



HAL
open science

Simulation des mécanismes de changement de phase dans des mémoires PCM avec la méthode multi-champ de phase

Raphaël Bayle

► **To cite this version:**

Raphaël Bayle. Simulation des mécanismes de changement de phase dans des mémoires PCM avec la méthode multi-champ de phase. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Institut Polytechnique de Paris, 2020. Français. NNT : 2020IPPAX035 . tel-03043958

HAL Id: tel-03043958

<https://theses.hal.science/tel-03043958v1>

Submitted on 7 Dec 2020

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.

Simulation des mécanismes de changement de phase dans des mémoires PCM avec la méthode multi-champ de phase

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris
préparée à l'Ecole Polytechnique

École doctorale n°626 : Ecole Doctorale de l'Institut Polytechnique de
Paris (EDIPP)
Spécialité de doctorat : Physique

Thèse présentée et soutenue à Grenoble, le 7 Juillet 2020, par

Raphaël Bayle

Composition du Jury :

Jean-Marc Debierre Professeur des universités Aix-Marseille Université (IM2NP)	Président
Benoit Appolaire Professeur des universités, Université de Lorraine (Institut Jean Lamour)	Rapporteur
Alain Claverie Directeur de recherche, CNRS (CEMES)	Rapporteur
Roberto Simola Ingénieur de recherche, STMicroelectronics	Examineur
Mathis Plapp Directeur de recherche, CNRS (PMC)	Directeur de thèse
Olga Cueto Ingénieur de recherche, CEA LETI (LSM)	Invitée

Table des matières

Remerciements	5
Introduction	6
Chapitre 1: Les mémoires à changement de phase	11
1.1 Considérations générales sur les mémoires à changement de phase	12
1.1.1 Principe de fonctionnement	12
1.1.2 Historique des mémoires à changement de phase	13
1.1.3 Remarques terminologiques	13
1.2 L'alliage germanium-antimoine-tellure	15
1.2.1 Les propriétés attendues d'un matériau pour les PCM	15
1.2.2 L'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	16
1.2.3 L'alliage GeSbTe enrichi en germanium	19
1.3 La structure de cellule PCM Wall	22
Chapitre 2: Modèles de champs de phase pour l'étude de la cristallisation	26
2.1 Solidification et simulation	27
2.1.1 Considérations générales sur la solidification	27
2.1.2 Les techniques de simulation permettant l'étude de la solidification	28
2.2 Cristallisation d'un corps pur	29
2.2.1 Considérations générales et thermodynamiques	29
2.2.2 L'équation d'Allen-Cahn	32
2.2.3 La théorie classique de la germination	36
2.2.4 Applications aux PCM	37
2.3 Solidification non congruente, formulation grand potentiel	40
2.3.1 Thermodynamique de la solidification dans un binaire	40
2.3.2 Modèle de la cristallisation dans un binaire - formulation grand potentiel	43
2.3.3 Mûrissement d'Ostwald	45
2.4 Diagramme de phase eutectique et modélisation multi-champ de phase	46
2.4.1 Diagramme de phase eutectique	46

