre de périodes plus élevé. Le super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ est ainsi simulé avec le même modèle « récursif » détaillé précédemment en reprenant les blocs de vdW déterminés pour le super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₂]₈. Néanmoins toutes les distances entre les plans sont multipliées par un facteur de correction afin de considérer l'écart de paramètre de maille a entre les deux super-réseaux (voir la partie 4.2.2 *Influence de la valeur de m et donc de l'épaisseur des couches de Sb₂Te₃ sur le paramètre de maille a* du chapitre 4) qui se répercute sur les distances entre les plans selon l'axe c . L'ensemble des résultats issus de la simulation sont indiqués sur la *Figure 5.15* (tracé de la simulation XRD) avec les différents paramètres d'ajustements listés dans les *Tableau 5.3* (probabilités de transition) et *Tableau 5.4* (nombre moyen de chaque bloc de vdW). La solution a été obtenue selon le même procédé décrit dans la partie précédente. Un total de 99 blocs de vdW a été considéré pour la simulation en rapport au nombre de blocs de vdW comptés lors du traitement d'une image HAADF-STEM grand champ acquise sur toute l'épaisseur du super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄. Curieusement, dans le *Tableau 5.4*, on remarque la présence d'une proportion plus importante de blocs de Ge_{1,1}Sb_{1,9}Te₄ que de blocs Ge_{2,6}Sb_{1,4}Te₅. L'observation décrite dans la partie 5.1 *Etude de l'ordre atomique local par HAADF-STEM* de ce chapitre avait pourtant déterminé un résultat inverse. Il est possible que la zone analysée sur la *Figure 5.1* ne soit pas représentative de l'ensemble de l'échantillon, ce qui signifierait que l'analyse par XRD permet de faire de la statistique, ou que le modèle transposé ne soit pas parfaitement adapté. Cependant, la *Figure 5.15* montre une bonne correspondance entre les courbes XRD expérimentale et simulée. La simulation « récursive » arrive à reproduire les positions et les formes des pics de Bragg expérimentaux. Ce modèle d'empilement aléatoire « récursif » semble donc s'appliquer à tous les super-réseaux [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m]_p.

5.2 De la description de l'ordre atomique local vers la modélisation de la diffraction des super-réseaux

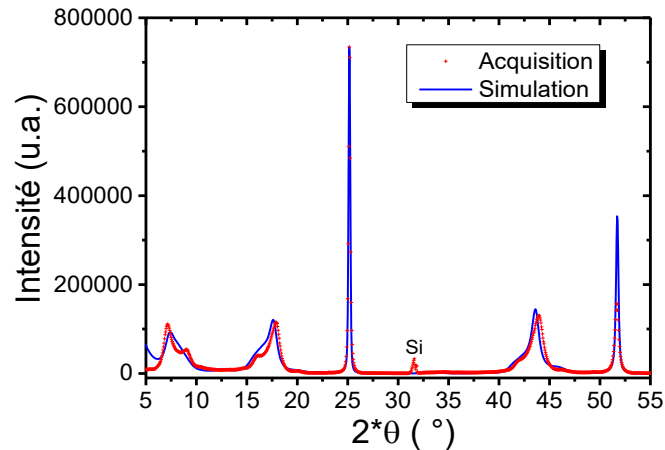


Figure 5.15 : Simulation de la XRD d'un super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ réalisée avec le programme DIFFaX selon une modélisation « récursive » de blocs de vdW avec les paramètres listés dans le Tableau 5.3. La courbe de XRD expérimentale est acquise au synchrotron SOLEIL sur la ligne DiffAbs ($\lambda = 1,4907 \text{ \AA}$) dans la géométrie $\omega/2\theta$ (offset sur ω de $0,05^\circ$) pour le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ stœchiométrique déposé par co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te (40 W). Les intensités des deux courbes sont normalisées entre elles sur l'intensité des pics à 25° .

$\alpha_{i \rightarrow j}$		i			
		Sb_2Te_3	$\text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4$	$\text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5$	$\text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6$
j	Sb_2Te_3	0,648	0,728	0,921	0,009
	$\text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4$	0,231	0,113	0,012	0,388
	$\text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5$	0,114	0,004	0,005	0,493
	$\text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6$	0,007	0,155	0,062	0,110

Tableau 5.3 : Bilan des probabilités de transition α_{ij} entre les différents blocs de vdW après ajustement pour le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$. Ces paramètres ont été utilisés dans DIFFaX pour réaliser la simulation de la courbe sur la Figure 5.15.

Sb_2Te_3	$\text{Ge}_{1,1}\text{Sb}_{1,9}\text{Te}_4$	$\text{Ge}_{2,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_5$	$\text{Ge}_{3,85}\text{Sb}_{0,75}\text{Te}_6$
65,5	19,2	9,8	4,5

Tableau 5.4 : Proportion moyenne des différents blocs de vdW présents dans le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ simulé pour un total de 99 blocs. Les valeurs ont été obtenues après ajustement de la courbe expérimentale de XRD à l'aide du modèle « récursif » du programme DIFFaX.

Conclusion

Les différents résultats ont montré que le phénomène d'inter-diffusion aboutissant à la formation de différents blocs de Ge_xSb_yTe_z est systématiquement présent pour les super-réseaux [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m]_p stœchiométriques déposés par pulvérisation cathodique magnétron. Ces résultats suggèrent que l'inter-diffusion est thermodynamiquement favorable. Ceci doit être lié à la différence de liaison et donc de structure entre le GeTe (matériau 3D) et le Sb₂Te₃ (matériau 2D) comme proposé par Momand *et al.*^[150]. Sur la base des résultats de cette thèse décrivant les différents blocs de Ge_xSb_yTe_z de nos super-réseaux, aussi bien que ceux présentés dans des études précédentes^[150,151,154,156,230,250], il est possible de conclure que les plans Ge/Sb situés le plus au centre des blocs sont plus riches en Ge tandis que les plans de Ge/Sb près des gaps de vdW sont plus riches en Sb. Bien que le phénomène d'inter-diffusion provoque la formation de blocs de Ge_xSb_yTe_z proches de ceux présents dans les alliages rhomboédriques appartenant à la ligne pseudo-binaire GeTe-Sb₂Te₃ dans le diagramme ternaire Ge-Sb-Te, ces derniers peuvent posséder une dissymétrie de taux d'occupation des plans de Ge/Sb. De plus, certains des blocs de vdW formés ne correspondent à aucun empilement existant dans une phase stable de Ge_xSb_yTe_z et sont probablement métastables.

Enfin, les simulations de l'ordre à longue distance des super-réseaux ont été réalisées en les modélisant par un empilement aléatoire de blocs de vdW déterminés par l'analyse des images HAADF-STEM. Ce dernier résultat aboutit à un paradoxe. Il a en effet été démontré dans le chapitre 4 que les courbes de XRD $\omega/2\theta$ des super-réseaux sont indexables par des pics (0 0 *l*) avec la période souhaitée. Ce qui signifie que les super-réseaux possèdent un motif cristallin qui se répète selon leur axe *c*. Pourtant, les observations ont montré que les super-réseaux possèdent des fautes d'empilement qui aboutissent à une structure presque aléatoire à longue distance. Une solution pourrait être que même si les super-réseaux possèdent un empilement local de différents blocs de vdW, leurs apparitions se font de façon périodique, aboutissant à un pseudo ordre.

6

Caractérisation électrique de super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ intégrés dans des dispositifs

Dans ce chapitre, les performances électriques de dispositifs iPCM sont évaluées et comparées à une mémoire à changement de phase (ou PCM) de référence intégrant le matériau GeTe polycristallin. Au préalable, les capacités d'intégration des super-réseaux sont montrées en vérifiant premièrement l'homogénéité du dépôt sur l'ensemble d'un *wafer* de 200 mm. Puis, dans un deuxième temps, le dépôt des super-réseaux sur différents substrats, tels que ceux constituant les électrodes et le diélectrique adjacent d'un dispositif mémoire, est étudié. Enfin, la tenue des super-réseaux au budget thermique subi lors du processus d'intégration pour la fabrication des dispositifs est vérifiée. Sept dispositifs iPCM comportant différentes épaisseurs de Sb_xTe_y déposés avec et sans la co-pulvérisation des cibles de Sb₂Te₃ et de Te sont testés. Les résultats révèlent deux régimes de transitions résistives avec des courants de programmation inférieurs à une référence GeTe. Les dispositifs présentent de plus la capacité de supporter au moins 10⁷ cycles de fonctionnement. Les bonnes performances des iPCM lors des tests préliminaires démontrent le potentiel de ces mémoires, mais soulignent aussi que le mécanisme responsable de cette baisse de courant lors de la transition résistive reste encore à identifier.

6.1 Intégration des super-réseaux optimisés dans des dispositifs mémoires

Dans un premier temps, il est nécessaire de s'assurer que l'on peut intégrer les super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ avec les bonnes propriétés structurales dans les dispositifs mémoires.

6.1.1 Homogénéité du dépôt sur substrat de 200mm

Il s'agit ici de s'assurer que le matériau soit quasiment identique sur les différentes parties d'un *wafer* de 200 mm. L'homogénéité du dépôt est contrôlée en effectuant une cartographie de composition par WDXRF (voir le chapitre 2 pour une description de la technique), comme montré sur la *Figure 6.1* pour un super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ stœchiométrique déposé par co-pulvérisation de cibles de Sb₂Te₃ et de Te sur Si amorphe obtenu par désoxydation d'un substrat de Si par pulvérisation d'ions Ar⁺. Pour les trois éléments Ge, Sb et Te, les résultats révèlent une bonne homogénéité de composition sur l'ensemble du *wafer* avec un écart maximal de 0,3 %at. Bien que le centre soit légèrement plus riche en Te au détriment du Sb, il ne semble pas se dessiner de motif de composition particulier. La présence d'une composition en Ge légèrement plus élevée sur la partie droite de la plaque n'est pas attribuable à sa position vis-à-vis de la cible de GeTe. La rotation de la plaque induit en effet que l'étape de dépôt de la couche de GeTe ne commence pas systématiquement avec la même position du *wafer*. Une inhomogénéité en température du *chuck* pourrait être responsable de ces légères différences de composition sur le substrat. A noter que les super-réseaux comportant d'autres épaisseurs de Sb₂Te₃ ont aussi les mêmes variations de compositions. Le dépôt de super-réseaux est donc homogène sur l'ensemble d'un *wafer*.

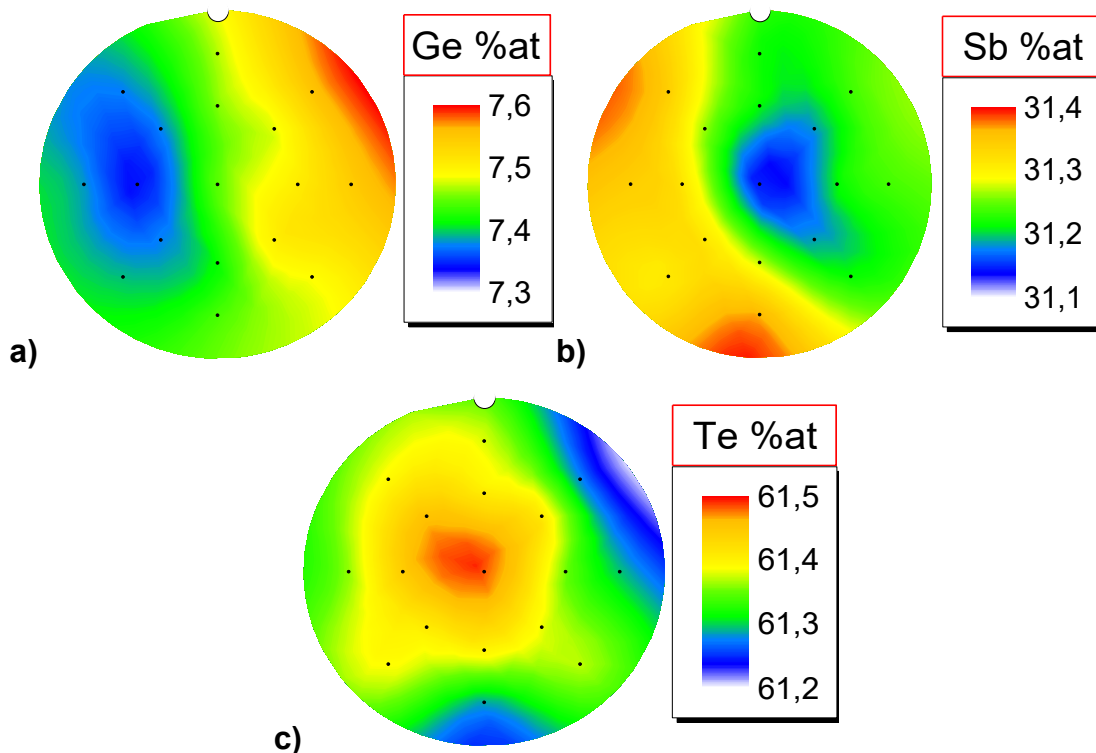


Figure 6.1 : Cartographie de composition en (a) Ge, (b) Sb et (c) Te d'un super-réseau optimisé [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ déposé par co-pulvérisation avec 40 W appliquée sur la cible de Te à 250 °C*. 17 points de mesures indiqués par des points noirs ont été réalisés.

6.1.2 Influence de la nature du matériau utilisé comme électrode inférieure sur la croissance des super-réseaux

De la même façon que pour la croissance du Sb_2Te_3 , l'étude du dépôt de super-réseaux sur différents substrats est réalisée. Il est en effet nécessaire de confirmer que la croissance peut se produire correctement sur le matériau constituant l'électrode inférieure et sur le diélectrique adjacent. De par le fait que les super-réseaux possèdent une couche d'accroche de Sb_2Te_3 qui peut croître sur la plupart des substrats grâce à la passivation par une couche de Te, il semble fort probable que leur dépôt par épitaxie van der Waals (vdW) soit aussi réalisable. Il est cependant indispensable de fournir la preuve expérimentale en étudiant la croissance sur TiN et WSi (électrodes potentielles) et sur SiN_x (diélectrique). Ces substrats ont aussi subi une pulvérisation par les ions Ar^+ afin de supprimer les résidus d'oxyde en surface. La Figure 6.2.a montre les courbes de diffraction (ou XRD, voir le chapitre 2 pour une description de la technique) du $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposé sur TiN et WSi en comparaison avec le dépôt sur Si désoxydé par pulvérisation d'ions Ar^+ . Le changement de substrat ne provoque quasiment aucune différence sur la forme de la courbe et les intensités relatives des pics de Bragg restent inchangées. Le pic (0 1 8), indiquant la présence de cristaux désorientés, est présent dans le cas du substrat Si désoxydé à cause de la température légèrement faible de 250°C^* . Il est plus intense pour le substrat de WSi mais disparaît pour le TiN, cette différence est surprenante mais reste modérée avec tout de même une faible proportion de cristaux désorientés sur WSi. Il est fort possible que l'augmentation de la température de quelques degrés (qui ne peut pas dans notre cas être obtenue car la température de consigne maximale est atteinte) permettrait de supprimer cette désorientation des cristaux sur substrat de WSi, comme dans le cas du Sb_2Te_3 .

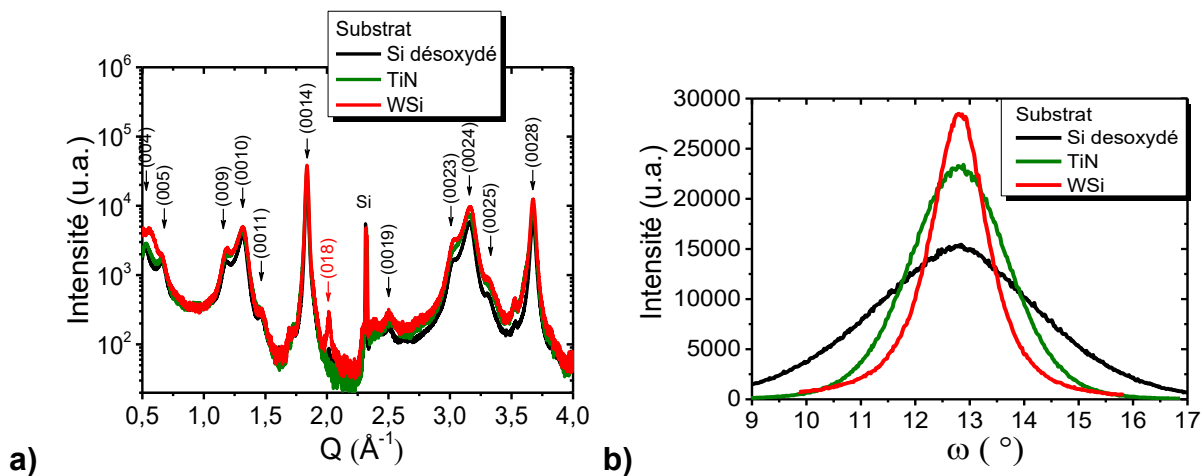


Figure 6.2 : **(a)** Courbes XRD de super-réseaux optimisés $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_{24}$ déposés par co-pulvérisation avec 40 W appliqués sur la cible de Te à 250°C^* sur différents substrats. L'indexation des pics de Bragg est aussi reportée. **(b)** Rocking Curves sur le pic de Bragg (0 0 14) du super-réseau pour les différents substrats. Les courbes ont été réalisées sur l'équipement Empyrean de PANalytical avec un rayonnement $\text{Cu}(K\alpha)$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$).

Les rocking curves (voir le chapitre 2 pour une description de cette technique de XRD) sont montrées sur la Figure 6.2.b. La croissance sur Si désoxydé présente la plus forte dispersion d'orientation avec une largeur à mi-hauteur de sa rocking curve de $3,47^\circ$. L'utilisation des matériaux TiN et WSi améliore donc légèrement l'orientation des cristaux, il est possible que ce changement soit lié principalement à la rugosité du substrat. L'emploi du WSi comme matériau d'électrode semble donc permettre une meilleure orientation verticale des cristaux (largeur à mi-hauteur de sa rocking curve de $1,23^\circ$) avec tout de même une fraction d'entre eux désorientée à cause de la présence de la raie (0 1 8). A l'inverse, le TiN comme électrode n'apporte pas de désorientation, mais conduit à des cristaux verticaux

légèrement plus dispersés avec une largeur à mi-hauteur de sa *rocking curve* de 2,17°. Le matériau d'électrode en TiN a donc été choisi pour la fabrication des dispositifs iPCM car il procure une bonne croissance des super-réseaux et son intégration est bien maîtrisée dans les salles blanches du CEA-Leti.

La *Figure 6.3.a* montre une comparaison des courbes XRD de super-réseaux [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₈ déposés sur Si désoxydé et SiN_x. Le nombre de périodes de 8 concorde avec une couche de presque 43 nm et correspond à l'identique au super-réseau qui sera intégré dans les dispositifs. Aucune différence notable n'est présente entre les deux substrats, la présence d'oscillations pour les faibles *Q* de la courbe obtenue sur Si désoxydé est liée à la cohérence et à la monochromaticité du faisceau synchrotron qui permet de résoudre les franges de Laue. La *rocking curve* de la *Figure 6.3.b* confirme la bonne orientation verticale des cristaux du super-réseau déposés sur SiN_x. Il est donc important de souligner que le procédé de co-pulvérisation avec l'ajout de la cible de Te permet de déposer des super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ sur la plupart des substrats.