2.4.2	Modèle multi-champ de phase	47
2.5	Modèle à champ d'orientation	49
2.5.1	Historique de la modélisation des polycristaux	49
2.5.2	Le modèle HMP	51
Chapitre 3: Modèle de champ de phase pour la cristallisation dans l'alliage GeSbTe enrichi en germanium		53
3.1	Modélisation thermodynamique	54
3.1.1	Hypothèses sur la composition de l'alliage et les phases en présence	54
3.1.2	Modélisation des courbes d'énergie libre des phases	55
3.2	Modèle de champ de phase pour l'étude de la cristallisation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	57
3.2.1	Modèle sans prise en compte de l'orientation	60
3.2.2	Équations d'évolution temporelle avec couplage aux champs d'orientation	63
3.3	Calibration du modèle	66
3.3.1	Calibration des paramètres d'interface	66
3.3.2	Calibration cinétique	66
Chapitre 4: Simulation de la cristallisation isotherme d'une couche mince d'alliage germanium-antimoine-tellure enrichi en germanium		72
4.1	Traitement de la germination	73
4.1.1	Scénario de germination	75
4.1.2	Équation d'Euler-Lagrange et introduction des nuclei	76
4.2	Résultats de simulation	78
4.2.1	Description physique et numérique du système simulé	78
4.2.2	État initial	78
4.2.3	Croissance de la phase Ge	81
4.2.4	Apparition et croissance de la phase GST	81
4.2.5	Mûrissement	82
4.3	Comparaison à une image obtenue par microscopie à transmission électronique	84
Chapitre 5: Simulation de la cristallisation et de l'amorphisation des cellules mémoires lors des opérations SET et RESET		87
5.1	Champs thermiques issus du modèle électrothermique	89
5.2	Simulation de la recristallisation associée à un courant d'écriture de type SET	90
5.2.1	Étude de la recristallisation à partir d'un état initial sans mûrissement	90
5.2.2	Étude de la recristallisation à partir d'un état initial dans un état de mûrissement avancé	102
5.3	Simulation de l'amorphisation lors de l'opération RESET	105
5.3.1	Simulation de l'opération RESET à partir d'un état initial avec une structure n'ayant pas mûri	105
5.3.2	Simulation de l'opération RESET à partir d'un état initial avec une structure ayant mûri	106
5.4	Comparaison aux expériences	108
Conclusion		111

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit est issu d'une collaboration entre STMicroelectronics, le Laboratoire de Simulation et Modélisation (LSM) du CEA Leti et le laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) de l'École Polytechnique et du CNRS. Mes remerciements vont en premier lieu à STMicroelectronics qui a financé cette thèse. Un grand merci à mes encadrants, Olga Cueto, Mathis Plapp et Serge Blonkowski, pour leur soutien, leur bienveillance tout au long de la thèse et tout ce que j'ai appris grâce à eux. Je tiens à remercier spécialement Thomas Philippe et Hervé Henry du PMC ainsi que Marie-Claire Cyrille, Gabriele Navarro, Benoît Sklénard et Thierry Poiroux du CEA Leti pour les discussions que nous avons eu ensemble et l'aide qu'ils m'ont apportée. Je souhaite exprimer mes remerciements au LSM pour ces trois années passées en votre compagnie. En particulier, merci aux camarades thésards pour les sympathiques pauses que nous avons passé ensemble. Pour finir, merci à ma famille, à ceux qui m'ont soutenu par leur amitié au cours de ces trois ans, et à ceux qui ont relu des passages de ce manuscrit.

Introduction

La question de la transmission des savoirs, qu'elle soit interpersonnelle ou intergénérationnelle, est centrale dans l'histoire de l'humanité. Cette transmission, autrefois principalement orale, a été largement accompagnée, voire remplacée, par une transmission reposant sur l'utilisation de supports physiques. De la peinture rupestre jusqu'à l'écriture, l'être humain a cherché continuellement à laisser une trace de son passage dans ce monde - vraisemblablement dans l'idée de confier à ses successeurs un savoir issu de ses propres tâtonnements - et à inventer des moyens permettant de véhiculer diverses informations.

Au XXI^e siècle, le réseau internet se révèle être une forme de mémoire collective et un vecteur efficace de transmission des savoirs. Les informations que l'on trouve sur ce réseau sont fréquemment qualifiées de dématérialisées. Mais si le terme de dématérialisation est employé pour désigner le stockage de données par des moyens informatiques, il n'en reste pas moins que ces données sont présentes sur des supports physiques. Ces supports ont été en constante évolution au cours du siècle passé et peuvent être de natures variées. Lors des débuts de l'informatique, le stockage des programmes a d'abord été réalisé sur des cartes perforées du type de celles représentées à la figure 1. Des mémoires RAM (*random access memory*) ont ensuite été développées à la fin des années 1940, puis en 1956 les premiers disques durs ont été réalisés. Ces derniers se sont, par la suite, imposés comme des moyens efficaces et peu onéreux de stocker de grandes quantités d'informations. Mais, au delà de leur capacité de stockage, d'autres caractéristiques des mémoires, comme leurs temps de lecture et d'écriture ou encore la qualité de la rétention de leurs informations, doivent être prises en compte. À titre d'exemple, un disque dur a des temps d'accès très longs : c'est pourquoi, dans un ordinateur, différents types de mémoires sont utilisés. Ainsi, la mémoire qui communique avec le processeur doit nécessairement être une mémoire à accès rapide ; c'est la mémoire RAM qui remplit cette fonction.