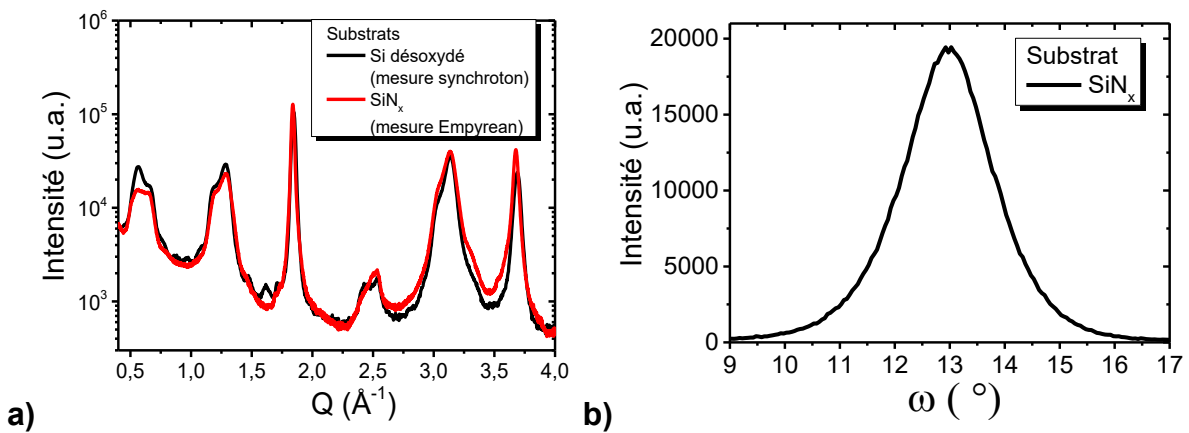


Figure 6.3 : (a) Courbes XRD de super-réseaux optimisés [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₈ déposés par co-pulvérisation avec 40 W appliqués sur la cible de Te à 250 °C sur substrat SiN_x et Si désoxydé avec une électrode supérieure en TiN de 50 nm. La courbe XRD sur Si désoxydé a été réalisée au synchrotron SOLEIL (λ = 1,4907 Å) et la courbe sur SiN_x sur l'équipement Empyrean avec un rayonnement Cu(K_α) (λ = 1,542 Å). (b) Rocking Curve réalisée avec l'équipement Empyrean sur le pic de Bragg (0 0 14) du super-réseau déposé sur substrat SiN_x.*

6.1.3 Stabilité des super-réseaux au cours des traitements thermiques rencontrés lors de l'intégration en dispositifs

Lors des différentes étapes d'intégration dans des dispositifs électriques au CEA-Leti, les super-réseaux subissent des températures pouvant atteindre 300 °C. Il a été montré dans le chapitre 4 qu'un recuit à 425 °C pendant 44h induit la transformation du super-réseau en un alliage Ge_xSb_yTe_z de structure rhomboédrique ayant la même stœchiométrie. Il est donc nécessaire de vérifier que les super-réseaux déposés sur les électrodes supportent un recuit à 300 °C sans formation d'un alliage, ni diffusions des atomes provenant de l'électrode. L'évolution des courbes de diffraction d'un super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ déposé sur TiN et recuit 20 min à 300 °C est présentée sur la *Figure 6.4.a*. Une faible évolution avec un déplacement des pics de Bragg vers des *Q* plus élevés est observée. Le comportement est identique pour le dépôt réalisé sur WSi. Ce déplacement correspond à une légère contraction du super-réseau selon son axe *c* (orthogonal à la normale du substrat). Il est possible de déterminer une valeur absolue de cette contraction pour un pic de Bragg donné avec la formule :

$$\frac{c_{\text{Recuit}} - c_{\text{après dépôt}}}{c_{\text{après dépôt}}} = \frac{\sin(\theta_{\text{après dépôt}}) - \sin(\theta_{\text{Recuit}})}{\sin(\theta_{\text{Recuit}})} = \frac{Q_{\text{après dépôt}} - Q_{\text{Recuit}}}{Q_{\text{Recuit}}} \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Les calculs sur les pics (0 0 14) et (0 0 28) pour le super-réseau déposé sur TiN révèlent une contraction de la couche cristalline de -0,3%, ce qui est une valeur très faible et ne devrait pas poser de problème. Par comparaison, l'évolution du volume lors de la cristallisation d'un matériau à changement de phase GeSbTe est comprise entre 6% et 10%^[248,260], cette variation pour une PCM traditionnelle est donc bien plus importante. On peut de plus observer l'absence de nouveaux pics de Bragg sur l'échantillon après recuit de la *Figure 6.4.a*. Par opposition, le recuit à 425 °C d'une couche de Sb₂Te₃ déposée sur le même matériau TiN conduit à la formation d'une phase cristalline de TiTe sur 14 nm visible sur une courbe de XRD (non montré). Il semble donc qu'il n'y ait pas eu de diffusion d'atomes de l'électrode TiN dans le super-réseau lors du recuit à 300 °C. Enfin, la *rocking curve* de la *Figure 6.4.b* révèle avec le recuit une légère augmentation de l'intensité du pic de Bragg sans apparition de cristaux désorientés. Ceci traduit une légère augmentation de la qualité cristalline de la couche qui pourrait aussi correspondre à l'affinement du pic (0 0 28) situé à environ 3,7 Å⁻¹ de la *Figure 6.4.a*.

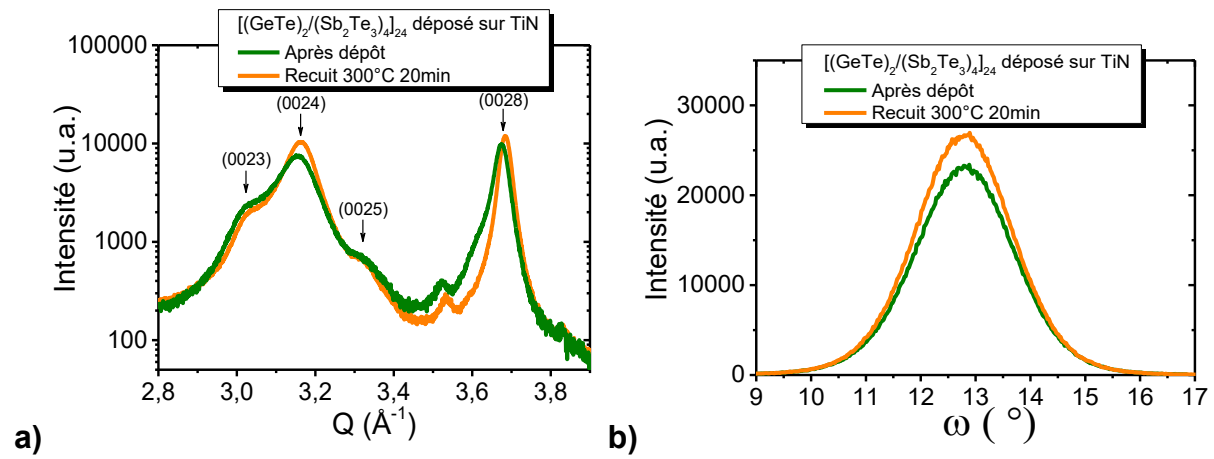


Figure 6.4 : **(a)** Courbes de diffraction d'un super-réseau optimisé [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₂₄ déposé par co-pulvérisation et mesurées avant et après recuit à 300 °C pendant 20 min. **(b)** Rocking curves sur le pic (0 0 14).

En conclusion, un recuit à 300°C pendant 20min d'un super-réseau déposé sur du TiN ne provoque ni la destruction du super-réseau, ni la diffusion d'atomes provenant du substrat. Il y a au contraire une légère correction des défauts cristallins accompagnée d'une faible contraction de la couche cristalline. Les conclusions sont identiques pour le substrat de WSi. Ces résultats montrent donc que l'intégration des super-réseaux est réalisable à 300 °C. Ils diffèrent cependant de ceux montrés par Momand et al.^[156] qui voient une évolution bien plus importante des pics de Bragg d'un super-réseau [Sb₂Te₃ (3 nm)/(GeTe) (1 nm)]₁₅ déposé par MBE après un recuit à 300 °C pendant 30 min. Il est possible que cet écart de comportement soit lié à une épaisseur différente de la couche de GeTe déposée ou à une qualité cristalline différente entre les super-réseaux.

6.2 Caractérisations électriques des dispositifs iPCM à base de super-réseaux

Dans cette partie, les performances électriques des dispositifs intégrant les super-réseaux GeTe/Sb_xTe_y déposés avec ou sans co-pulvérisation des cibles Sb₂Te₃ et Te sont étudiées et comparées. Bien que jusqu'à présent aucun argument de cette thèse ne permette de prouver qu'un effet d'interface est responsable d'une transition résistive, le terme iPCM (pour *interfacial Phase Change Memory*) est choisi pour nommer ces dispositifs, de la même façon que dans la littérature. Une attention particulière va être portée dans la suite sur les courants de programmation des iPCM, étant annoncés dans la littérature plus faibles que pour une mémoire à changement de phase conventionnelle^[88].

6.2.1 Présentation des dispositifs de tests électriques

Les tests électriques ont été réalisés sur des dispositifs de type « Wall » selon l'intégration MAD200 du CEA-Leti sur substrats de 200 mm de diamètre. La température maximale lors des différentes étapes de fabrication ne dépasse pas 300 °C. Il a été montré précédemment que cette température ne dénature pas les super-réseaux. La *Figure 6.5* présente un schéma des dispositifs étudiés. Ils comportent une électrode en TiN qui forme une ligne de 20 nm de largeur sous le super-réseau, il s'agit dans une PCM de l'élément chauffant, appelé communément « heater », qui induit par effet Joule les changements d'états du matériau à changement de phase. Une autre électrode en TiN assure le contact électrique supérieur. Une gravure du matériau chalcogénure et de l'électrode supérieure a été réalisée afin que le contact avec l'électrode inférieure ait une longueur de 50 nm. Le nombre de périodes de chaque super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m]_x$ a été optimisé afin d'obtenir une épaisseur totale de la couche d'environ 40 nm. Ainsi, pour les différentes épaisseurs de Sb_xTe_y on obtient pour $m = 1 : X = 20$, pour $m = 2 : X = 12$, pour $m = 4 : X = 8$ et pour $m = 8 : X = 4$.

Ainsi, sept iPCM intégrant des super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_x\text{Te}_y)_m]_n$ avec différentes épaisseurs de Sb_xTe_y sont étudiés, trois sont déposés sans la co-pulvérisation avec $m = 2, 4$ et 8 et quatre sont déposés avec la co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te avec $m = 1, 2, 4$ et 8 . A noter qu'une couche d'accroche de 5 nm de Sb_8Te_9 (dépôt sans co-pulvérisation) ou de Sb_2Te_3 (dépôt avec co-pulvérisation) est initialement déposée pour favoriser l'épitaxie, de la même façon que dans les chapitres précédents. Des dispositifs PCM de référence intégrant un GeTe déposé amorphe puis recuit à 200 °C au court de l'intégration sont pris pour comparaison. Ce recuit permet au film de GeTe d'être polycristallin lors des premiers tests électriques. Il est en effet préférable dans une PCM d'avoir le matériau à changement de phase initialement cristallin plutôt qu'amorphe afin de permettre une mesure significative des variations de résistance.

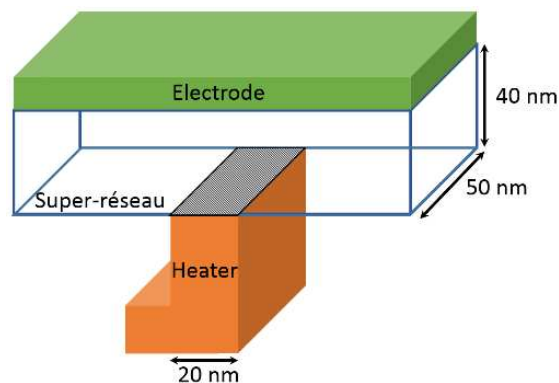


Figure 6.5 : Schéma des dispositifs de structure « Wall » avec un élément chauffant nommé « heater » situé sous le matériau à changement de phase. Les dimensions renseignées correspondent à celles des dispositifs qui ont été testés.

6.2.2 Premier type de transition résistive

Les dispositifs ont été premièrement testés avec des impulsions de faible intensité (ne dépassant pas 1,3 V afin de rester dans un régime de très faible consommation électrique) avec des durées relativement longues (de l'ordre de la microseconde). Un phénomène de modification de l'état de résistance de la cellule à de faibles courants a pu être obtenu. Il a surtout été détecté pour les iPCM déposées avec le dépôt des couches de Sb_2Te_3 par la co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te . On propose de décrire ce phénomène dans le cas du super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_8$ stœchiométrique.

A partir d'un état initial relativement résistif de 2 M Ω , une impulsion longue de 10 μs à 1,25 V provoque une transition de la cellule vers un état de plus faible résistance avec une valeur finale d'environ 100

k Ω , comme montré sur la *Figure 6.6.a*. Un courant dynamique faible d'environ 50 μA a ainsi été appliqué. Une transition inverse vers un état de plus haute résistance peut être atteinte par l'application de plusieurs impulsions (toujours d'une durée de 10 μs) avec une tension plus faible, typiquement 1,1 V et un courant toujours aussi faible d'environ 50 μA . La *Figure 6.6.b* montre cette transition avec un état final d'une résistance de 3,2 M Ω . Ce phénomène a pu être reproduit plusieurs fois (les essais se sont arrêtés au nombre de quatre), mais demande une intervention manuelle. En effet, le retour vers l'état de haute résistance est aléatoire et peut demander l'application d'une ou plusieurs impulsions. Il n'a donc pas été possible d'automatiser cet effet. L'utilisation d'une tension plus élevée (nécessairement inférieure à 1,20V) ne permet pas d'obtenir un retour vers l'état de haute résistance plus efficace.

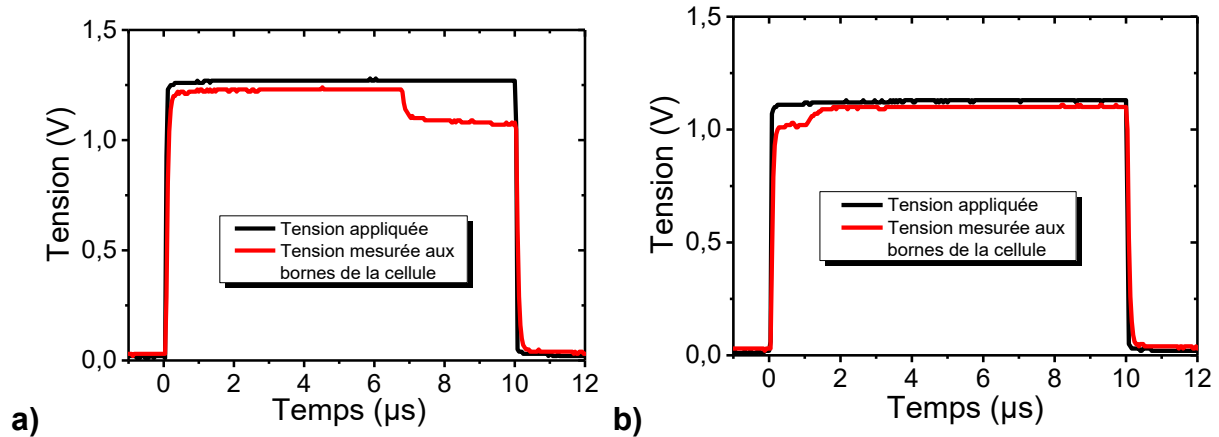


Figure 6.6 : Evolution dans le temps de la tension mesurée aux bornes du dispositif mémoire pour des impulsions d'une durée 10 μs de (a) 1,25 V induisant une transition vers l'état de basse résistance et (b) 1,1 V induisant une transition vers un état de plus haute résistance. Les variations de la tension mesurée montrent un changement de la résistance du dispositif.

Le mécanisme responsable de cette transition est compliqué à entrevoir, il pourrait s'agir de la création de filaments conducteurs liée à la diffusion d'atomes sous champ électrique qui percolent avec l'impulsion à 1,25 V selon un mécanisme similaire à une OxRAM ou une CBRAM (voir le chapitre 1 pour une description de ces mémoires). Cependant, l'application de l'impulsion à 1,1 V avec la même polarisation pose la question du phénomène responsable de sa dissolution. Des transitions atomiques, comme celles décrites dans le chapitre 1 avec la mobilité de plans de Ge ou de Sb pourraient être à l'origine de cette transition, mais tout reste encore à démontrer. Le point important à retenir est qu'il est possible de faire une transition résistive d'une iPCM avec des courants records de 50 μA . Cette valeur est du même ordre de grandeur que les 55 μA montrés par Takaura *et al.*^[102] et dont les courbes sont représentées sur les *Figure 6.7.a* et *Figure 6.7.b*. On peut y voir un changement de l'état de basse vers l'état de haute résistance et inversement pour le même courant injecté. Cependant, la *Figure 6.7.c* présente une courbe I-V avec une transition de l'état de haute vers l'état de basse résistance qui atteint un courant de 1 mA alors qu'il s'agit, selon les auteurs, d'un dispositif identique. Cet écart d'un facteur 20 en courant signifie qu'il existe deux régimes de transition résistive et que les courbes de la *Figure 6.7.a* et *Figure 6.7.b* sont décorrélées de la *Figure 6.7.c*. Les essais réalisés dans cette thèse ont montré qu'il n'est pas possible de réaliser une mémoire à partir du phénomène utilisant un courant de commutation de 55 μA . Le déclenchement est trop aléatoire et demande des temps de transitions très élevés. Une compréhension du mécanisme mis en jeu permettrait peut-être de maîtriser et d'optimiser le phénomène.

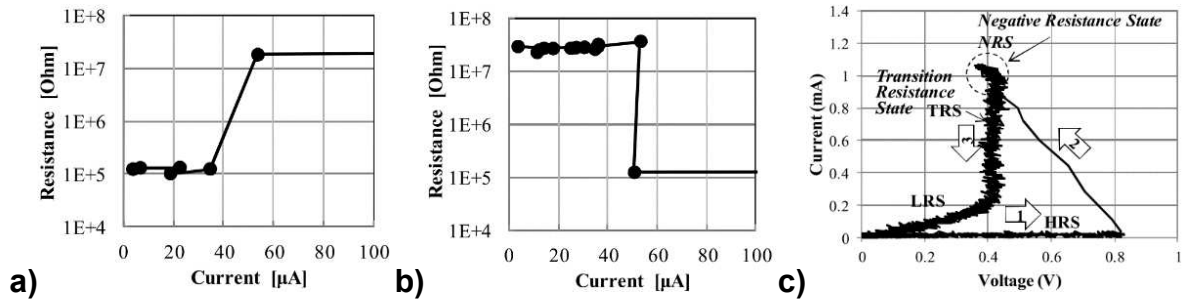


Figure 6.7 : Courbes R-I d'un dispositif intégrant un super-réseau [(Ge_xTe_{1-x}/Sb₂Te₃)(x << 0,5)] lors de la transition (a) RESET et (b) SET. (c) Courbe I-V pour le même dispositif. La différence de courant entre (a), (b) et (c) de 55 μA à presque 1 mA laisse à penser que deux mécanismes de transition de résistance existent dans une iPCM. Courbes reproduites à partir de^[102].

Cette première transition va être laissée de côté dans la suite des résultats pour se focaliser sur le comportement de transition résistive plus proche d'une PCM. Certes, les courants de commutation vont être plus élevés que 50 μA, mais les performances de ces iPCM vont se révéler être néanmoins meilleures qu'une référence PCM intégrant le matériau GeTe.