Idéalement, pour éviter que ces mémoires n'aient à communiquer entre elles, il serait souhaitable qu'il existe une mémoire universelle qui puisse satisfaire les contraintes associées à chaque finalité de la mémoire. De nombreux efforts sont donc encore actuellement fournis pour développer de nouvelles technologies de mémoires. En particulier, de multiples recherches sont menées sur les mémoires non volatiles, c'est-à-dire les mémoires n'ayant pas

besoin d'être alimentées pour conserver une information.

Les deux types de mémoires non volatiles commercialisées à grande échelle sont actuellement les disques durs et les mémoires Flash SSD (*solid-state drive*) mais plusieurs autres technologies utilisant divers effets physiques sont en cours de développement :

- dans les mémoires ferroélectriques FeRAM (*Ferroelectric random access memory*), l'information stockée est contenue dans la polarisation électrique d'un matériau,
- les mémoires magnétiques MRAM utilisent des domaines magnétiques pour stocker une information,
- les mémoires OxRAM sont des mémoires résistives dont le contraste de résistivité est dû à la formation ou à la dissolution, au sein d'un oxyde métallique, d'un filament conducteur reliant deux électrodes qui encapsulent cet oxyde,
- les mémoires à changement de phase PCM (*phase change memory*) reposent sur la différence de résistivité entre la phase amorphe et la phase cristalline de certains matériaux ; ce changement de phase est réalisé par des changements de température induits par des impulsions de courant dont les caractéristiques déterminent l'état de la cellule : d'un courant bref et intense résulte la fusion et la trempe du matériau, ce qui l'amène à l'état amorphe ; l'application d'une impulsion de plus longue durée et d'intensité lentement décroissante permet la cristallisation du matériau à changement de phase.

Ces différentes technologies présentent chacune des avantages et des inconvénients différents : à l'heure actuelle, aucune d'entre elles ne dépasse pleinement les autres, comme on peut l'observer à la figure 2. Les mémoires à changement de phase présentent néanmoins d'indiscutables atouts ; leur temps d'accès, leur latence de lecture et leur capacité à être miniaturisées en font l'une des nouvelles technologies de stockage de données les plus prometteuses.

Cependant, comme pour la plupart des mémoires, une limitation demeure : alors qu'en conditions normales d'utilisation, les mémoires à changement de phase proposent une bonne rétention des informations qu'elles contiennent, la qualité de leur rétention diminue significativement lorsque la température de leur environnement s'élève. Cette limitation rend impossible leur utilisation pour certaines applications. En particulier, dans le secteur de l'automobile, les mémoires doivent pouvoir supporter des températures supérieures à 300°C.

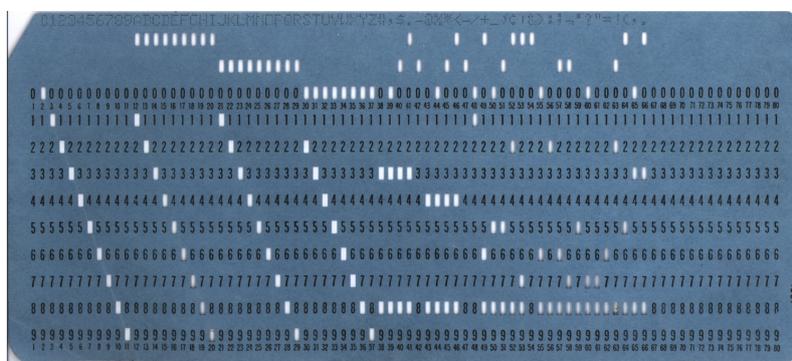


FIGURE 1 – Carte perforée au format IBM 80-colonnes, format introduit en 1928.

La faiblesse de la rétention à haute température vient de ce qu'une cellule dans l'état amorphe peut recristalliser spontanément, en dehors de toute opération d'écriture contrôlée par une impulsion de courant. Avec les matériaux à changement de phase les plus utilisés, les températures de cristallisation sont de l'ordre de 150°C ; cette température de cristallisation de 150°C est, par exemple, celle de l'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Il convient donc de trouver d'autres matériaux qui cristallisent à des températures plus élevées.

La société STMicroelectronics, fabricant de semi-conducteurs, a retenu l'utilisation d'un nouvel alliage. Il s'agit d'un alliage germanium-antimoine-tellure, mais dont la stœchiométrie est différente de celle du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: c'est un alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ qui a été enrichi en germanium. Un tel enrichissement en germanium de l'alliage permet l'élévation de la température de cristallisation de celui-ci. Néanmoins, la modification de stœchiométrie de l'alliage s'accompagne de la perte d'une caractéristique de la cristallisation : alors que le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallise de manière congruente, c'est-à-dire selon une seule phase et sans changement de composition, des hétérogénéités de composition sont observées après la cristallisation de l'alliage germanium-antimoine-tellure enrichi en germanium. Ces effets de ségrégations peuvent, selon l'enrichissement en germanium dans l'alliage, aller jusqu'à impliquer l'apparition d'une nouvelle phase proche du germanium pur.

Les propriétés du matériau cristallisé sont grandement influencées par la répartition des espèces et des phases. En particulier, la température de fusion du germanium étant très supérieure à celle du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, la présence d'un grain de germanium de grande taille pourrait ralentir, voire empêcher, la fusion du matériau et, par conséquent, nuire à l'opération d'amorphisation. En outre, la migration des espèces et l'évolution des microstructures au sein d'un point mémoire est utile en vue d'acquérir une meilleure compréhension du vieillissement de celle-ci.

La simulation numérique permet de reproduire, au moyen d'un modèle physique et de son implémentation informatique, le comportement d'un système. Une fois établi un modèle

Caractéristique	STT-MRAM	OxRAM	PCM	FeRAM	Flash-NOR
Surface en F^2	$20F^2$	$4F^2$	$4F^2$	$22F^2$	$10F^2$
Latence de lecture	35 ns	N.D.	12 ns	40 ns	15 ns
Temps d'écriture / d'effacement	35 ns	< 1 ns	100 ns	65 ns	10 ms
Durée de rétention	> 10 ans	> 10 ans	> 10 ans	10 ans	10 ans
Endurance (cycles)	10^{12}	$> 10^{12}$	10^9	10^{14}	10^5
Tension de fonctionnement maximale	1.8 V	3 V	3 V	3.3 V	10 V
Énergie de programmation (J/bit)	3×10^{-12}	$< 10^{-12}$	6×10^{-12}	3×10^{-14}	10^{-10}

FIGURE 2 – Comparatif des performances des différentes technologies de mémoire émergente et comparaison à la mémoire Flash [1].

représentant le système, ce dernier étant alors caractérisé par des grandeurs aisément modifiables, il est alors possible d'étudier un grand nombre de variations du système ; tel est l'intérêt principal de la simulation.

Dans le cadre des mémoires à changement de phase, la simulation permet également d'accéder à des échelles de temps et d'espace difficilement accessibles à l'expérience, les opérations se déroulant sur des temps de l'ordre de la centaine de nanosecondes dans un volume de matériau dont la longueur caractéristique est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ce fait rend particulièrement intéressante la simulation mais est également une source de difficultés supplémentaires : une comparaison complète des résultats de simulation temporelle avec l'expérience n'est pas possible. En particulier, au premier instant de la cristallisation d'un amorphe se produit le phénomène de germination où apparaissent des germes cristallins qui initialisent la cristallisation. Ce phénomène, stochastique et théorisé uniquement dans des cas particuliers, peut difficilement être étudié par l'expérience : pour autant que nous le sachions, dans le cas de l'alliage germanium-antimoine-tellure, aucun travail portant sur la germination n'a été publié.