6.2.3 Second type de transition électrique

Afin d'obtenir les caractéristiques électriques des iPCM, une succession d'impulsions électriques de tension variable est appliquée sur ces dispositifs. La durée de chaque impulsion est fixée à 300 ns et comporte une rampe rapide de 5 ns en montée et en descente. Pour chaque impulsion, le courant traversant le dispositif, ainsi que la tension aux bornes du dispositif sont mesurés. De plus, après chaque impulsion électrique, la résistance du dispositif est mesurée avec l'aide d'une impulsion de faible amplitude (0,05 V). Les caractéristiques R-V et R-I sont obtenues en imposant premièrement une série d'impulsions électriques avec des tensions de plus en plus élevées, le terme « montée » sera employé dans les figures pour définir cette phase. Dans un second temps, une série d'impulsions électriques avec des tensions décroissantes est appliquée, le terme de « descente » sera ici employé. L'emploi de ces deux séries d'impulsions en montée et descente de tension permet de montrer la présence d'hystérésis. Si celle-ci est présente, cela signifie que le matériau et/ou le dispositif ont évolué au cours de la première série d'impulsions.

La Figure 6.8 présente l'évolution de la résistance de dispositifs en fonction de la tension des impulsions pour une iPCM intégrant le super-réseau [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₄]₈ lors du premier cycle de fonctionnement. Une première remarque à formuler porte sur la résistance très élevée des trois dispositifs à l'état initial, le matériau est en effet initialement dans son état cristallin qui devrait être conducteur. Dans une PCM, le dispositif en sortie de fabrication est dans un état de basse résistance. Cette haute résistance initiale des iPCM pourrait provenir des nombreux gaps de van der Waals que les électrons doivent franchir, en particulier le gap entre le matériau d'électrode passivé par le Te et le Sb₂Te₃ qui est plus important. Une valeur de 3,5 Å entre les deux plans de Te avait en effet été mesurée dans le chapitre 3, pour comparaison, un gap de vdW pour un Sb₂Te₃ massif fait 2,81 Å^[112]. Une hypothèse sur la variation de cette résistance initiale entre les dispositifs pourrait être la présence de joints de grain entre les fibres cristallines qui apporte un défaut dans l'interface et facilite le passage des électrons. Un dispositif avec une résistance très élevée aurait donc un seul grain cristallin épitaxié entre ces deux électrodes. Lors de la montée en tension sur les courbes de la Figure 6.8, il se produit un phénomène de claquage dont la tension varie en fonction de la résistance initiale. Plus celle-ci est élevée, plus la tension de claquage le sera aussi. La disparition du gap de van der Waals mentionné précédemment lors de la formation d'une phase de TiTe à l'interface pourrait expliquer ce claquage. Il est cependant possible que ce claquage ait un impact sur le dispositif en le fragilisant. Une fois l'étape

de claquage franchie, le comportement des trois dispositifs est équivalent avec tout de même une différence dans la tension de RESET. Une tension importante provoque l'augmentation graduelle de la résistance. Inversement, avec des tensions plus faibles, il se produit une transition vers l'état de basse résistance. Le premier cycle d'impulsions montre donc une caractéristique de montée et de descente en tension avec une forme complètement différente. Une étape initiale dite de « *forming* » avec l'application d'une tension supérieure à 1,7 V semble donc nécessaire pour préparer le dispositif mémoire avant son fonctionnement. Les cycles répétés des cellules mémoire semblent tendre vers la caractéristique du dispositif 2 avec une tension RESET de 1,9 V constante en montée et descente de tension. Il est nécessaire de faire des tests supplémentaires sur de nombreux dispositifs dans le but d'avoir une statistique suffisante pour clarifier le fonctionnement de cette iPCM.

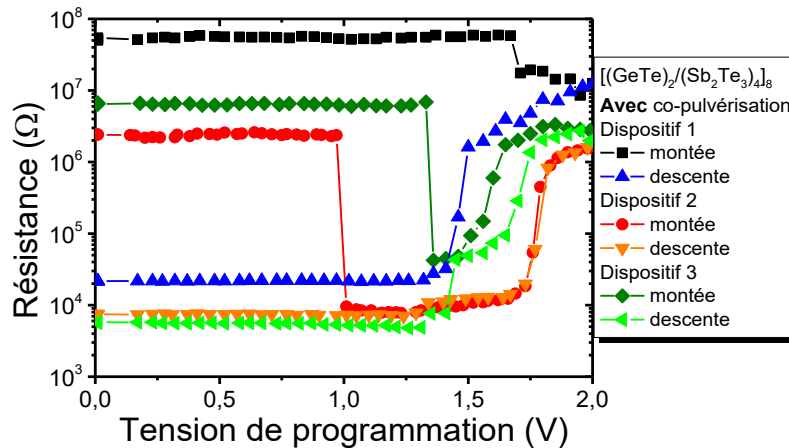


Figure 6.8 : Caractéristiques R-V de trois dispositifs iPCM intégrant le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_4]_8$ déposé avec co-pulvérisation lors de leur premier cycle de test.

Un des intérêts des iPCM est la diminution du courant nécessaire à la programmation de la cellule mémoire, notamment pendant l'étape de RESET. La Figure 6.9 montre l'évolution de la résistance de dispositifs iPCM après « *forming* » en fonction du courant électrique de l'impulsion de programmation ayant circulé dans ceux-ci. Les deux familles de super-réseaux déposées sans (Figure 6.9.a) et avec la co-pulvérisation (Figure 6.9.b) sont comparées à une référence de GeTe déposée amorphe et cristallisée lors de l'intégration pendant une étape de recuit. Une première étape de « *forming* » a été réalisée sur certaines des iPCM afin de s'affranchir du phénomène de claquage décrit dans la Figure 6.8. Le dispositif intégrant le GeTe n'a pas eu de programmation au préalable. Une tendance sur les courants de programmation est clairement identifiable sur la Figure 6.9.a pour les iPCM déposées sans ajout de Te. Une diminution de l'épaisseur du Sb_8Te_9 permet une réduction notable du courant de RESET. Par opposition, il n'y a pas de tendance bien définie sur la Figure 6.9.b pour les iPCM déposées avec la co-pulvérisation. Les iPCM avec $m = 1$ et $m = 4$ ont quasiment le même courant de RESET, tandis que ceux avec $m = 2$ et $m = 8$ ont des courants de RESET plus faibles et presque identiques. A noter pour cette iPCM stœchiométrique avec $m = 8$ que sa résistance après la descente en tension est de deux ordres de grandeur plus grande qu'avant la montée en tension. Il semble difficile pour ce dispositif de revenir dans l'état SET de basse résistance. Une explication pourrait provenir des contraintes importantes dans le plan parallèle au substrat exercées par les couches de Sb_2Te_3 sur les couches de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ (voir dans le chapitre 4 l'évolution du paramètre de maille a en fonction de l'épaisseur du Sb_xTe_y dans les super-réseaux). Cependant, le phénomène devrait aussi être visible sur l'iPCM déposé sans co-pulvérisation avec $m = 8$ qui a montré un paramètre de maille a encore plus élevé (voir le chapitre 4), ce qui ne semble pas être le cas.

Chapitre 6. Caractérisation électrique de super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ intégrés dans des dispositifs

Ces tendances entre les différentes iPCM ne sont pas les mêmes que celles déterminées par Zhou et al.^[103]. Les auteurs avaient avancé que l'augmentation de l'épaisseur de la couche de Sb₂Te₃ (jusqu'à 4 nm) permet une réduction du courant de RESET. Ceci correspond à une évolution contraire pour nos iPCM déposées sans la co-pulvérisation, les iPCM avec la co-pulvérisation n'étant pas comparables pour cause d'absence de tendance concrète.

D'un point de vue global, toutes les iPCM testées présentent un courant de RESET inférieur à la référence GeTe. Les records de consommation sont atteints pour les super-réseaux sans co-pulvérisation avec $m = 2$ et pour les dépôts avec co-pulvérisation pour $m = 2$ et $m = 8$ (avec une limitation lors de l'étape de SET). A noter que la résistance initiale de la couche de GeTe est systématiquement inférieure à celle des iPCM. Cette comparaison avec une référence de GeTe déposée amorphe n'est pas idéale, il serait à l'avenir intéressant de considérer différents alliages de Ge_xSb_yTe_z avec des compositions proches de celles des différents super-réseaux afin de pouvoir s'assurer que la diminution des courants de programmation n'a pas pour origine le changement de composition. Mais, il a été montré dans la littérature que le matériau GeTe possède des tensions de SET et RESET plus faibles que le Ge₂Sb₂Te₅^[261]. D'autres articles déterminent des courants de RESET légèrement meilleurs de 5% pour le GeTe^[262,263]. Fantini *et al.*^[48] trouvent une densité de courant de RESET de 0,40 $\mu\text{A}/\text{nm}^2$ pour le GST et de 0,37 $\mu\text{A}/\text{nm}^2$ pour le GeTe. A l'inverse, des auteurs établissent des courants 5%^[51] voir même 14%^[264] supérieurs pour le GeTe en comparaison d'un GST. En tout état de cause, ces articles montrent des courants de programmation du GeTe et du Ge₂Sb₂Te₅ très similaires.

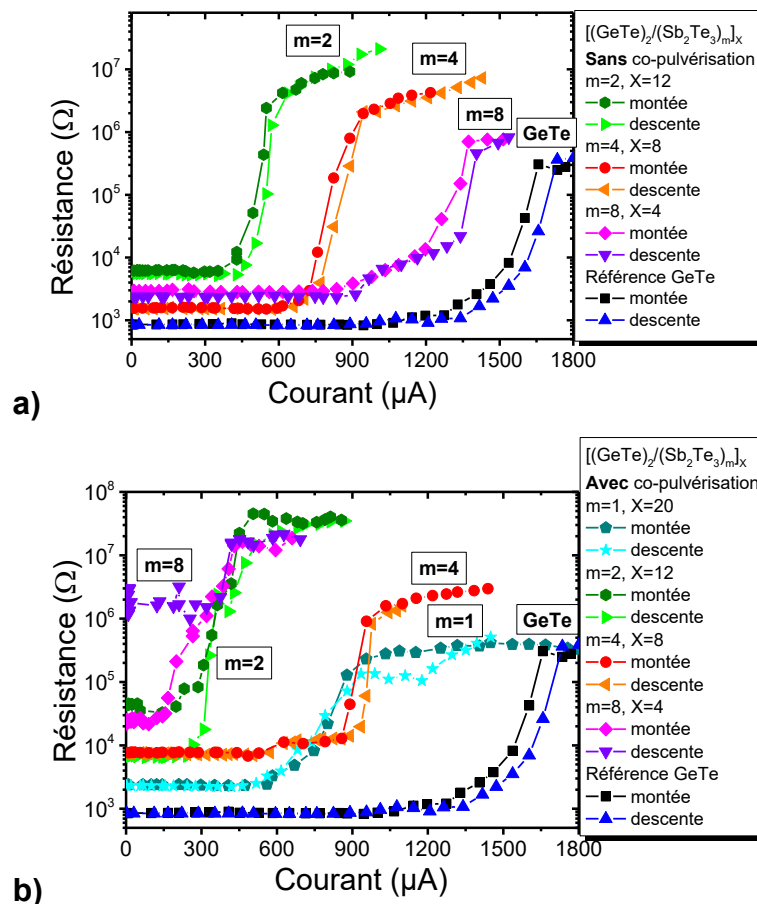


Figure 6.9 : Caractérisations R-I d'iPCM intégrant des super-réseaux déposés **(a)** sans la co-pulvérisation et **(b)** avec la co-pulvérisation des cibles de Sb₂Te₃ et de Te. Certaines iPCM ont reçu une programmation préalable afin de s'affranchir du phénomène de claquage. Les caractéristiques des iPCM sont comparées à une référence de GeTe déposée amorphe et cristallisée lors de l'intégration pendant une étape de recuit.

6.2 Caractérisations électriques des dispositifs iPCM à base de super-réseaux

Les courbes R-I des iPCM ont une forme qui ressemble à celles d'une PCM standard, on pourrait donc se demander s'il n'y a pas formation d'une phase amorphe lors de l'étape de RESET. Ce serait ce changement de phase qui provoquerait l'augmentation de résistance. Cependant, l'iPCM intégrant le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_1]_{20}$ (déposé avec co-pulvérisation), dont il a été prouvé que sa composition est identique à un $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, montre sur la *Figure 6.9.b* des courants de RESET deux fois plus faibles que le GeTe. Jusqu'à présent, aucun article ne mentionne un tel écart de performance entre le GeTe et le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. La question du mécanisme de transition et de l'explication de cette diminution de courant dans les iPCM reste donc entière. Une hypothèse pourrait être que les super-réseaux possèdent un meilleur confinement thermique que le matériau massif et qui pourrait de plus être anisotrope.

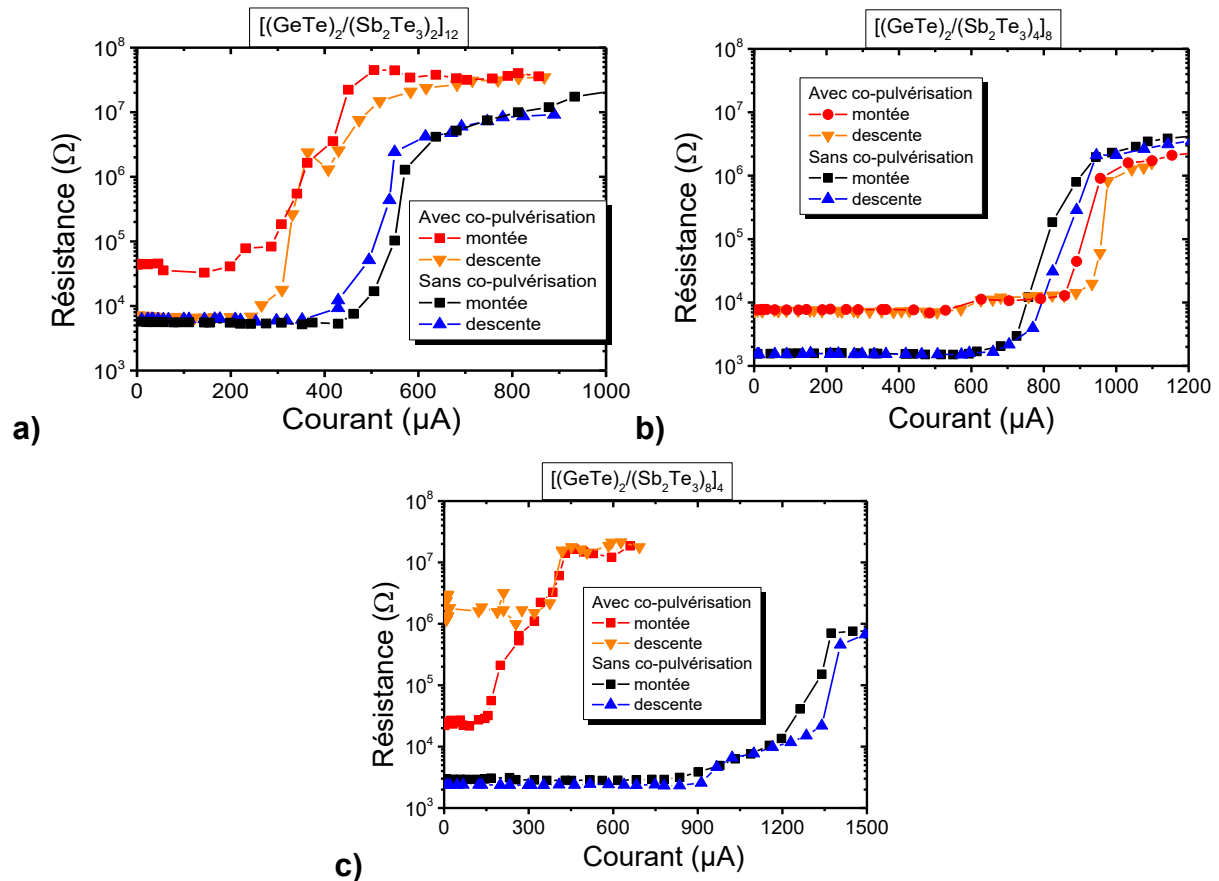


Figure 6.10 : Comparaisons des courbes R-I pour les dispositifs iPCM intégrant les super-réseaux $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m]_x$ déposés sans et avec co-pulvérisation pour (a) $m = 2$, (b) $m = 4$ et (c) $m = 8$. Certaines iPCM ont reçu une programmation au préalable afin de s'affranchir du phénomène de claquage.

Une comparaison entre les courbes R-I des iPCM déposées sans et avec co-pulvérisation est montrée sur la *Figure 6.10* pour une épaisseur de Sb_xTe_y donnée. Elle permet de déterminer quel a été l'impact du dépôt par co-pulvérisation des cibles de Sb_2Te_3 et de Te sur les performances électriques des iPCM. Il a été montré que l'ajout de la cible de Te a un impact sur la composition et l'ordre atomique local du matériau, ainsi que sur l'orientation des cristaux. L'effet sur les courants de RESET est cependant plus mitigé. Pour les super-réseaux avec $m = 2$, les performances semblent meilleures pour la co-pulvérisation avec une diminution du courant de RESET de 100 μA (17 %), même si la transition résistive est plus abrupte pour l'iPCM sans co-pulvérisation. Dans le cas avec $m = 4$, les performances sont quasiment équivalentes, voir même dégradées pour l'iPCM avec ajout de la cible de Te qui présente un contraste de résistance plus faible. L'effet de l'ajout de la cible de Te est en revanche spectaculaire pour l'iPCM avec $m = 8$ qui présente une diminution du courant de RESET de 900 μA

(65 %). Il ne semble donc pas se dégager de réelle tendance sur les courants de RESET avec la co-pulvérisation. Néanmoins, les courants de RESET les plus faibles sont obtenus pour les iPCM (avec $m = 2$ et $m = 8$) déposées avec la co-pulvérisation. L'absence de tendance claire entre les différents super-réseaux est sûrement liée à la variabilité intrinsèque du procédé d'intégration comme cela est généralement le cas pour une PCM.

Au vu de ces résultats préliminaires, l'iPCM intégrant le matériau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_{12}$ déposé par co-pulvérisation semble être la plus performante avec de faibles courants de programmation. Un test d'endurance de cette iPCM va ainsi être mené dans la partie suivante.

6.2.4 Endurance

Un aspect important dans l'étude d'un dispositif mémoire est l'évaluation de son endurance. Celle-ci est définie comme le nombre de cycles d'écriture et d'effacement que la cellule peut supporter tout en conservant une fenêtre de programmation (rapport entre les résistances des états RESET et SET) répondant à des spécifications souhaitées. La séquence de programmation qui a été utilisée pour réaliser un test de cyclabilité sur le dispositif iPCM intégrant le super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_{12}$ stoechiométrique déposé par co-pulvérisation est présentée à la *Figure 6.11*. Cette séquence est constituée d'une impulsion de RESET avec un signal carré de 300 ns à 2 V et d'une impulsion de SET qui possède deux rampes de 500 ns avec une tension maximale de 1,8 V. Des impulsions faibles (0,05 V) assurent la lecture de l'état de résistance du dispositif. Il faut préciser qu'il s'agit d'une séquence standard de programmation pour une mémoire à changement de phase et que celle-ci n'a pas été optimisée pour cette iPCM.