Diverses techniques de simulation ont pour objet l'étude des changements de phase dans les matériaux. Les modèles de champs de phase sont des modèles continus permettant le suivi d'interfaces séparant des domaines occupés par diverses phases. Ces modèles sont largement utilisés en métallurgie. Ils sont mathématiquement constitués d'un ensemble d'équations aux dérivées partielles. Ces équations peuvent être couplées à d'autres équations rendant compte d'autres phénomènes physiques tels que le transport d'espèces ou l'évolution de la température dans le matériau : l'utilisation de modèles de champ de phase pour la modélisation des mémoires à changement de phase semble donc naturelle.

Aucun modèle prenant en compte la microstructure d'un alliage dont la cristallisation n'est pas congruente n'a été développé pour l'étude des mémoires à changement de phase. Nous avons élaboré un modèle multi-champ de phase pour étudier les mémoires utilisant l'alliage germanium-antimoine-tellure enrichi en germanium. En outre, les modèles de champ de phase reposent sur une description thermodynamique des matériaux ; celle-ci n'étant pas disponible dans le cas de l'alliage considéré, un modèle thermodynamique simplifié représentant ce matériau a été développé. Enfin, le matériau est polycristallin. Un moyen efficace de reproduire la structure polycristalline d'un matériau dans un modèle de champ de phase est de coupler les champs de phase à un ou plusieurs champs d'orientation. Des modèles où un tel couplage est mis en place existent, mais pas lorsque le matériau peut cristalliser en plusieurs phases distinctes. Une extension de ces modèles à champs d'orientation dans le cas d'un modèle multi-champ de phase est développée pour la première fois dans ce travail.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres. Dans le premier chapitre, un état de l'art concernant les mémoires à changement de phase et leurs enjeux principaux est proposé. Le deuxième chapitre présente différents modèles de champ de phase reproduisant plusieurs phénomènes impliqués dans la cristallisation de l'alliage germanium-antimoine-tellure enrichi en germanium. Ces modèles de champ de phase portent notamment sur les prises en compte du couplage avec le transport d'espèces, de la cristallisation lorsque plusieurs phases peuvent apparaître dans le système et, enfin, de la structure polycristalline d'un matériau par couplage d'un modèle à un champ de phase avec un champ d'orientation. Au chapitre 3, un modèle thermodynamique reposant sur une approximation quasibinaire - c'est-à-dire sur

l'hypothèse que le ratio entre deux des trois espèces, en l'occurrence entre l'antimoine et le tellure, est toujours constant - est présenté. Dans ce modèle, il est considéré que l'alliage cristallise en une phase riche en germanium et en une phase dont la composition est proche du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Dans ce même chapitre, est présenté le modèle multi-champ de phase avec prise en compte de la structure polycristalline permettant de reproduire la propagation d'interfaces entre les trois phases impliquées. Dans le chapitre 4, une méthodologie permettant de simuler la cristallisation isotherme d'une couche mince de l'alliage germanium-antimoine-tellure enrichi en germanium est déterminée : un scénario de germination, en accord avec le modèle thermodynamique développé pour l'alliage et avec des constatations expérimentales, est employé pour initialiser la cristallisation ; le modèle de champ de phase établi au chapitre précédent est ensuite employé pour permettre le suivi des interfaces entre les domaines occupés par les différentes phases.

Enfin, dans le chapitre 5, on présente des résultats de simulation dans lesquels le modèle développé au chapitre 3 est couplé à des champs thermiques caractéristiques de ceux obtenus durant les opérations d'écriture des mémoires, afin de reproduire l'évolution de la répartition des phases et des espèces lors de celles-ci. Ces simulations sont initialisées par des états finaux de simulation obtenus dans le chapitre 4. Une étude portant sur la répartition du germanium à l'issue des opérations d'écriture est réalisée à partir des simulations et est comparée aux résultats expérimentaux disponibles à ce propos.