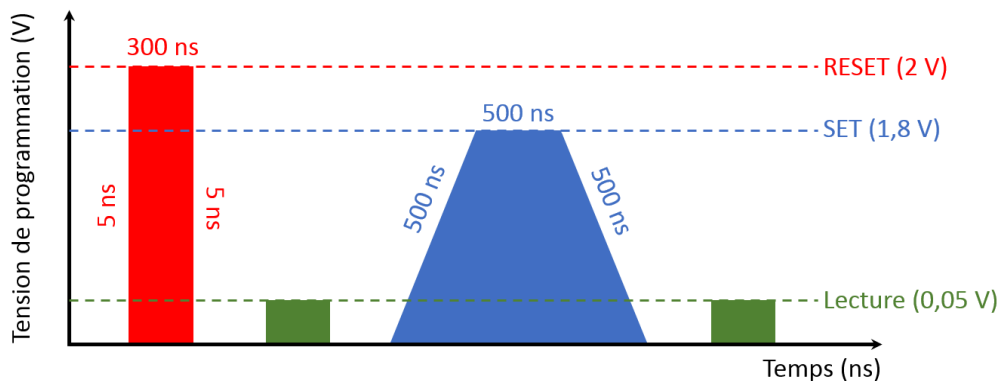


Figure 6.11 : Séquence de programmation et de lecture pour la réalisation de tests de cyclabilité des iPCM.

Un test d'endurance de 10^6 cycles est ainsi appliqué sur le dispositif et est présenté sur la *Figure 6.12.a*. Bien qu'une légère décroissance de la résistance des deux états soit présente, le contraste de résistance entre les deux états est conservé sur la totalité du test avec un écart supérieur à trois ordres de grandeur. Ce résultat montre une bonne endurance du matériau. Fort de ce constat, un second test de 10^7 cycles, montré sur la *Figure 6.12.b*, est mené sur le même dispositif. La courbe indique que ce dispositif iPCM testé a la capacité de tenir 10^7 cycles avec une perte mineure de ses performances. A noter qu'avec ce type de dispositif, la référence GeTe aurait difficilement pu maintenir une endurance de 10^7 cycles.

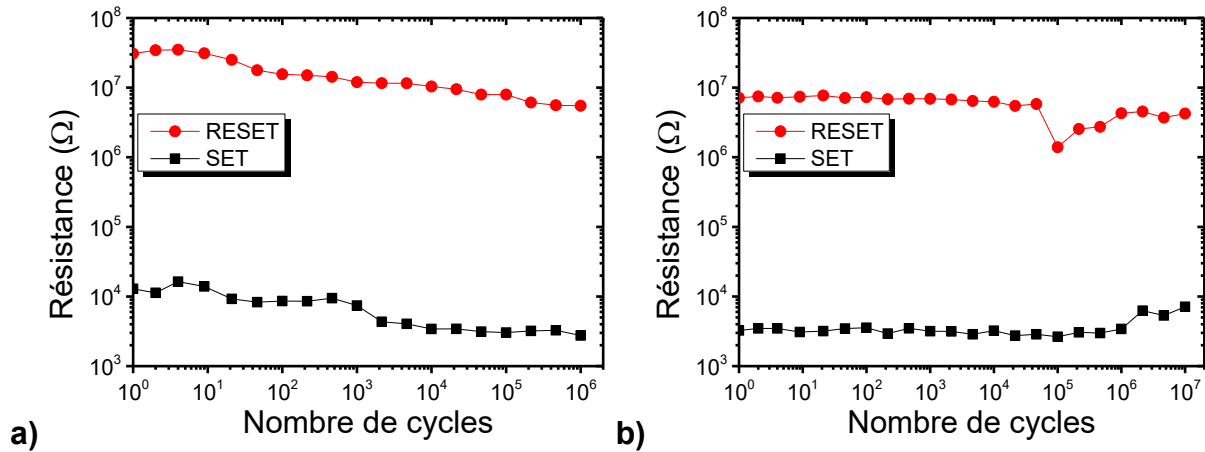


Figure 6.12 : Courbes d'endurance d'un dispositif iPCM comportant un super-réseau $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_{12}$ déposé par co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te. **(a)** Un premier test de 10^6 cycles est réalisé sur le dispositif, **(b)** un second test de 10^7 cycles est mené sur le même dispositif. Une caractéristique R-I (voir la Figure 6.13) est mesurée entre ces deux tests.

Une comparaison des caractéristiques R-I réalisées pour le dispositif iPCM $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_{12}$ à différents moments de sa vie est montrée sur la Figure 6.13. Les mesures ont été réalisées lors du premier cycle, entre les deux tests d'endurance (après 10^6 cycles) montrés précédemment et après le test de 10^7 cycles. Hormis lors du premier cycle de test qui montre une variation des propriétés du dispositif mémoire entre la montée et la descente en tension des impulsions, les courbes après 10^6 et 10^7 cycles sont identiques et ne présentent pas d'hystérésis. Le dispositif est devenu bien stable. On peut voir qu'il y a, selon le nombre de cycles, une dérive des courants de programmation vers des valeurs supérieures. Lors du premier cycle, 500 μA sont suffisants pour faire transiter le dispositif dans son état de haute résistance. Après 10^7 cycles, il est maintenant nécessaire d'imposer 800 μA pour réaliser l'étape de RESET. Néanmoins, cette valeur de 800 μA reste plus de deux fois inférieure à celle de la référence de GeTe lors de son premier cycle (1800 μA). Cette modification des courbes R-I avec le nombre de cycles peut être due à un élargissement progressif de la zone concernée par le changement d'état, à la diffusion des atomes de l'électrode dans le super-réseau ou même à la diffusion des éléments Sb, Te et Ge en direction des électrodes^[265].

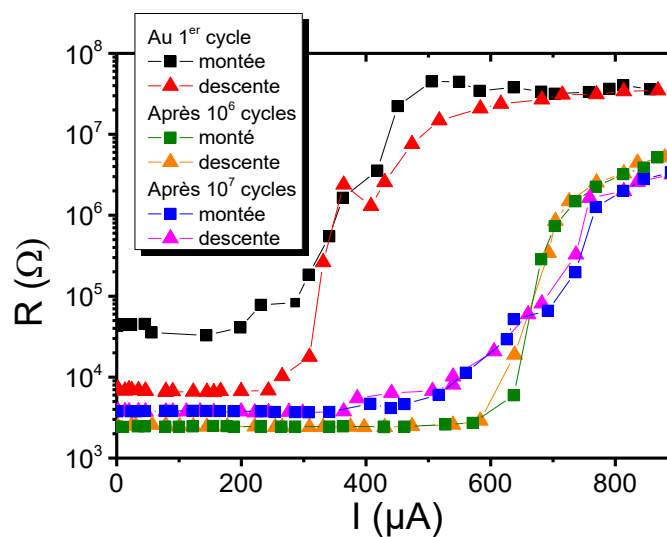


Figure 6.13 : Comparaison des courbes R-I d'un même dispositif iPCM $[(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_2]_{12}$ déposé par co-pulvérisation lors de son premier cycle de fonctionnement et après 10^6 cycles puis 10^7 cycles. Les termes « montée » et « descente » font respectivement référence à l'augmentation progressive du courant injecté par les impulsions puis à leur diminution. Des impulsions carrées de 300 ns ont été utilisées.

Conclusion

Les super-réseaux ont prouvé leur capacité à être intégrés dans une filière 200 mm du CEA-Leti sans être dégradés. Les dispositifs mémoires iPCM possédant une électrode inférieure de 20*50 nm² ont montré des performances très prometteuses en terme de courant de programmation et d'endurance. Un courant de RESET jusqu'à quatre fois inférieur à une référence GeTe (déposé amorphe et ayant eu la même intégration) a pu être démontré. Un premier test sur un dispositif iPCM présente une endurance dépassant les 10⁷ cycles. A ce stade, il est difficile de conclure sur les tendances observées des caractéristiques électriques en fonction des conditions de dépôt, c'est-à-dire de l'utilisation ou non de la co-pulvérisation des cibles de Sb₂Te₃ et de Te ou de l'épaisseur des couches de Sb_xTe_y. Il est nécessaire pour compléter cette étude de tester un plus grand nombre de dispositifs afin d'obtenir une meilleure statique et de confirmer les performances. Un grand nombre de dispositifs possèdent une résistance initiale très élevée qui disparaît lorsqu'une tension suffisante est appliquée. Il semble que ces dispositifs iPCM demandent une première étape de programmation afin que le courant électrique puisse circuler dans la cellule. L'origine de ce phénomène pourrait être les nombreux gaps de van der Waals qui sont présents dans les super-réseaux, en particulier entre l'électrode et la sous-couche de croissance de Sb₂Te₃ qui provoquerait un problème de résistance de contact. Il sera important dans de futurs travaux de confirmer cette hypothèse et de tenter de s'affranchir de cette interface tout en conservant une belle épitaxie.

Ces résultats préliminaires sur les iPCM montrant de bonnes performances peuvent être complétés avec d'autres tests électriques afin d'en déduire des caractéristiques supplémentaires. Il est en effet envisageable d'utiliser des impulsions plus courtes pour déterminer la vitesse de la mémoire, d'effectuer des mesures de *drift* en déterminant l'évolution de la résistance des états RESET et SET avec le temps et d'évaluer la stabilité de ces états en température pour en déduire la rétention de la mémoire. Des essais de stockage multi-bits pourraient aussi être envisageables en fonction de la stabilité de différents états de résistance intermédiaires entre les états SET et RESET.

Les résultats électriques de cette thèse confirment bien la baisse de courant montrée dans la littérature^[88,98-101]. On peut ainsi se poser la question sur l'origine du mécanisme responsable de la transition résistive qui permet d'expliquer les courants de programmation plus faibles pour les iPCM que pour les PCM. Des transitions de plans atomiques comme celles décrites dans le premier chapitre semblent peu probables du fait de la présence de courants encore relativement élevés. La formation d'une phase amorphe lors de l'étape de RESET n'est donc pas à exclure. La baisse de courant pourrait ainsi être la cause d'une amorphisation localisée (avec par exemple uniquement amorphisation des blocs de GST), d'une efficacité thermique améliorée avec des conductivités thermiques favorables à un étalement de la zone amorphe sur l'électrode ou plus simplement d'un changement de compositions. Cependant, nos données expérimentales ne sont pas suffisantes pour permettre de déterminer s'il s'agit d'une transition cristal-cristal ou de la formation d'une phase amorphe. Des manipulations supplémentaires sont indispensables. Par exemple, des mesures de diffraction réalisable au synchrotron avec l'aide de nano-faisceaux focalisés au niveau du point mémoire pourraient déterminer l'état cristallin entre chaque état de résistance du matériau. Ou bien, une caractérisation des points mémoires après fonctionnement par la technique de microscopie électronique en transmission, en imagerie ou en diffraction des électrons, pourrait apporter de nombreuses réponses.

Conclusion

Face à la demande de mémoires de plus en plus performantes dans les systèmes informatiques, de nouvelles technologies se sont développées avec parmi elles les mémoires à changement de phase (ou PCM pour *Phase Change Memory*). Bien que les performances et la maturité industrielle des PCM aient permis à ces dernières une récente commercialisation, elles souffrent encore de plusieurs limitations comme une consommation électrique importante. Au début de ce travail de thèse, différents groupes de recherche avaient montré que l'intégration de super-réseaux $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ dans des mémoires dites iPCM (pour *interfacial Phase Change Memory*) permet une diminution significative des courants de programmation^[88,98-101]. Mais les hypothèses de l'époque sur la structure du matériau et le mécanisme de transition résistive dans les iPCM n'étaient pas démontrées expérimentalement. De plus, de nouvelles études effectuées en parallèle de cette thèse ont remis en cause les premiers modèles de structure des super-réseaux après dépôt qui avaient été proposés dans la littérature. Une détermination expérimentale de la structure devenait ainsi indispensable afin de comprendre la physique de ce système. Le dépôt de super-réseaux $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ ($m = 1, 2, 4$ et 8) dont la composition est en parfait accord avec les premiers modèles de structures fut alors développé dans ce travail de thèse. Les super-réseaux furent réalisés par pulvérisation cathodique magnétron dans un équipement de dépôt industriel, étudiés en détail afin de déterminer leur structure, puis intégrés dans des dispositifs mémoire dans le but de confirmer les baisses de courant de programmation revendiquées dans les iPCM.

L'étude du dépôt de couches minces nanométriques des matériaux Sb_2Te_3 et de GeTe a été premièrement menée afin de réaliser les super-réseaux. Le recours à un procédé de co-pulvérisation de cibles de Sb_2Te_3 et de Te avec une température du substrat de 250 °C a été nécessaire pour obtenir l'épitaxie du matériau Sb_2Te_3 présentant les bonnes stœchiométrie et structure cristalline. L'épitaxie van der Waals du Sb_2Te_3 a été rendue possible par la présence d'une sous-couche de croissance riche en Te . Cette dernière permet l'épitaxie aussi bien sur un substrat de Si que sur des électrodes de TiN et WSi . La pulvérisation d'une cible unitaire de GeTe à 250 °C a montré quant à elle la possibilité de réaliser la couche ultramince de $(\text{GeTe})_2$.

Le dépôt de super-réseaux $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ (avec $m = 1, 2, 4$ et 8) a été réalisé dans un second temps par pulvérisation alternée de couches de GeTe et de Sb_2Te_3 . Le procédé de dépôt a été optimisé par l'emploi de la co-pulvérisation qui a permis d'obtenir des super-réseaux stœchiométriques avec la périodicité souhaitée et avec une orientation des plans cristallins $(0\ 0\ l)$ parallèle à la surface du substrat. Il a été montré que l'épaisseur de la couche de Sb_2Te_3 a un impact sur le paramètre de maille a , ce qui induit des contraintes dans le plan des super-réseaux. Aussi, la preuve a été fournie qu'une structure identique à celle des super-réseaux n'est pas atteignable par le recuit *in situ* d'une multicouche $\text{GeTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ déposée amorphe.

La microscopie électronique en transmission, couplée à de la simulation d'images issues de différentes structures théoriques, a permis de déterminer l'ordre atomique local des super-réseaux $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ optimisés. Des blocs de van der Waals (vdW) constitués par des blocs de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ rhomboédriques et des « *quintuple layers* » de Sb_2Te_3 composent les super-réseaux. Les plans Ge/Sb situés le plus au centre des blocs de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ sont plus riches en Ge tandis que les plans de Ge/Sb près des gaps de vdW sont riches en Sb . Le phénomène d'inter-diffusion entre les couches de GeTe et de Sb_2Te_3 , débattu dans la littérature, est donc bien présent dans les super-réseaux optimisés déposés par pulvérisation cathodique. De plus, les blocs de $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ possèdent une dissymétrie de taux

d'occupation des plans de Ge/Sb et certains d'entre eux ne correspondent à aucun alliage stable appartenant à la ligne pseudo binaire GeTe-Sb₂Te₃. Ceci suggère que les super-réseaux après dépôt ne sont pas complètement à l'équilibre thermodynamique. La description complète de l'empilement [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₂]₈ sur toute son épaisseur par la microscopie électronique en transmission a de plus permis la création d'un modèle de structure à longue distance de ces super-réseaux. La simulation des courbes de diffraction a pu être réalisée par cette modélisation consistant en un empilement aléatoire de blocs de vdW.

Enfin, les premières intégrations des super-réseaux (GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m (avec $m = 1, 2, 4$ et 8) dans des dispositifs de tests électriques ont été réalisées au sein de la filière 200 mm du CEA-Leti. Un courant de RESET jusqu'à quatre fois inférieur à une référence GeTe (déposé amorphe et ayant eu la même intégration) a pu être démontré avec une endurance dépassant les 10⁷ cycles. Ces résultats confirment bien que les courants de programmation pour les iPCM sont plus faibles que ceux des PCM. Des mesures électriques plus poussées permettront dans le futur de déterminer l'intégralité des performances de ces mémoires.

Les résultats de cette thèse ont ainsi permis de faire la jonction entre les performances électriques d'un dispositif mémoire intégrant un super-réseau (GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m et la structure, à la fois l'ordre local et à longue distance, du matériau après dépôt.

Dans le prolongement des développements de ce manuscrit, la question du mécanisme de transition résistive dans les super-réseaux (GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m demeure inévitable. Cette thèse n'a pas eu pour vocation de répondre directement à cette problématique, mais d'apporter une description complète du système, ce qui est une étape indispensable dans la découverte *in fine* de la réponse. Les premières études sur le fonctionnement des iPCM avaient écarté l'amorphisation d'une zone localisée dans les super-réseaux au profit d'une transition cristal-cristal^[88]. Les auteurs l'avaient justifié par le fait qu'avec les valeurs de conductivité thermique des super-réseaux^[88,110] l'élévation de température lors de l'impulsion de RESET n'est pas suffisante pour provoquer leur fusion localisée. Une image HAADF-STEM d'un dispositif dans l'état RESET de haute résistance a de plus montré que le matériau est encore dans un état cristallin^[88]. De nombreux modèles ont ensuite été proposés pour tenter d'expliquer et de décrire cette transition cristal-cristal^[97,108,131,135,139]. Néanmoins, sept ans après la parution du premier article sur les iPCM, les valeurs de conductivités thermiques initialement déterminées ont été revues^[111], remettant ainsi en cause les modèles thermiques tendant à démontrer l'absence de fusion dans les super-réseaux lors de l'impulsion RESET. De plus, les déterminations expérimentales plus poussées de la structure des super-réseaux dans la littérature^[150,154] et dans cette thèse ont invalidé les différentes théories jusqu'alors proposées. Enfin, l'investigation des capacités de stockage multi-niveaux des iPCM ont montré qu'il y a un phénomène de « *drift* » de la résistance pour les différents états adressés^[98]. Or, la présence de « *drift* » est habituellement assujettie à la présence d'une phase amorphe, ceci suggérerait que les échantillons étudiés dans la ref^[98] contiendraient une fraction d'amorphe dans leurs états RESET. Ces différents résultats remettent en cause le postulat de départ qui considérait l'absence totale de formation d'une phase amorphe. Seule l'observation d'une couche cristalline à partir d'une image HAADF-STEM dans un dispositif iPCM dans son état RESET^[88] irait dans ce sens, mais pourrait être le résultat d'une possible recristallisation sous le faisceau d'électrons et la résolution de l'image est insuffisante pour confirmer qu'aucune petite zone amorphe ne s'est formée dans le matériau. Une reproduction de cette étude est donc nécessaire. Les questions fondamentales sur le mécanisme responsable de la commutation des super-réseaux (GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m sont donc de savoir s'il y a ou non amorphisation d'une partie de la couche, si non pour quelles raisons le phénomène ne se produit pas, ou si oui pourquoi il se produit avec des courants plus faibles.