CHAPITRE 1

Les mémoires à changement de phase

Sommaire

1.1	Considérations générales sur les mémoires à changement de phase	12
1.1.1	Principe de fonctionnement	12
1.1.2	Historique des mémoires à changement de phase	13
1.1.3	Remarques terminologiques	13
1.2	L'alliage germanium-antimoine-tellure	15
1.2.1	Les propriétés attendues d'un matériau pour les PCM	15
1.2.2	L'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	16
1.2.3	L'alliage GeSbTe enrichi en germanium	19
1.3	La structure de cellule PCM Wall	22

1.1 Considérations générales sur les mémoires à changement de phase

1.1.1 Principe de fonctionnement

Les mémoires à changement de phase, abrégé PCM pour *Phase Change Memories*, sont un type de mémoires non volatiles particulièrement prometteuses utilisées en microélectronique [2]. Elles reposent sur l'important contraste de résistivité électrique qui existe entre la phase cristalline et la phase amorphe de certains matériaux [3]. Pour ces matériaux, la phase cristalline est bonne conductrice tandis que la phase amorphe a une faible conductivité, à basse tension du moins. On appelle RESET l'état de forte résistivité où la cellule est amorphe et SET l'état de faible résistivité où la cellule est cristalline ; ces deux états sont respectivement associés au '0' et au '1' informatique. Les transitions de phase entre ces deux états, amorphe et cristallin, sont activées thermiquement. Cette activation thermique se fait par effet Joule : un courant est envoyé dans la cellule mémoire pour déclencher la transition de phase. Si ce courant est bref et intense, le matériau du point mémoire fond et se solidifie sans avoir eu le temps de cristalliser ; une trempe a lieu et l'état amorphe est alors obtenu. Si, au contraire, le courant, et donc la température, décroissent lentement, la réorganisation microscopique des atomes permettant la cristallisation du matériau devient possible et c'est l'état cristallin qui est obtenu. Ces deux scénarios sont illustrés sur la figure 1.1.

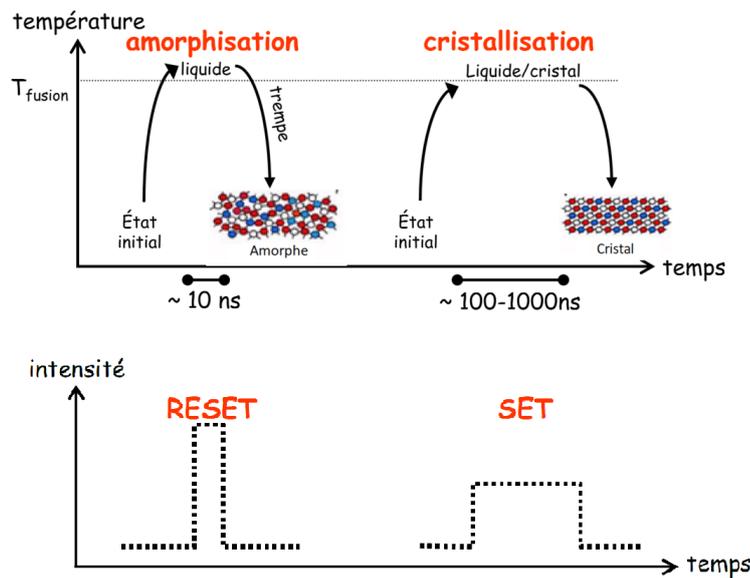


FIGURE 1.1 – Principe de fonctionnement d'une mémoire PCM et profils des courants associés aux états SET et RESET. [4]

La lecture de l'état du point mémoire est réalisée en appliquant une tension suffisamment faible pour ne pas perturber l'état de la cellule : si, à partir de cette tension, le courant est supérieur à un certain seuil la cellule est considérée dans l'état SET, sinon elle est considérée dans l'état RESET.

Dans le travail présenté, on s'intéresse exclusivement au comportement d'un point mémoire, c'est-à-dire à un volume d'alliage stockant un bit. Dans les composants mémoire commercialisés, de nombreux points sont présents et se doivent d'être rendus accessible en lecture comme en écriture. Pour cela, les points sont agencés selon des architectures spécifiques, comme celle dont est représentée une coupe réalisée en microscopie à transmission électronique à la figure 1.2. L'accès en écriture et en lecture se fait au moyen de transistors qui permettent la sélection du point mémoire à considérer.