Pour tenter de répondre à ces questions, de nouvelles explorations sont nécessaires et plusieurs axes de recherches s'ouvrent aux futurs aventuriers souhaitant poursuivre cette quête. Une première voie, déjà abordée dans la littérature, est la poursuite des simulations *ab initio* avec la prise en compte des récentes descriptions expérimentales de la structure des super-réseaux. Une seconde voie est la caractérisation des points mémoires après commutation et dans chacun des deux états par la technique de microscopie électronique en transmission, en imagerie ou en diffraction des électrons, ce qui pourrait imager les différents états du matériau. Un amincissement précis de la lame sur le dispositif est cependant nécessaire, tout comme la confirmation que la mesure ne perturbe pas l'un des états. Une troisième voie est la réalisation de mesures de diffraction dans un synchrotron avec l'aide de nano-faisceaux focalisés au niveau d'un point mémoire, celles-ci pourraient alors déterminer l'état cristallin de chaque état de résistance du matériau avec un risque plus faible de modifier le matériau qu'avec un faisceau d'électrons en microscopie électronique. Enfin, une quatrième voie de recherche est la réalisation de trois dispositifs électriques semblables contenant chacun un matériau $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ avec la même composition, mais avec des structures différentes. Le premier incorpore le matériau déposé amorphe. A la suite de l'intégration, celui-ci est polycristallin et fait office de PCM traditionnelle et donc de référence. Le deuxième dispositif incorpore l'alliage épitaxié avec une structure rhomboédrique et un axe c orthogonal à la surface du substrat. Aucun article ne mentionne jusqu'à présent son intégration dans des dispositifs de tests électriques. Pour finir, le troisième dispositif incorpore le super-réseau $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ avec une valeur de m conduisant à une composition moyenne identique aux deux matériaux précédents. Les performances de ces dispositifs sont ensuite comparées. Cette méthode permettrait d'apporter une compréhension indirecte du mécanisme de transition en déterminant si la baisse des courants de commutation est liée à une structure rhomboédrique épitaxiée du matériau $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ ou bien à la structure singulière du super-réseau.

En définitive, cette thèse s'est limitée aux super-réseaux $(\text{GeTe})_2/(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$, mais le tableau périodique est vaste et les possibilités de nouveaux systèmes de super-réseaux demeurent quasi infinies.

« Je ne cherche pas à connaître les réponses, je cherche à comprendre les questions. », Confucius

Annexe : Isolant Topologique

Les isolants topologiques sont des matériaux ayant une structure de bande de type isolant mais qui possèdent des états de surface métallique. Ils sont ainsi isolants en volume et conducteurs en surface. Les états de surface sont dit protégés et proviennent de la combinaison du couplage spin-orbite avec la conservation de la symétrie par renversement du temps. Il existe deux types d'isolants topologiques. Le premier type, découvert en 2005, porte le nom d'isolant topologique bidimensionnel (2D), il s'agit d'un isolant de Hall quantique de spin (*quantum spin Hall insulator* ou *QSHI* en anglais)^[266] qui est un cousin de l'état de Hall quantique. Le second type est nommé isolant topologique tridimensionnel (3D), découvert en 2007, ce dernier supporte un nouvel état de fermion de Dirac avec une polarisation en spin des états de surface^[267].

Il existe actuellement différents isolants topologiques tels que Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 ^[113], $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ^[268], l'oxyde d'iridium Na_2IrO_3 ^[269] ou les composés d'Heusler^[270].

L'effet de Hall quantique :

Cet état existe lorsque des électrons localisés sur une surface d'un métal sont placés sous un champ magnétique intense. Les électrons définissent alors des orbites circulaires quantifiées appelés niveaux de Landau qui ont une énergie $\varepsilon_m = \hbar\omega_c(m + \frac{1}{2})$ avec ω_c leur fréquence cyclotron et m entier. Si N niveaux de Landau sont occupés et les autres vides, alors un gap sépare ces niveaux comme un isolant (*Figure A.1.a-d*). Cependant un champ électrique extérieur a la capacité de déplacer les orbites cyclotrons, ce qui crée un courant de Hall caractérisé par une conductivité de surface $\sigma_{xy} = \frac{Ne^2}{h}$. Thouless *et al.*^[271] ont montré que ce nombre N est quantifié en valeur entière et est relié à un indice de Chern, un invariant topologique. Chaque niveau de Landau possède un indice de Chern égale à 1 et le système possède ainsi un indice de Chern N lorsque N niveaux de Landau sont complètement remplis. Ainsi, le système ne se comporte pas comme un isolant conventionnel (ou « trivial », ayant un indice de Chern $n = 0$) car possédant un indice de Chern non trivial.

Une conséquence fondamentale de cette propriété est l'existence d'un état conducteur à l'interface entre la phase quantique de Hall et un isolant trivial avec le changement des indices topologiques. En effet, les électrons conservent leur trajectoire cyclotron à l'interface et rebondissent de manière élastique sur le bord (*Figure A.1.e*). Les états électroniques responsables de cette mobilité sont chiraux dans le sens où la propagation au bord n'est possible que dans une direction. De fait, la propagation des électrons est insensible aux impuretés car il n'y a aucun état permettant la rétrodiffusion. Lorsque l'on considère le passage entre une phase de Hall quantique ($n > 1$) et un isolant trivial ($n = 0$), il y a un endroit où le gap d'énergie disparaît car il serait impossible pour l'indice de Chern de changer (*Figure A.1.f*).

Une caractéristique de l'effet de Hall quantique est qu'il y a cassure de la symétrie par renversement du temps par le champ magnétique, dans le cas contraire l'état topologique non-trivial ne pourrait exister.

Kane et Mele^[272] ont montré en 2005 qu'il est possible d'atteindre un autre ordre topologique tout en conservant la symétrie par renversement du temps et en l'absence de champ magnétique externe. Cet effet peut être obtenu dans des matériaux composés d'atomes lourds à fort couplage spin-orbite comme le Hg.

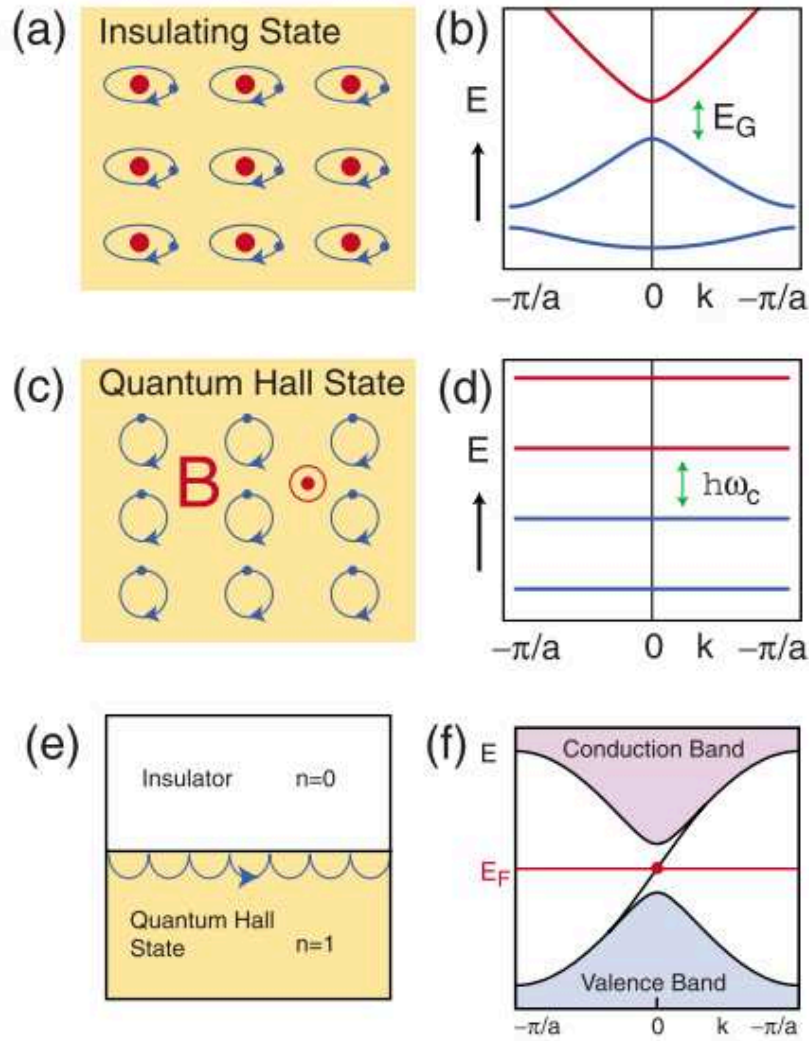


Figure A.1 : **(a)-(b)** Etat isolant. (a) Isolant à l'échelle atomique. (b) Modèle simple de la structure de bande d'un isolant. **(c)-(d)** L'état de Hall quantique. (c) Trajectoire cyclotron des électrons. (d) Niveaux de Landau pouvant être visualisés comme une structure de bande. **(e)-(f)** Interface entre une phase de Hall quantique et un isolant. (e) Trajectoire des électrons à l'interface. (f) Structure électronique, un seul état de bord relie les bandes de valence et de conduction. Reproduction de la figure à partir de^[189].

Invariance par renversement du temps et invariant \mathbb{Z}_2 :

L'opérateur \hat{T} d'invariance par renversement du temps est un opérateur antiunitaire qui agit sur la fonction d'onde de l'électron sous la forme $\hat{T} = \exp\left(\frac{i\pi S_y}{h}\right) K$, avec S_y l'opérateur de spin et K le complexe conjugué. Pour des électrons de spin 1/2, \hat{T} respecte la propriété essentielle $\hat{T}^2 = -1$. Cette propriété aboutit au théorème de Kramer qui impose que tous les états propres d'un Hamiltonien respectant la symétrie \hat{T} sont au moins doublement dégénérés. En effet, si un état non dégénéré ψ existe et respecte cette symétrie, alors il doit satisfaire $\hat{T}\psi = c\psi$ avec c une constante. Ce qui signifierait que $\hat{T}^2\psi = |c|^2\psi$, ce qui est impossible puisque $|c|^2 \neq -1$.

De plus, un Hamiltonien de Bloch H respectant la symétrie par renversement de temps doit respecter la propriété suivante :

$$\hat{T}H(\vec{k})\hat{T}^{-1} = H(-\vec{k}) \quad (\text{Eq. A.1})$$

Ceci implique d'une part que les états propres pour \vec{k} sont conjugués avec ceux en $-\vec{k}$ et ainsi que les bandes d'énergie sont des images miroirs l'une de l'autre. D'autre part, qu'il existe des points particuliers de la zone de Brillouin, les points Γ_i , où les états sont doublement dégénérés.

Dans le cas où la relation (Eq. A.1) est respectée, il est possible de classifier les Hamiltoniens satisfaisant cette contrainte en deux classes distinctes topologiquement avec un invariant \mathbb{Z}_2 noté ν :

- Pour $\nu = 0$, l'isolant est trivial.
- Pour $\nu = 1$, l'isolant est topologique avec des états de bords dans le gap d'énergie.

Cet invariant est directement relié à la parité du nombre d'états de surface qui coupe l'énergie de Fermi. Une illustration est donnée dans la *Figure A.2* qui montre comment les états de surfaces sont protégés topologiquement. Dans le cas (a), un isolant classique est obtenu car il est possible de translater en énergie les bandes de conduction et de valence dans le gap d'énergie tout en respectant la contrainte de la dégénérescence aux points Γ_i . Il n'y a pas d'échange entre les doublets de Kramer. Dans le cas (b), il est impossible par déformation de faire disparaître les bandes du gap d'énergie tout en respectant la contrainte de dégénérescence aux points Γ_i . Il y a un échange entre les doublets de Kramer, ce qui implique que les bandes de surface restent robustes topologiquement.

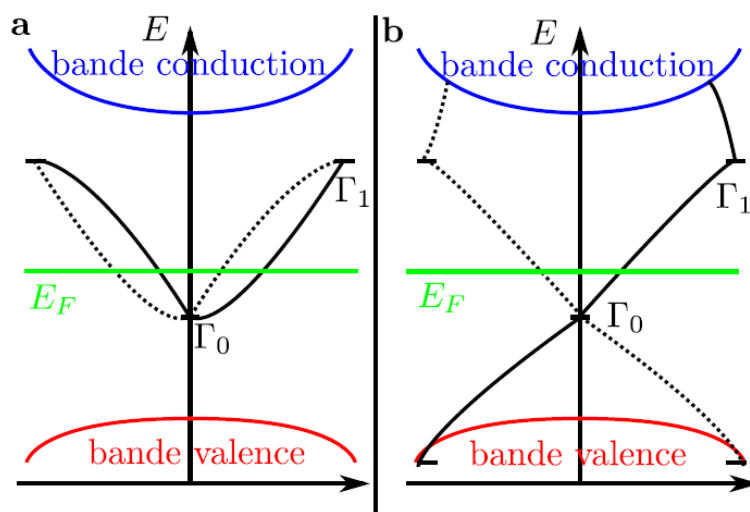


Figure A.2 : Illustration des différents types de topologie possibles dans le cas de la conservation de la symétrie par renversement du temps en 2D. (a) Cas où le nombre de bandes croisant l'énergie de Fermi est pair. Les bandes dans le gap de volume ne seront pas protégées topologiquement. Il s'agit d'un isolant classique. (b) Cas où le nombre de bandes croisant l'énergie de Fermi est impair. Les bandes dans le gap de volume seront protégées topologiquement. Il s'agit d'un isolant topologique.

Les isolants de Hall quantique de spin (QSH) :

Il s'agit des isolants topologiques 2D, ils ont été premièrement théorisés dans le graphène et les semi-conducteurs 2D contraints puis prédits et observés dans des puits quantiques de HgCdTe. La particularité du diagramme de bande du graphène est que les bandes de conduction et de valence se touchent en deux points distincts dans la zone de Brillouin. A proximité de ces points, la dispersion électronique ressemble à des particules relativistes sans masse et décrites par l'équation de Dirac. La dégénérescence de la singularité de Dirac est protégée par les symétries de transformation de parité et de renversement du temps.

Dans les *QSHI*, l'interaction spin-orbite commute avec le spin de l'électron, de telle sorte que l'Hamiltonien décrit dans l'équation (Eq. A.1) se découple en deux Hamiltoniens indépendants pour

les spins *up* et *down*. Ceci ne viole pas la symétrie \hat{T} car le renversement du temps inverse à la fois le spin et σ_{xy} . Avec l'application d'un champ électrique, les spins *up* et *down* ont des courants de Hall dans des directions opposées (voir la *Figure A.3.a*). La conductivité de Hall est alors nulle mais avec une conductivité de Hall de spin quantifiée définie par $J_x^\uparrow - J_x^\downarrow = \sigma_{xy}^S E_y$, avec $\sigma_{xy}^S = \frac{e}{2\pi}$ un effet Hall quantique de spin. Comme il s'agit de deux copies d'un état de Hall quantique, l'effet *QSHI* n'a pas de gap sur ses états de bord comme indiqué sur la *Figure A.3.b*.

De plus, l'état *QSHI* est robuste même en cas de non conservation totale du spin, car la symétrie \hat{T} implique que leur croisement à $k = 0$ est protégé par la dégénérescence de Kramer. Ceci établit l'effet *QSHI* en tant que phase topologique. Le *QSHI* a une propriété importante qui est que le spin *up* se propage dans une direction, tandis que le spin *down* se propage dans une autre (voir *Figure A.3.a*), cet état est dit de « *helical* » dans la littérature en langue anglaise.

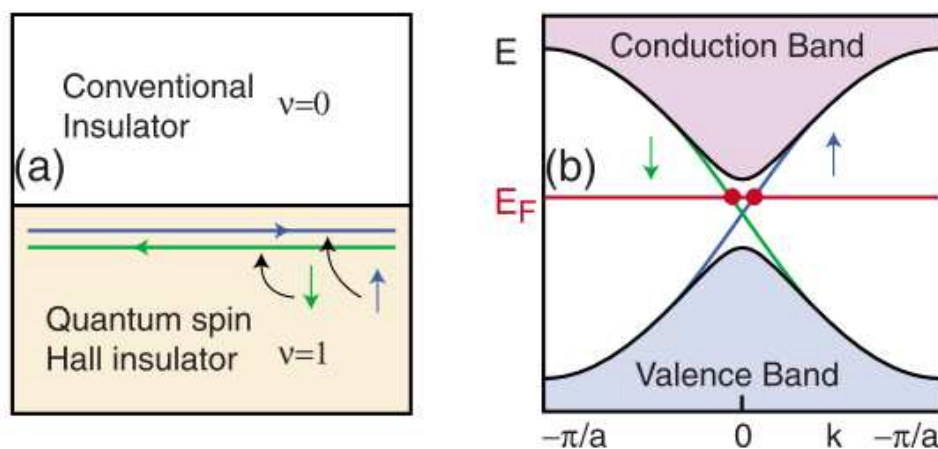


Figure A.3 : Etats de bord d'un isolant de Hall quantique de spin (QSHI). (a) Interface entre le QSHI et un isolant ordinaire. (b) relation de dispersion dans laquelle les spins se propagent dans des directions opposées. Reproduction de la figure à partir de^[189].

Un conducteur ordinaire peut être considéré comme fragile, car les états électroniques sont susceptibles de subir une localisation d'Anderson en cas de présence d'un faible désordre ou d'une impureté^[64]. Ce qui n'est pas le cas d'un *QSHI* dont les états ne peuvent être localisés, même en la présence d'un désordre important^[272]. En effet, tant que la symétrie \hat{T} n'est pas rompue, un électron incident est transmis parfaitement à travers une impureté. Lorsque la température est égale à 0 K le transport est balistique et pour une température supérieure à 0 K , les effets de rétrodiffusion inélastique sont permis ce qui conduit à une conductivité finie.

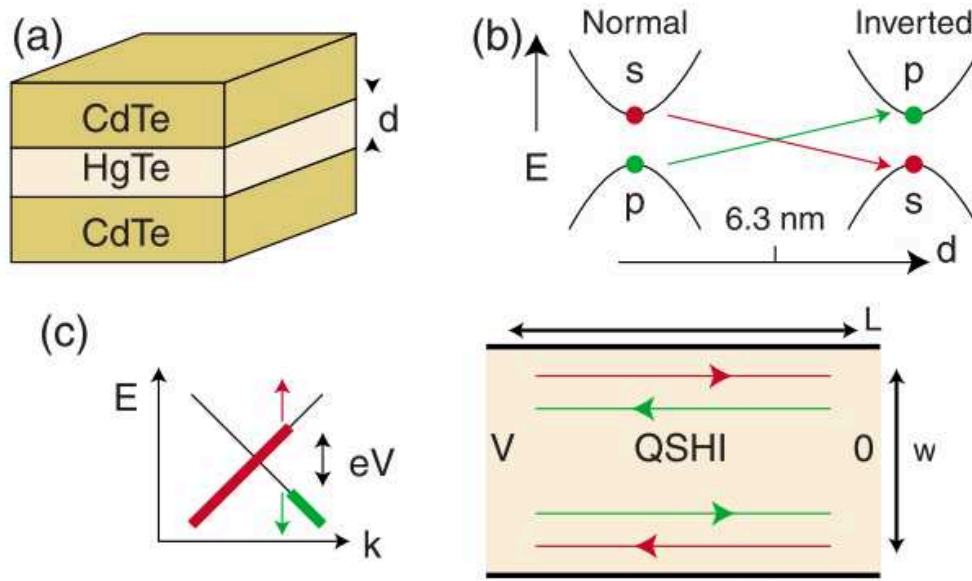


Figure A.4 : **(a)** Structure du puits quantique HgTe/CdTe. **(b)** Lorsque l'épaisseur d de la couche de HgTe est suffisante, les niveaux de surface du puits quantique se croisent en s'inversant. **(c)** Les états inversés dans le QSHI ont une propagation électronique « helical » avec une population qui n'est pas à l'équilibre. Reproduction de la figure à partir de^[189].