1.1.2 Historique des mémoires à changement de phase

Historiquement, c'est en 1961 qu'est déposé le premier brevet portant sur un dispositif préfigurant les mémoires à changement de phase [5]. Il s'agit d'un composant électronique présentant des états de résistivité variables et réversibles, pouvant donc être utilisé comme mémoire. En 1970 est présenté un prototype de PCM [6]. Cependant, les performances des PCM dépendent fortement de la taille des dispositifs : une cellule de grande taille nécessitera notamment beaucoup d'énergie pour changer d'état. Ainsi, tant que les cellules ne pouvaient pas être suffisamment miniaturisées, stocker de l'information dans la phase d'un matériau n'était pas envisageable. C'est avec le CD réinscriptible, à la fin des années 1980, que la première commercialisation de mémoires à changement de phase a lieu [7]. En effet, même si dans le contexte du disque optique, la propriété mise en jeu pour coder l'information binaire n'est pas la résistivité mais la réflectivité optique, c'est bien un changement de phase entre un matériau amorphe et un matériau cristallin qui permet de stocker l'information. En 2018 est sortie la gamme Optane[®] issue d'une collaboration entre Intel et Micron, qui repose sur des mémoires à changement de phase.

1.1.3 Remarques terminologiques

Les deux états impliqués dans les mémoires à changement de phase sont l'état amorphe et l'état cristallin. Le terme d'amorphe, signifiant étymologiquement *sans forme*, désigne un milieu dans lequel il n'existe pas d'ordre à moyenne et grande distances entre les atomes. Parmi les matériaux amorphes, on retrouve les liquides et les verres ; les liquides, qui sont stables au dessus d'une certaine température appelée température de fusion, voient leurs atomes désordonnés à cause de l'agitation thermique qu'ils subissent, tandis que les verres, qui existent sous une température appelée température de transition vitreuse, présentent une structure figée, hors d'équilibre, dont le caractère désordonné provient de l'impossibilité, aux échelles de temps d'étude, qu'ont les atomes à se réordonner vers leurs structures d'équilibre. Habituellement cette structure désordonnée est obtenue par trempe, c'est-à-dire par refroidissement brutal, d'un liquide. Cependant le terme de verre peut désigner de manière plus générale un matériau amorphe présentant le phénomène de transition vitreuse, c'est-à-dire