L'étude des hétérostructures HgTe et CdTe (Figure A.4.a) a permis la première mise en évidence expérimentale des QSHI^[273], la famille de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ possède en effet une forte interaction spin-orbite. De plus CdTe possède une structure de bande d'un semi-conducteur avec une bande de conduction de symétrie s, tandis que la bande de valence possède une symétrie p. Dans le composé HgTe, le niveau p a une énergie supérieure au niveau s, ce qui conduit à une structure de bande inversée (Figure A.4.b). Lorsque l'épaisseur de HgTe est supérieure à 6,3 nm les niveaux de bande s et p, qui ont des parités opposées, vont se croiser et ainsi faire disparaître le gap. L'inversion de parité de la bande de valence à l'interface signifie que l'invariant \mathbb{Z}_2 change.

Les isolants topologiques 3D :

Un isolant topologique 3D est caractérisé par 4 invariants topologiques \mathbb{Z}_2 ($\nu_0; \nu_1\nu_2\nu_3$). Afin de déterminer l'existence d'un isolant topologique, il faut considérer le nombre de fois que la surface de Fermi va croiser les droites reliant chaque paire Γ_i , points où la dégénérescence des états est présente. Si le nombre d'intersections est pair, tous les indices ($\nu_0; \nu_1\nu_2\nu_3$) sont nuls et le matériau est un isolant classique. Si le nombre d'intersections est impair (illustrations sur la Figure A.5), les états de surface sont topologiquement protégés. Il existe deux types d'isolants topologiques 3D : les faibles et les forts. L'invariant ν_0 détermine si le nombre de dégénérescences de Kramer entourés par la surface de Fermi est pair ($\nu_0 = 0$, représentation sur la Figure A.5.a) ou impair ($\nu_0 = 1$, représentation sur la Figure A.5.b).

La zone de Brillouin de la Figure A.5.a correspond à un isolant topologique faible où $\nu_0 = 0$ avec ($\nu_1\nu_2\nu_3$) non tous nuls. Il est possible de représenter les états de surface comme un empilement élémentaire de phases de QSHI dont la direction est définie par les trois indices ($\nu_1\nu_2\nu_3$) tels les indices de Miller d'un plan cristallin. A la différence d'un état de bord « helical » d'un QSHI unitaire, la symétrie \hat{T} ne protège cependant pas les états de surface en cas d'impureté.

Un isolant topologique fort possède au contraire un indice $\nu_0 = 1$ avec une zone de Brillouin semblable à la Figure A.5.b. Sa surface électronique est similaire au graphène, à la différence qu'elle possède un

unique point de Dirac (au lieu de 4) visualisable sur la *Figure A.5.c*. La relation de dispersion est un cône (*Figure A.5.c* et *Figure A.6*) et on dit que ces électrons se comportent comme des fermions de Dirac. De plus, il n'y a pas de dégénérescence de spin. En effet, la symétrie \hat{T} impose que les états \vec{k} et $-\vec{k}$ aient leurs spins opposés, ce qui implique que le spin tourne avec \vec{k} autour de la surface de Fermi comme montré sur la *Figure A.6*. La direction de propagation des électrons sur la surface est ainsi dépendante de l'orientation du spin et inversement.

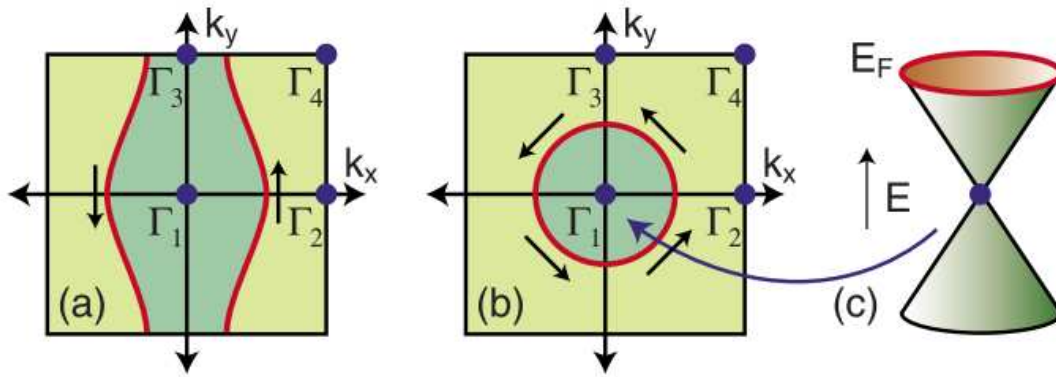


Figure A.5 : **(a)** Cercles de Fermi dans la zone de Brillouin de la surface dans le cas d'un isolant topologique faible. **(b)** Cercles de Fermi dans la zone de Brillouin de la surface dans le cas d'un isolant topologique fort. **(c)** Relation de dispersion électronique de la surface autour d'un point de Dirac dans le cas d'un isolant topologique fort. Reproduction de la figure à partir de^[189].

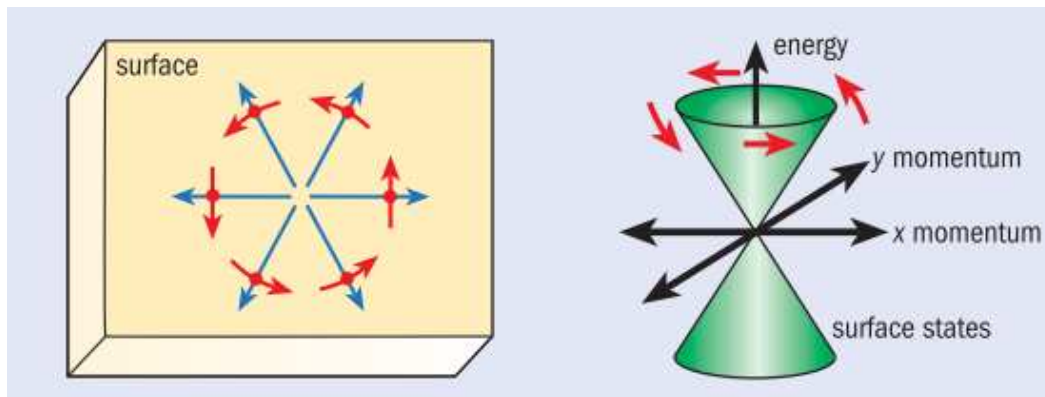


Figure A.6 : La surface d'un isolant topologique 3D permet la mobilité électronique dans toutes les directions le long de la surface, mais la direction de déplacement des électrons est uniquement déterminée par l'orientation du spin et inversement. La fonction énergie-moment en 2D à une forme de « cône de Dirac ». Reproduction de la figure à partir de^[274].

A la suite de la prédiction de la propriété d'isolant topologique dans le $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ par Fu et Kane^[268], des expériences ARPES (*Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*) ont montré un nombre impair de cônes de Dirac sur la surface de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ^[275]. D'autres matériaux ont également été démontrés isolants topologiques comme le Bi_2Se_3 qui présente un gap plus important que le $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ^[276]. La *Figure A.7* montre la mise en évidence d'un unique cône de Dirac dans le cas d'une expérience ARPES (*Figure A.7.a*) et d'une modélisation théorique (*Figure A.7.c*) pour le Bi_2Se_3 . Une polarisation en spin des états de surface est aussi observable sur les *Figure A.7.b* et *Figure A.7.d*.

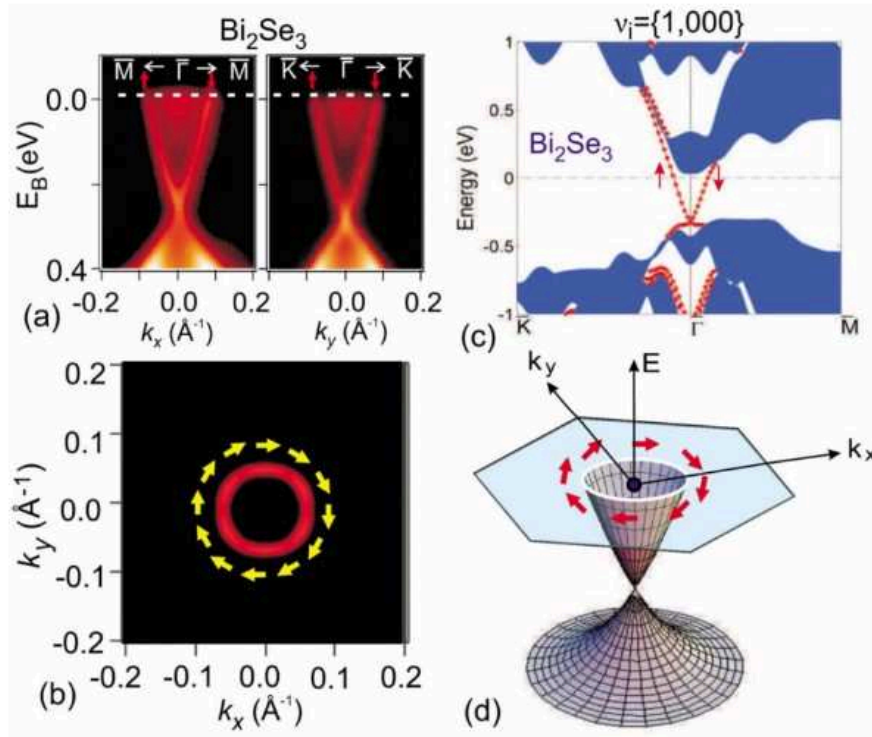


Figure A.7 : **(a)** Acquisitions ARPES pour le Bi_2Se_3 montrant des états électroniques de surface avec un unique cône de Dirac. **(b)** La surface de Fermi révèle une orientation des spins dans le sens horaire. **(c)** Structure électronique de surface du Bi_2Se_3 calculée. Les régions pleines correspondent aux états électroniques de volume et les lignes rouges représentent les niveaux de surface. **(d)** représentation de la polarisation du spin dans les isolants topologiques Bi_2X_3 (1;000). Reproduction de la figure à partir de^[189].

Références

- [1] G. Atwood, in *Phase Chang. Mem.* (Ed: A. Redaelli), Springer International Publishing, **2018**, pp. 313–324.
- [2] F. Masuoka, M. Asano, H. Iwahashi, T. Komuro, S. Tanaka, *proc. IEDM* **1984**, 464.
- [3] R. Bez, E. Camerlenghi, A. Modelli, A. Visconti, *Proc. IEEE* **2003**, *91*, 489.
- [4] K. Prall, *2017 IEEE Int. Mem. Work.* **2017**, *6*, 1.
- [5] S. Lai, *Nonvolatile Mem. Technol. Conf. 1998. 1998 Proceedings. Seventh Bienn. IEEE* **1998**, 6.
- [6] G. Molas, D. Deleruyelle, B. De Salvo, G. Ghibaudo, M. Gély, L. Perniola, D. Lafond, S. Deleonibus, *IEEE Trans. Electron Devices* **2006**, *53*, 2610.
- [7] S. H. Lee, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM* **2017**, 1.1.1.
- [8] G. Atwood, S. I. Chae, S. S. Y. Shim, *Computer (Long. Beach. Calif.)* **2013**, *46*, 21.
- [9] G. Atwood, S. Deboer, K. Prall, L. Somerville, *Eur. Solid-State Device Res. Conf.* **2014**, 1.
- [10] H. Kim, S. Seshadri, C. L. Dickey, L. Chiu, *Proc. 12th USENIX Conf. File Storage Technol. (FAST 14)* **2014**, 33.
- [11] R. Freitas, *IEEE Hot Chips 22 Symp.* **2010**.
- [12] E. Y. Tsymlal, A. Gruverman, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 602.
- [13] W. Xing, Y. Ma, Z. Ma, Y. Bai, J. Chen, S. Zhao, *Smart Mater. Struct.* **2014**, *23*, DOI 10.1088/0964-1726/23/8/085030.
- [14] S. Mueller, S. R. Summerfelt, J. Müller, U. Schroeder, T. Mikolajick, *IEEE Electron Device Lett.* **2012**, *33*, 1300.
- [15] M. Julliere, *Phys. Lett. A* **1975**, *54*, 225.
- [16] J. M. Daughton, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 3758.
- [17] S. Bandiera, B. Dieny, *Handb. Spintron.* **2015**, 1065.
- [18] E. Chen, D. Apalkov, Z. Diao, A. Driskill-Smith, D. Druist, D. Lottis, V. Nikitin, X. Tang, S. Watts, S. Wang, S. A. Wolf, A. W. Ghosh, J. W. Lu, S. J. Poon, M. Stan, W. H. Butler, S. Gupta, C. K. A. Mewes, T. Mewes, P. B. Visscher, *IEEE Trans. Magn.* **2010**, *46*, 1873.
- [19] M. Hayashi, L. Thomas, R. Moriya, C. Rettner, S. S. P. Parkin, *Science (80-.)* **2008**, *320*, 209.
- [20] L. Liu, C.-F. Pai, Y. Li, H. W. Tseng, D. C. Ralph, R. A. Buhrman, *Science (80-.)* **2012**, *336*, 555.
- [21] A. D. Kent, D. C. Worledge, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 187.
- [22] [Http://electroiq.com/blog/2017/09/advancements-in-spintronics/](http://electroiq.com/blog/2017/09/advancements-in-spintronics/), “Advancements in spintronics,” **2017**.
- [23] E. Vianello, G. Molas, F. Longnos, P. Blaise, E. Souchier, C. Cagli, G. Palma, M. Bernard, M. Reyboz, G. Rodriguez, A. Roule, C. Carabasse, V. Delaye, V. Jousseau, S. Ma, G. Reibold, B. De Salvo, F. Dahmani, P. Verrier, D. Bretegnier, J. Liebaul, *2012 Int. Electron Devices Meet.* **2012**, *2*, 741.
- [24] N. Banno, T. Sakamoto, N. Iguchi, H. Sunamura, K. Terabe, T. Hasegawa, M. Aono, *IEEE Trans. Electron Devices* **2008**, *55*, 3283.
- [25] K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, M. Aono, *Nature* **2005**, *433*, 47.
- [26] S. Maikap, S. Z. Rahaman, T. Y. Wu, F. Chen, M.-J. Kao, M.-J. Tsai, *ESSDERC, Proc. Eur. Solid State Device Res. Conf.* **2009**, 5.
- [27] C. Schindler, S. C. P. Thermadam, R. Waser, M. N. Kozicki, *IEEE Trans. Electron Devices* **2007**, *54*, 2762.
- [28] L. Goux, K. Opsomer, R. Degraeve, R. Mller, C. Detavernier, D. J. Wouters, M. Jurczak, L. Altimime, J. A. Kittl, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 3.
- [29] Y. Wang, H. Yu, W. Zhang, *IEEE Trans. Very Large Scale Integr. Syst.* **2014**, *22*, 957.
- [30] M. N. Kozicki, M. Park, M. Mitkova, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2005**, *4*, 331.

- [31] H. S. P. Wong, S. Salahuddin, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 191.
- [32] R. Waser, M. Aono, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 833.
- [33] M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 824.
- [34] G. W. Burr, M. J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurdi, C. Lam, L. A. Lastras, A. Padilla, B. Rajendran, S. Raoux, R. S. Shenoy, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2010**, *28*, 223.
- [35] H.-S. P. Wong, S. Raoux, S. Kim, J. Liang, J. P. Reifenberg, B. Rajendran, M. Asheghi, K. E. Goodson, *Proc. IEEE* **2010**, *98*, 2201.
- [36] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *21*, 1450.
- [37] N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata, M. Takao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, *26*, 61.
- [38] M. J. Breitwisch, in *Phase Chang. Mater. Sci. Appl.* (Eds: S. Raoux, M. Wuttig), Springer, New York, **2009**, pp. 381–408.
- [39] A. Athmanathan, Multilevel-Cell Phase-Change Memory - Modeling and Reliability Framework, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, **2016**.
- [40] W. J. Wang, L. P. Shi, R. Zhao, K. G. Lim, H. K. Lee, T. C. Chong, Y. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 2006.
- [41] A. C. Warren, *IEEE Trans. Electron Devices* **1973**, *ED-20*, 123.
- [42] D. Adler, M. S. Shur, M. Silver, S. R. Ovshinsky, *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 3289.
- [43] A. Pirovano, A. L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, R. Bez, *IEEE Trans. Electron Devices* **2004**, *51*, 452.
- [44] A. Athmanathan, M. Stanisavljevic, N. Papandreou, H. Pozidis, E. Eleftheriou, *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Circuits Syst.* **2016**, *6*, 87.
- [45] C. N. Afonso, J. Solis, F. Catalina, C. Kalpouzou, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 3123.
- [46] S. Raoux, A. K. König, H. Y. Cheng, D. Garbin, R. W. Cheek, J. L. Jordan-Sweet, M. Wuttig, *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2012**, *249*, 1999.
- [47] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, M. A. Kretova, V. I. Kosyakov, V. A. Shestakov, V. S. Zemskov, F. A. Kuznetsov, *Inorg. Mater.* **2000**, *36*, 768.
- [48] A. Fantini, L. Perniola, M. Armand, J. F. Nodin, V. Sousa, A. Persico, J. Cluzel, C. Jahan, S. Maitrejean, S. Lhostis, A. Roule, C. Dressler, G. Reimbold, B. DeSalvo, P. Mazoyer, D. Bensahel, F. Boulanger, *2009 IEEE Int. Mem. Work. IMW '09* **2009**, DOI 10.1109/IMW.2009.5090585.
- [49] P. Noé, C. Vallée, F. Hippert, F. Fillot, J.-Y. Raty, *Semicond. Sci. Technol.* **2018**, *33*, 013002.
- [50] H. Y. Cheng, T. H. Hsu, S. Raoux, J. Y. Wu, P. Y. Du, M. Breitwisch, Y. Zhu, E. K. Lai, E. Joseph, S. Mittal, R. Cheek, A. Schrott, S. C. Lai, H. L. Lung, C. Lam, *IEEE Int. Electron Devices Meet.* **2011**, 3.4.1.
- [51] A. Fantini, V. Sousa, L. Perniola, E. Gourvest, J. C. Bastien, S. Maitrejean, S. Braga, N. Pashkov, A. Bastard, B. Hyot, A. Roule, A. Persico, H. Feldis, C. Jahan, J. F. Nodin, D. Blachier, A. Toffoli, G. Reimbold, F. Fillot, F. Pierre, R. Annunziata, D. Benshael, P. Mazoyer, C. Vallée, T. Billon, J. Hazart, B. De Salvo, F. Boulanger, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM* **2010**, 644.
- [52] Q. Hubert, C. Jahan, A. Toffoli, G. Navarro, S. Chandrashekar, P. Noé, V. Sousa, L. Perniola, J.-F. Nodin, A. Persico, S. Maitrejean, A. Roule, E. Henaff, M. Tessaïre, P. Zuliani, R. Annunziata, G. Reimbold, G. Pananakakis, B. De Salvo, *42nd Eur. Solid-State Device Res. Conf.* **2012**, 286.
- [53] G. Betti Beneventi, E. Gourvest, A. Fantini, L. Perniola, V. Sousa, S. Maitrejean, J. C. Bastien, A. Bastard, A. Fargeix, B. Hyot, C. Jahan, J. F. Nodin, A. Persico, D. Blachier, A. Toffoli, S. Loubriat, A. Roule, S. Lhostis, H. Feldis, G. Reimbold, T. Billon, B. De Salvo, L. Larcher, P. Pavan, D. Bensahel, P. Mazoyer, R. Annunziata, F. Boulanger, *2010 IEEE Int. Mem. Work.* **2010**, DOI 10.1109/IMW.2010.5488328.
- [54] H. L. Lee, S. M. Jeong, K. H. Kim, S. M. Choi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2009**, *48*, 0.
- [55] N. Matsuzaki, K. Kurotsuchi, Y. Matsui, O. Tonomura, N. Yamamoto, Y. Fujisaki, N. Kitai, R. Takemura, K. Osada, S. Hanzawa, H. Moriya, T. Iwasaki, T. Kawahara, N. Takaura, M. Terao, M. Matsuoka, M. Moniwa, *IEEE Int. Devices Meet. 2005. IEDM Tech. Dig.* **2005**, *00*, 6.
- [56] G. Singh, A. Kaura, M. Mukul, J. Singh, S. K. Tripathi, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2014**, *117*, 1307.

- [57] J. P. Gaspard, *Comptes Rendus Phys.* **2016**, *17*, 389.
- [58] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, M. Wuttig, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 653.
- [59] B. Huang, J. Robertson, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *81*, 1.
- [60] D. Lencer, M. Salinga, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Wuttig, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 972.
- [61] M. Wuttig, V. L. Deringer, X. Gonze, C. Bichara, J.-Y. Raty, *Adv. Mater.* **2018**, 1803777.
- [62] J. P. Gaspard, A. Pellegatti, F. Marinelli, C. Bichara, *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.* **1998**, *77*, 727.
- [63] T. Siegrist, P. Jost, H. Volker, M. Woda, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Wuttig, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 202.
- [64] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1958**, *109*, 1492.
- [65] B. Zhang, W. Zhang, Z. Shen, Y. Chen, J. Li, S. Zhang, Z. Zhang, M. Wuttig, R. Mazzarello, E. Ma, X. Han, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, DOI 10.1063/1.4949011.
- [66] A. M. Mio, S. M. S. Privitera, V. Bragaglia, F. Arciprete, S. Cecchi, G. Litrico, C. Persch, R. Calarco, E. Rimini, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 2616.
- [67] A. M. Mio, S. M. S. Privitera, V. Bragaglia, F. Arciprete, C. Bongiorno, R. Calarco, E. Rimini, *Nanotechnology* **2016**, DOI 10.1088/1361-6528/28/6/065706.
- [68] V. Bragaglia, F. Arciprete, W. Zhang, A. M. Mio, E. Zallo, K. Perumal, A. Giussani, S. Cecchi, J. E. Boschker, H. Riechert, S. Privitera, E. Rimini, R. Mazzarello, R. Calarco, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23843.
- [69] V. Bragaglia, A. M. Mio, R. Calarco, *AIP Adv.* **2017**, *7*, 085113.
- [70] W. Zhang, A. Thiess, P. Zalden, R. Zeller, P. H. Dederichs, J.-Y. Raty, M. Wuttig, S. Blügel, R. Mazzarello, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 952.
- [71] P. Noé, F. Hippert, in *Phase Chang. Mem.* (Ed: A. Redaelli), Springer International Publishing, **2018**, p. 125.
- [72] G. Bruns, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Salinga, M. Wuttig, T. D. Happ, J. B. Philipp, M. Kund, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, DOI 10.1063/1.3191670.
- [73] G. Servalli, *2009 IEEE Int. Electron Devices Meet.* **2009**, 1.
- [74] S. Lai, *Electron Devices Meet. 2003. IEDM'03 Tech. ...* **2003**, *00*, 279.
- [75] S. Sills, S. Yasuda, A. Calderoni, C. Cardon, J. Strand, K. Aratani, N. Ramaswamy, *VLSI Tech. Dig.* **2015**, 106.
- [76] J. J. Nowak, R. P. Robertazzi, J. Z. Sun, G. Hu, J. H. Park, J. Lee, A. J. Annunziata, G. P. Lauer, R. Kothandaraman, E. J. O Sullivan, P. L. Trouilloud, Y. Kim, D. C. Worledge, *IEEE Magn. Lett.* **2016**, *7*, 4.
- [77] A. Chen, *Solid. State. Electron.* **2016**, *125*, 25.
- [78] M. Stanisavljevic, A. Athmanathan, N. Papandreou, H. Pozidis, E. Eleftheriou, *Proc. IEEE Int. Reliab. Phys. Symp.* **2015**, 5B.6.1.
- [79] G. W. Burr, R. M. Shelby, A. Sebastian, S. Kim, S. Kim, S. Sidler, K. Virwani, M. Ishii, P. Narayanan, A. Fumarola, L. L. Sanches, I. Boybat, M. Le Gallo, K. Moon, J. Woo, H. Hwang, Y. Leblebici, *Adv. Phys. X* **2017**, *2*, 89.
- [80] J. H. Oh, J. H. Park, Y. S. Lim, H. S. Lim, Y. T. Oh, J. S. Kim, J. M. Shin, J. H. Park, Y. J. Song, K. C. Ryoo, D. W. Lim, S. S. Park, J. I. Kim, J. H. Kim, J. Yu, F. Yeung, C. W. Jeong, J. H. Kong, D. H. Kang, G. H. Koh, G. T. Jeong, H. S. Jeong, K. Kim, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM* **2006**, 8.
- [81] A. Verdy, G. Navarro, V. Sousa, P. Noé, M. Bernard, F. Fillot, G. Bourgeois, J. Garrione, L. Perniola, *2017 IEEE 9th Int. Mem. Work. IMW 2017* **2017**, 4.
- [82] P. Noé, C. Sabbione, N. Castellani, G. Veux, G. Navarro, V. Sousa, F. Hippert, F. D'Acapito, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2015**, *49*, DOI 10.1088/0022-3727/49/3/035305.
- [83] D. H. Im, J. I. Lee, S. L. Cho, H. G. An, D. H. Kim, I. S. Kim, H. Park, D. H. Ahn, H. Horii, S. O. Park, U. Chung, J. T. Moon, *2008 IEEE Int. Electron Devices Meet.* **2008**, DOI 10.1109/IEDM.2008.4796654.
- [84] W. H. Wang, K. M. Chao, I. J. Teng, C. T. Kuo, *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *200*, 3206.

- [85] F. Rao, Z. Song, Y. Gong, L. Wu, B. Liu, S. Feng, B. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 6.
- [86] J. Kluge, G. Navarro, V. Sousa, N. Castellani, S. Blonkowski, R. Annunziata, P. Zuliani, L. Perniola, *2016 IEEE 8th Int. Mem. Work. IMW 2016* **2016**, DOI 10.1109/IMW.2016.7495273.
- [87] H. L. Lung, Y. H. Ho, Y. Zhu, W. C. Chien, S. Kim, W. Kim, H. Y. Cheng, A. Ray, M. Brightsky, R. Bruce, C. W. Yeh, C. Lam, *2016 IEEE Symp. VLSI Technol.* **2016**, *692*, 1.
- [88] R. E. Simpson, P. Fons, A. V. Kolobov, T. Fukaya, M. Krbal, T. Yagi, J. Tominaga, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 501.
- [89] C. H. Johansson, J. O. Linde, *Ann. Phys.* **1925**, *383*, 439.
- [90] L. Esaki, R. Tsu, *IBM J. Res. Dev.* **1969**, *14*, 61.
- [91] L. Esaki, *IEEE J. Quantum Electron.* **1986**, *22*, 1611.
- [92] J. Degauque, *J. Phys. IV* **1992**, *2*, C.
- [93] T. C. Chong, L. P. Shi, R. Zhao, P. K. Tan, J. M. Li, H. K. Lee, X. S. Miao, a. Y. Du, C. H. Tung, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 122114.
- [94] T. C. Chong, L. P. Shi, X. Q. Wei, R. Zhao, H. K. Lee, P. Yang, a. Y. Du, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 4.
- [95] D. Loke, L. Shi, W. Wang, R. Zhao, H. Yang, L.-T. Ng, K.-G. Lim, T.-C. Chong, Y.-C. Yeo, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 254019.
- [96] J. Tominaga, R. Simpson, P. Fons, A. Kolobov, *Proc. 2010 Eur. Chang. Ovonic Symp.* **2010**.
- [97] J. Tominaga, A. V. Kolobov, P. Fons, T. Nakano, S. Murakami, *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1300027.
- [98] T. Egami, K. Johguchi, S. Yamazaki, K. Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53*.
- [99] M. Tai, T. Ohyanagi, M. Kinoshita, T. Morikawa, K. Akita, S. Kato, H. Shirakawa, M. Araidai, K. Shiraishi, N. Takaura, *2014 Symp. VLSI Technol.* **2014**, DOI 10.1109/VLSIT.2014.6894436.
- [100] K. Johguchi, T. Egami, K. Takeuchi, *IEEE Int. Reliab. Phys. Symp. Proc.* **2013**, 5.
- [101] X. Zhou, J. Kalikka, X. Ji, L. Wu, Z. Song, R. E. Simpson, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3007.
- [102] N. Takaura, T. Ohyanagi, M. Tai, M. Kinoshita, K. Akita, T. Morikawa, H. Shirakawa, M. Araidai, K. Shiraishi, Y. Saito, J. Tominaga, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM 2014, 2015-Febru*, *29.2.1*.
- [103] X. Zhou, J. K. Behera, S. Lv, L. Wu, Z. Song, R. E. Simpson, *Nano Futur.* **2017**, *1*, 025003.
- [104] A. Pirovano, A. L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, S. Hudgens, R. Bez, *IEEE Int. Electron Devices Meet. 2003* **2003**, 699.
- [105] N. Takaura, T. Ohyanagi, M. Kitamura, M. Tai, M. Kinoshita, K. Akita, T. Morikawa, S. Kato, M. Araidai, K. Kamiya, T. Yamamoto, K. Shiraishi, *2013 Symp. VLSI Technol.* **2013**, *48*, T130.
- [106] T. Ohyanagi, N. Takaura, M. Tai, M. Kitamura, M. Kinoshita, K. Akita, T. Morikawa, S. Kato, M. Araidai, K. Kamiya, T. Yamamoto, K. Shiraishi, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM 2013*, 754.
- [107] K. V. Mitrofanov, Y. Saito, N. Miyata, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, *57*, DOI 10.7567/JJAP.57.04FE06.
- [108] J. Tominaga, A. V. Kolobov, P. J. Fons, X. Wang, Y. Saito, T. Nakano, M. Hase, S. Murakami, J. Herfort, Y. Takagaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16*, 014402.
- [109] N. Takaura, T. Ohyanagi, M. Tai, T. Morikawa, M. Kinoshita, K. Akita, in *14th Annu. Non-Volatile Mem. Technol. Symp. NVMTS 2014*, **2014**, p. 7060835.
- [110] M. Hase, J. Tominaga, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 1.
- [111] F. R. L. Lange, *Chalcogenide Superlattices: Growth, Structure and Applications*, PhD Thesis, RWTH Aachen University, **2016**.
- [112] T. L. Anderson, H. B. Krause, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 1307.
- [113] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang, *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 438.
- [114] Y. Takagaki, a Giussani, J. Tominaga, U. Jahn, R. Calarco, *J. Phys. Condens. Matter* **2013**, *25*, 345801.
- [115] D. I. Bletskan, *J. Ovonic Res.* **2005**, *1*, 53.
- [116] T. Matsunaga, H. Morita, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, Y. Tabata, J. J. Kim, M. Kobata, E.

- Ikenaga, K. Kobayashi, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, DOI 10.1063/1.2901187.
- [117] A. V. Kolobov, J. Tominaga, P. Fons, T. Uruga, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 382.
- [118] T. Chattopadhyay, J. X. Boucherle, H. G. VonSchnering, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1987**, *20*, 1431.
- [119] T. Chatterji, C. M. N. Kumar, U. D. Wdowik, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *91*, 1.
- [120] J. L. F. Da Silva, A. Walsh, H. Lee, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 224111.
- [121] P. F. P. Poudeu, M. G. Kanatzidis, *Chem. Commun. (Camb)*. **2005**, 2672.
- [122] O. G. Karpinsky, L. E. Shelimova, M. A. Kretova, J.-P. Fleurial, *J. Alloys Compd.* **1998**, *268*, 112.
- [123] T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Kubota, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2004**, *60*, 685.
- [124] I. I. Petrov, R. M. Imamov, Z. G. Pinsker, *Sov. Phys. Cryst.* **1968**, *13*, 339.
- [125] B. J. Kooi, J. T. M. De Hosson, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 3584.
- [126] T. Matsunaga, N. Yamada, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 104111.
- [127] T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, M. Takata, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 161919.
- [128] T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, T. Fujita, K. Kifune, Y. Kubota, M. Takata, *Acta Crystallogr B* **2010**, *66*, 407.
- [129] T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, M. Takata, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5750.
- [130] P. Urban, M. N. Schneider, L. Erra, S. Welzmler, F. Fahrnbauer, O. Oeckler, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 4823.
- [131] X. Yu, J. Robertson, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12612.
- [132] X. Yu, J. Robertson, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 37325.
- [133] J. Singh, G. Singh, A. Kaura, S. K. Tripathi, *J. Solid State Chem.* **2018**, *260*, 124.
- [134] S. V. Eremeev, I. P. Rusinov, P. M. Echenique, E. V. Chulkov, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 38799.
- [135] A. V. Kolobov, P. Fons, Y. Saito, J. Tominaga, *ACS Omega* **2017**, *2*, 6223.
- [136] B. Sa, J. Zhou, Z. Sun, J. Tominaga, R. Ahuja, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 1.
- [137] Y. Takagaki, Y. Saito, J. Tominaga, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 112102.
- [138] J. Kim, J. Kim, Y.-S. Song, R. Wu, S.-H. Jhi, N. Kioussis, **2017**, *235304*, 1.
- [139] H. Nakamura, I. Rungger, S. Sanvito, N. Inoue, J. Tominaga, Y. Asai, *Nanoscale* **2017**, *9*, 9386.
- [140] N. Takaura, T. Ohyanagi, M. Tai, M. Kitamura, M. Kinoshita, K. Akita, T. Morikawa, S. Kato, M. Araidai, K. Kamiya, T. Yamamoto, K. Shiraishi, *2014 Int. Conf. Microelectron. Test Struct.* **2014**, 32.
- [141] T. Ohyanagi, M. Kitamura, M. Araidai, S. Kato, N. Takaura, K. Shiraishi, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 252106.
- [142] T. Nguyen, D. Backes, A. Singh, R. Mansell, C. Barnes, D. Ritchie, G. Mussler, M. Lanius, D. Grützmacher, V. Narayan, *Nat. Publ. Gr.* **2016**, 1.
- [143] Y. Saito, K. Makino, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 23918.
- [144] W. IBARRA HERNANDEZ, Ab-Initio Study of Thermoelectricity of Layered Tellurium Compounds, Thèse de Doctorat, Université de Liège, **2015**.
- [145] J. Kalikka, X. Zhou, E. Dilcher, S. Wall, J. Li, R. E. Simpson, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11983.
- [146] M. S. Choi, B. Cheong, C. H. Ra, S. Lee, J.-H. Bae, S. Lee, G.-D. Lee, C.-W. Yang, J. Hone, W. J. Yoo, *Adv. Mater.* **2017**, *1703568*, 1703568.
- [147] T. Ohyanagi, N. Takaura, M. Kitamura, M. Tai, M. Kinoshita, K. Akita, T. Morikawa, J. Tominaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2013**, *52*, 05FF01.
- [148] R. N. Wang, V. Bragaglia, J. E. Boschker, R. Calarco, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3596.
- [149] T. Walther, *J. Microsc.* **2006**, *221*, 137.
- [150] J. Momand, R. Wang, J. E. Boschker, M. A. Verheijen, R. Calarco, B. J. Kooi, *Nanoscale* **2015**, *7*, 19136.

- [151] J. Momand, F. R. L. Lange, R. Wang, J. E. Boschker, M. A. Verheijen, R. Calarco, M. Wuttig, B. J. Kooi, *J. Mater. Res.* **2016**, *31*, 3115.
- [152] T. Ohyanagi, N. Takaura, *AIP Adv.* **2016**, *6*, DOI 10.1063/1.4964729.
- [153] D. Bang, H. Awano, J. Tominaga, A. V. Kolobov, P. Fons, Y. Saito, K. Makino, T. Nakano, M. Hase, Y. Takagaki, A. Giussani, R. Calarco, S. Murakami, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5727.
- [154] A. Lotnyk, I. Hilmi, U. Ross, B. Rauschenbach, *Nano Res.* **2018**, *11*.
- [155] B. Casarin, A. Caretta, J. Momand, B. J. Kooi, M. A. Verheijen, V. Bragaglia, R. Calarco, M. Chukalina, X. Yu, J. Robertson, F. Lange, M. Wuttig, A. Redaelli, E. Varesi, F. Parmigiani, M. Malvestuto, *Sci. Rep.* **2016**, *1*.
- [156] J. Momand, R. Wang, J. E. Boschker, M. A. Verheijen, R. Calarco, B. J. Kooi, *Nanoscale* **2017**, *9*, 8774.
- [157] K. Makino, J. Tominaga, A. V. Kolobov, P. Fons, M. Hase, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 232101.
- [158] E. Zallo, R. Wang, V. Bragaglia, R. Calarco, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 221904.
- [159] M. Malvestuto, A. Caretta, B. Casarin, F. Cilento, M. Dell'Angela, D. Fausti, R. Calarco, B. J. Kooi, E. Varesi, J. Robertson, F. Parmigiani, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 1.
- [160] K. Makino, Y. Saito, P. Fons, A. V. Kolobov, T. Nakano, J. Tominaga, M. Hase, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 19758.
- [161] A. Koma, *Thin Solid Films* **1992**, *216*, 72.
- [162] L. A. Walsh, C. L. Hinkle, *Appl. Mater. Today* **2017**, *9*, 504.
- [163] P. A. Vermeulen, J. Mulder, J. Momand, B. J. Kooi, *Nanoscale* **2018**, *10*, 1474.
- [164] F. Katmis, R. Calarco, K. Perumal, P. Rodenbach, A. Giussani, M. Hanke, A. Proessdorf, A. Trampert, F. Grosse, R. Shayduk, R. Champion, W. Braun, H. Riechert, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4606.
- [165] T. Shintani, T. Morikawa, O. Takahiro, J. Tominaga, in *Proc. 2011 Eur. Chang. Ovonic Symp.*, **2011**, pp. S5-03.
- [166] Y. Saito, P. Fons, L. Bolotov, N. Miyata, A. V. Kolobov, J. Tominaga, *AIP Adv.* **2016**, *6*, 045220.
- [167] Y. Saito, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, *Phys. status solidi* **2015**, *252*, 2151.
- [168] J. E. Boschker, E. Tisbi, E. Placidi, J. Momand, A. Redaelli, B. J. Kooi, F. Arciprete, R. Calarco, *AIP Adv.* **2017**, *7*, 015106.
- [169] L. Zheng, X. Cheng, D. Cao, Q. Wang, Z. Wang, C. Xia, L. Shen, Y. Yu, D. Shen, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 40007.
- [170] I. Hilmi, A. Lotnyk, J. W. Gerlach, P. Schumacher, B. Rauschenbach, *APL Mater.* **2017**, *5*, 050701.
- [171] H. Hardtdegen, S. Riess, M. Schuck, K. Keller, P. Jost, H. Du, M. Bornhöfft, A. Schwedt, G. Mussler, M. V. D. Ahe, J. Mayer, G. Roth, D. Grützmacher, M. Mikulics, *J. Alloys Compd.* **2016**, *679*, 285.
- [172] J. E. Boschker, J. Momand, V. Bragaglia, R. Wang, K. Perumal, A. Giussani, B. J. Kooi, H. Riechert, R. Calarco, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3534.
- [173] E. Zallo, S. Cecchi, J. E. Boschker, A. M. Mio, F. Arciprete, S. Privitera, R. Calarco, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1466.
- [174] M. Tai, M. Kinoshita, T. Ohyanagi, T. Morikawa, K. Akita, N. Takaura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2015**, *54*, 05ED01.
- [175] S. Cecchi, E. Zallo, J. Momand, R. Wang, B. J. Kooi, M. A. Verheijen, R. Calarco, *APL Mater.* **2017**, *5*, 026107.
- [176] Y. Saito, K. Mitrofanov, K. Makino, N. Miyata, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, in *E\PCOS 2016 Cambridge*, **2016**, pp. 106–107.
- [177] S. Nakajima, *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, *24*, 479.
- [178] S. Soeya, T. Shintani, T. Odaka, R. Kondou, J. Tominaga, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 53103.
- [179] F. Rao, Z. Song, L. Wu, S. Feng, B. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, H999.
- [180] M. Kaminski, M. Pohlmann, M. Wirtsohn, P. Jost, M. Wuttig, in *E\PCOS*, **2017**, p. 170.
- [181] Y. Lu, S. Song, Z. Song, W. Ren, Y. Xiong, F. Rao, L. Wu, Y. Cheng, B. Liu, *Scr. Mater.* **2012**, *66*, 702.
- [182] Y. Hongxin, High Performance Lateral Phase Change Random Access Memory, University of

- Singapore, **2013**.
- [183] Y. Hu, X. Zhu, H. Zou, H. You, L. Zhai, S. Song, Z. Song, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2017**, *6*, P45.
- [184] Y. Hu, H. You, X. Zhu, H. Zou, J. Zhang, S. Song, Z. Song, *J. Non. Cryst. Solids* **2017**, *457*, 141.
- [185] J. Tominaga, R. E. Simpson, P. Fons, A. V. Kolobov, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 0.
- [186] K. V. Mitrofanov, Y. Saito, N. Miyata, P. Fons, A. V. Kolobov, J. Tominaga, in *2017 Int. Conf. Solid State Devices Mater.*, **2017**, pp. 53–54.
- [187] D. Bang, H. Awano, Y. Saito, J. Tominaga, *AIP Adv.* **2016**, *6*, 055810.
- [188] J. Tominaga, Y. Saito, K. Mitrofanov, N. Inoue, P. Fons, A. V. Kolobov, H. Nakamura, N. Miyata, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1.
- [189] M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82*, 3045.
- [190] G. W. Burr, R. M. Shelby, C. di Nolfo, J. W. Jang, R. S. Shenoy, P. Narayanan, K. Virwani, E. U. Giacometti, B. Kurdi, H. Hwang, *2014 IEEE Int. Electron Devices Meet.* **2014**, DOI 10.1109/IEDM.2014.7047135.
- [191] B. Lu, X. Cheng, J. Feng, X. Guan, X. Miao, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 023506.
- [192] K. Makino, S. Kuromiya, K. Takano, K. Kato, M. Nakajima, Y. Saito, J. Tominaga, H. Iida, M. Kinoshita, T. Nakano, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 32408.
- [193] X. Zhang, J. Wang, S. C. Zhang, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *82*, 1.
- [194] E. Gourvest, Développement et Élaboration Par MOCVD de Matériaux à Changement de Phase à Base d'alliages GeTe : Applications Aux Mémoires Embarquées Pour La Microélectronique, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, **2010**.
- [195] F. Paschen, *Ann. Phys.* **1889**, *273*, 69.
- [196] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **1969**, *184*, 383.
- [197] J. E. Greene, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2006**, *11*, 47.
- [198] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalt. Trans.* **2008**, 2832.
- [199] S. Maniv, W. D. Westwood, P. J. Scanlon, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 856.
- [200] Y. Kataoka, *Rigaku J.* **1989**, *6*, 33.
- [201] J. F. Moulder, J. Chastain, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, **1992**.
- [202] A. N. Vishnoi, B. K. Agarwal, *Proc. Phys. Soc.* **1966**, *89*, 799.
- [203] B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials (Graduate Texts in Physics)*, Springer, **2013**.
- [204] C. Mocuta, S. Stanescu, M. Gallard, A. Barbier, A. Dawiec, B. Kedjar, N. Leclercq, D. Thiaudiere, *J. Synchrotron Radiat.* **2018**, *25*, 204.
- [205] L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 359.
- [206] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer, **2005**.
- [207] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, **2009**.
- [208] R. A. McLeod, J. Kowal, P. Ringler, H. Stahlberg, *J. Struct. Biol.* **2017**, *197*, 279.
- [209] S. Zhu, Y. Ishida, K. Kuroda, K. Sumida, M. Ye, J. Wang, H. Pan, M. Taniguchi, S. Qiao, S. Shin, A. Kimura, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1.
- [210] A. V. Kolobov, D. J. Kim, A. Giussani, P. Fons, J. Tominaga, R. Calarco, A. Gruverman, *APL Mater.* **2014**, *2*, DOI 10.1063/1.4881735.
- [211] M. Liebmann, C. Rinaldi, D. Di Sante, J. Kellner, C. Pauly, R. N. Wang, J. E. Boschker, A. Giussani, S. Bertoli, M. Cantoni, L. Baldrati, M. Asa, I. Vobornik, G. Panaccione, D. Marchenko, J. Sanchez-Barriga, O. Rader, R. Calarco, S. Picozzi, R. Bertacco, M. Morgenstern, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 560.
- [212] J. E. Boschker, R. Wang, R. Calarco, *CrystEngComm* **2017**, *19*, 5324.

- [213] D. D. Awschalom, M. E. Flatté, *Nat. Phys.* **2007**, *3*, 153.
- [214] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 105.
- [215] A. P. Ubelis, *J. Eng. Phys.* **1982**, *42*, 309.
- [216] A. A. Volykhov, J. Sánchez-Barriga, A. P. Siroтина, V. S. Neudachina, A. S. Frolov, E. a. Gerber, E. Y. Kataev, B. Senkovsky, N. O. Khmelevsky, A. Y. Aksenenko, N. V. Korobova, A. Knop-Gericke, O. Rader, L. V. Yashina, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 8916.
- [217] S. Hu, R. Tang, C. Tian, W. Li, L. Feng, J. Zhang, L. Wu, *Adv. Mater. Res.* **2011**, *225–226*, 789.
- [218] S. Shi, M. Cao, C. Hu, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2057.
- [219] J. Schaumann, M. Loor, D. Ünal, A. Mudring, S. Heimann, U. Hagemann, S. Schulz, F. Maculewicz, G. Schierning, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 656.
- [220] B. Pelissier, H. Kambara, E. Godot, E. Veran, V. Loup, O. Joubert, *Microelectron. Eng.* **2008**, *85*, 151.
- [221] M. Aoukar, P. D. Szkutnik, D. Jourde, B. Pelissier, P. Michallon, P. Noé, C. Vallée, **n.d.**
- [222] C. Adenis, V. Langer, O. Lindqvist, *Acta Cryst. C* **1989**, *45*, 941.
- [223] N. Bouad, L. Chapon, R. M. Marin-Ayral, F. Bouree-Vigneron, J. C. Tedenac, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 189.
- [224] G. C. Sosso, S. Caravati, M. Bernasconi, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 095410.
- [225] W. Richter, A. Krost, U. Nowak, E. Anastassakis, *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter* **1982**, *49*, 191.
- [226] V. Bragaglia, K. Holldack, J. E. Boschker, F. Arciprete, E. Zallo, T. Flissikowski, R. Calarco, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 28560.
- [227] W. Richter, H. Köhler, C. R. Becker, *Phys. Status Solidi* **1977**, *84*, 619.
- [228] B. H. Torrie, *Solid State Commun.* **1970**, *8*, 1899.
- [229] A. S. Pine, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 356.
- [230] U. Ross, A. Lotnyk, E. Thelander, B. Rauschenbach, *J. Alloys Compd.* **2016**, *676*, 582.
- [231] R. Bardet, *Intern. Doc. (DPh-PFC-SIG, EUR-CEA-FC-885)* **1977**.
- [232] P. Zaumseil, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 528.
- [233] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537.
- [234] O. Lindqvist, W. Mark, J. Moret, *Acta Cryst. B* **1975**, *31*, 1255.
- [235] J. Moret, O. Lindqvist, *C.R. Acad. Sc. Paris C* **1972**, *275*, 207.
- [236] L. A. Demina, I. A. Khodyakova, V. A. Dolgikh, O. I. Vorob'eva, A. V. Novoselova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1981**, *26*, 312.
- [237] V. P. Itkin, C. B. Alcock, *J. Phase Equilibria* **1996**, *17*, 533.
- [238] L. Krusin-Elbaum, C. Cabral, K. N. Chen, M. Copel, D. W. Abraham, K. B. Reuter, S. M. Rossnagel, J. Bruley, V. R. Deline, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 141902.
- [239] P. Delpierre, S. Basolo, J. F. Berar, M. Bordesoule, N. Boudet, P. Breugnon, B. Caillot, B. Chantepie, J. C. Clemens, B. Dinkespiler, S. Hustache-Ottini, C. Meessen, M. Menouni, C. Morel, C. Mouget, P. Pangaud, R. Potheau, E. Vigeolas, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2007**, *572*, 250.
- [240] K. Medjoubi, T. Bucaille, S. Hustache, J. F. Béar, N. Boudet, J. C. Clemens, P. Delpierre, B. Dinkespiler, *J. Synchrotron Radiat.* **2010**, *17*, 486.
- [241] K. Medjoubi, A. Thompson, J. F. Béar, J. C. Clemens, P. Delpierre, P. Da Silva, B. Dinkespiler, R. Fourme, P. Gourhant, B. Guimaraes, S. Hustache, M. Idir, J. P. Itié, P. Legrand, C. Meneglier, P. Mercere, F. Picca, J. P. Samama, *J. Synchrotron Radiat.* **2012**, *19*, 323.
- [242] P. Fertey, P. Alle, E. Wenger, B. Dinkespiler, O. Cambon, J. Haines, S. Hustache, K. Medjoubi, F. Picca, A. Dawiec, P. Breugnon, P. Delpierre, C. Mazzoli, C. Lecomte, *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 1151.
- [243] I. K. Robinson, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 3830.
- [244] A. Caretta, B. Casarin, P. Di Pietro, A. Perucchi, S. Lupi, V. Bragaglia, R. Calarco, F. R. L. Lange, M.

- Wuttig, F. Parmigiani, M. Malvestuto, *Phys. Rev. B* **2016**, 045319, 1.
- [245] V. Bragaglia, A. Schnegg, R. Calarco, K. Holldack, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, 109, 141903.
- [246] P. F. Miceli, D. A. Neumann, H. Zabel, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 24.
- [247] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 9292.
- [248] T. Nonaka, G. Ohbayashi, Y. Toriumi, Y. Mori, H. Hashimoto, *Thin Solid Films* **2000**, 370, 258.
- [249] A. Velea, F. Sava, G. Socol, A. M. Vlaicu, C. Mihai, A. Lőrinczi, I. D. Simandan, *J. Non. Cryst. Solids* **2018**, 492, 11.
- [250] I. Hilmi, A. Lotnyk, J. W. Gerlach, P. Schumacher, B. Rauschenbach, *Mater. Des.* **2017**, 115, 138.
- [251] A. Lotnyk, U. Ross, S. Bernütz, E. Thelander, B. Rauschenbach, *Nat. Publ. Gr.* **2016**, 1.
- [252] J. Barthel, "<http://www.er-c.org/barthel/drprobe/index.html>," **n.d.**
- [253] J. Barthel, *Ultramicroscopy* **2018**, 193, 1.
- [254] J. M. Cowley, A. F. Moodie, *Acta Cryst.* **1957**, 10, 609.
- [255] E. J. Kirkland, *Advanced Computing in Electron Microscopy*, Springer US, **2010**.
- [256] Z. Sun, S. Kyrsta, D. Music, R. Ahuja, J. M. Schneider, *Solid State Commun.* **2007**, 143, 240.
- [257] N. Braidy, Y. Le Bouar, S. Lazar, C. Ricolleau, *Ultramicroscopy* **2012**, 118, 67.
- [258] M. M. J. Treacy, "<http://www.public.asu.edu/~mtreacy/DIFFaX.html>," **n.d.**
- [259] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, M. W. Deem, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1991**, 433, 499.
- [260] W. K. Njoroge, H.-W. Wöltgens, M. Wuttig, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2002**, 20, 230.
- [261] C. Peng, L. Wu, F. Rao, Z. Song, X. Zhou, M. Zhu, B. Liu, D. Yao, S. Feng, P. Yang, J. Chu, *Scr. Mater.* **2011**, 65, 327.
- [262] G. Betti Beneventi, L. Perniola, V. Sousa, E. Gourvest, S. Maitrejean, J. C. Bastien, a. Bastard, B. Hyot, a. Fargeix, C. Jahan, J. F. Nodin, a. Persico, a. Fantini, D. Blachier, a. Toffoli, S. Loubriat, a. Roule, S. Lhostis, H. Feldis, G. Reibold, T. Billon, B. De Salvo, L. Larcher, P. Pavan, D. Bensahel, P. Mazoyer, R. Annunziata, P. Zuliani, F. Boulanger, *Solid. State. Electron.* **2011**, 65–66, 197.
- [263] G. B. Beneventi, L. Perniola, A. Fantini, D. Blachier, A. Toffoli, E. Gourvest, S. Maitrejean, V. Sousa, C. Jahan, J. F. Nodin, A. Persico, S. Loubriat, A. Roule, S. Lhostis, H. Feldis, G. Reibold, T. Billon, B. De Salvo, L. Larcher, P. Pavan, D. Bensahel, P. Mazoyer, R. Annunziata, F. Boulanger, *2010 Proc. Eur. Solid State Device Res. Conf. ESSDERC 2010* **2010**, 313.
- [264] L. Perniola, V. Sousa, a. Fantini, E. Arbaoui, a. Bastard, M. Armand, a. Fargeix, C. Jahan, J.-F. Nodin, a. Persico, D. Blachier, a. Toffoli, S. Loubriat, E. Gourvest, G. B. Beneventi, H. Feldis, S. Maitrejean, S. Lhostis, a. Roule, O. Cueto, G. Reibold, L. Poupinet, T. Billon, B. De Salvo, D. Bensahel, P. Mazoyer, R. Annunziata, P. Zuliani, F. Boulanger, *IEEE Electron Device Lett.* **2010**, 31, 488.
- [265] T. Y. Yang, I. M. Park, B. J. Kim, Y. C. Joo, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 2007.
- [266] C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 3.
- [267] L. Fu, C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 106803.
- [268] L. Fu, C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 045302.
- [269] A. Shitade, H. Katsura, J. Kuneš, X. L. Qi, S. C. Zhang, N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 3.
- [270] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser, J. Kübler, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, 110, 100401.
- [271] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, M. Den Nijs, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 405.
- [272] C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 1.
- [273] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, *Science (80-.)* **2007**, 318, 766.
- [274] C. Kane, J. Moore, *Phys. World* **2011**, 32.
- [275] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, M. Z. Hasan, *Nature* **2008**, 452, 970.
- [276] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, a. Pal, H. Lin, a. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, M. Z. Hasan, *Nat. Phys.* **2009**, 5, 398.

Résumé

Super-réseaux GeTe/Sb₂Te₃ pour les mémoires iPCM : croissance PVD par épitaxie van der Waals et étude de leur structure

Afin de faire face à la demande croissante de mémoires de plus en plus performantes dans les systèmes informatiques, de nouvelles technologies se sont développées. Parmi elles, les mémoires résistives à changement de phase (ou PCM pour *Phase-Change Memory*) ont des propriétés et une maturité suffisante pour développer les nouvelles mémoires SCM (pour *Storage Class Memory*) comme en témoigne la récente commercialisation des produits Optane™ par la firme INTEL®. Néanmoins, la consommation énergétique des PCM lors de leur programmation reste élevée, ce qui limite leurs performances. L'intégration de super-réseaux (GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m dans des mémoires dites iPCM (pour *interfacial Phase-Change Memory*) est une des voies les plus prometteuse pour permettre une diminution significative des courants de programmation. Cependant, le mécanisme de transition des iPCM et la structure du matériau dans ses deux états de résistances sont encore méconnus. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'élaborer des super-réseaux (GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m ($m = 1, 2, 4$ et 8) cristallins, de déterminer leur structure puis de les intégrer dans des dispositifs mémoires. La pulvérisation cathodique alternée des matériaux GeTe et Sb₂Te₃ dans un équipement industriel de dépôt est utilisée pour effectuer l'épitaxie van der Waals de ces super-réseaux. Une optimisation du procédé par l'ajout d'une cible de Te en co-pulvérisation avec la cible de Sb₂Te₃ montre l'obtention de super-réseaux stœchiométriques présentant la périodicité souhaitée, ainsi qu'une orientation des plans cristallins (0 0 *l*) parallèle à la surface du substrat. Une description de l'ordre atomique local des super-réseaux ainsi optimisés est ensuite menée par l'étude d'images HAADF-STEM couplée à des simulations. Celle-ci révèle un phénomène d'inter-diffusion entre les couches de GeTe et de Sb₂Te₃ déposées aboutissant à la formation locale de Ge_xSb_yTe_z rhomboédriques, des mesures quantitatives de l'occupation des plans atomiques en Ge/Sb confirment aussi le phénomène. De plus, un modèle de structure à longue distance de ces super-réseaux considérant un empilement aléatoire de blocs cristallins permet la simulation des courbes de diffraction obtenues expérimentalement. Enfin, les premières intégrations des super-réseaux (GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m dans des dispositifs mémoires mettent en évidence une réduction importante des courants de programmation jusqu'à 4 fois inférieurs à une PCM et avec une endurance dépassant les 10⁷ cycles.

Abstract

GeTe/Sb₂Te₃ superlattices for iPCM memories: PVD growth by van der Waals epitaxy and study of their structure

In order to satisfy the demand for more and more efficient memory in computer systems, new technologies have been developed. Among the latter resistive phase-change memories (PCM) exhibit capacities and sufficient maturity to achieve the so-called new SCM (for Storage Class Memory) devices as evidenced by the recent commercialization of Optane™ products by INTEL®. Nevertheless, PCM still require strong electrical consumption limiting their performance. Integration of (GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m superlattices in so-called iPCM (for interfacial Phase Change Memory) was shown to permit a significant decrease in programming currents. However, the switching mechanism of this memory and the structure of the material in its two resistance states are still under debate. The aim of this thesis is therefore to deposit crystalline (GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m ($m = 1, 2, 4$ et 8) superlattices, to determine their structure and to integrate them into memory devices. GeTe and Sb₂Te₃ materials are alternately deposited by means of sputtering in an industrial deposition tool to perform van der Waals epitaxy of these superlattices. Stoichiometric superlattices with the desired periodicity and with an orientation of the (0 0 *l*) crystalline planes parallel to the surface of the substrate are obtained by innovative co-sputtering of Sb₂Te₃ and Te targets during Sb₂Te₃ deposition. A description of the local atomic order of superlattices is then carried out by studying HAADF-STEM images coupled to simulations. Intermixing between GeTe and Sb₂Te₃ deposited layers is thus revealed, leading to the local formation of rhombohedral Ge_xSb_yTe_z. Quantitative measurements of the Ge/Sb atomic plans occupation in further confirm the phenomenon. A long-range order structural model of superlattices by means of random stacking of crystalline blocks allows the simulation of experimental diffraction curves. Finally, the first integrations of (GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m (with $m = 1, 2, 4$ et 8) superlattices in devices demonstrate a programming current up to 4 times lower than a PCM reference with an endurance exceeding 10⁷ cycles.