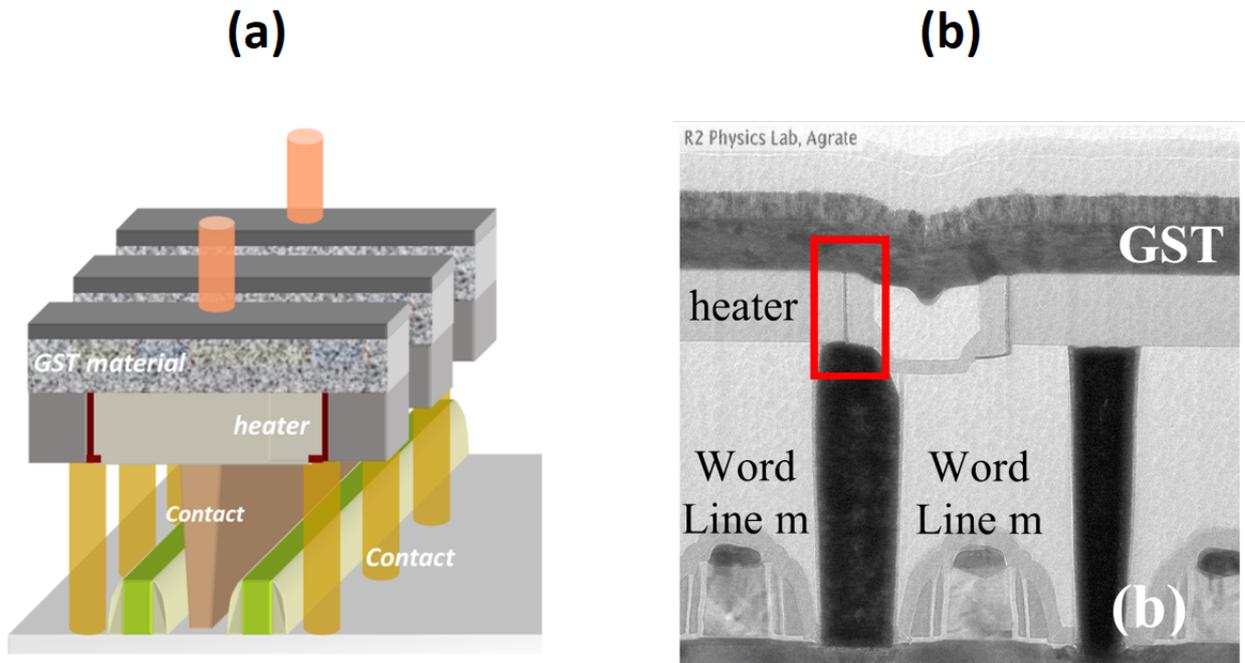


FIGURE 1.2 – Les images (a) et (b) sont respectivement un schéma en trois dimensions et une coupe réalisée en microscopie à transmission électronique d’une architecture de mémoire PCM : elle se compose de la superposition du matériau à changement de phase GST et d’un ensemble de transistors et de connexions permettant la sélection du point mémoire à considérer. Le terme *heater* fait référence à l’électrode situé sous la couche de matériau à changement de phase et le terme *Word Line* fait référence à la connexion qui active les transistors permettant l’accès à un ensemble de bits. La structure du point mémoire utilisée dans cette architecture est celle présentée à la section 1.3 de ce chapitre et représentée à la figure 1.11. Ces deux images proviennent respectivement des travaux F. Arnaud et al. [8], image (a), et de de ceux de P. Zuliani et al. [9], image (b).

présentant une diminution de sa viscosité sans changement de phase lorsqu'il est chauffé. Le terme de verre, au cours de ce travail, fera référence à cette seconde définition.

1.2 L'alliage germanium-antimoine-tellure

1.2.1 Les propriétés attendues d'un matériau pour les PCM

Le matériau utilisé pour les mémoires à changement de phase doit avoir des propriétés bien spécifiques. Une des caractéristiques fondamentales du matériau est sa température de cristallisation. Une température de cristallisation élevée exige que l'on apporte une quantité importante d'énergie pour que le changement d'état de la cellule ait lieu. Une mémoire utilisant un tel matériau consommera alors une quantité importante d'énergie et s'échauffera fortement. En revanche, si la température de cristallisation est trop basse, une cellule dans son état amorphe risque de cristalliser spontanément dès lors que la température de son environnement s'élève, voire même à température ambiante. Dans ce cas, l'information est perdue. Ainsi, un compromis doit être trouvé afin d'avoir un matériau qui permette une bonne rétention de l'information tout en utilisant une énergie raisonnable pour changer d'état [10] [11]. La vitesse de cristallisation est aussi une propriété importante : le matériau doit pouvoir rapidement cristalliser afin que les PCM puissent avoir un temps d'écriture compétitif par rapport aux autres technologies de mémoire existantes. La température de transition vitreuse correspond à la température pour laquelle une brusque chute de la viscosité est observée dans le matériau. En-deçà de cette température, le matériau peut être considérée comme figé et, en particulier, son évolution sur des durées de l'ordre de grandeur de l'année est négligeable. Cette température de transition vitreuse doit être supérieure à la température d'utilisation des dispositifs, afin de garantir le stockage d'information à long terme. Enfin, le contraste de résistivité entre les phases amorphe et cristalline doit être élevé, idéalement différer de plusieurs ordres de grandeur, afin que l'état de la cellule puisse clairement être lu.

Il apparaît ainsi que les matériaux pouvant être utilisés dans les PCM doivent satisfaire des critères précis, et pouvant sembler en opposition : qualitativement, il faut que la phase amorphe et cristalline aient des structures suffisamment proches pour que la réorganisation puisse se faire rapidement, mais il faut aussi que la phase amorphe et la phase cristalline soient suffisamment différentes du point de vue de leurs propriétés électroniques. Des études comparant divers matériaux ont été menées afin de déterminer lesquels seraient les plus à même d'être utilisés dans des PCM ; D. Lencer établit notamment un lien fort entre les propriétés des liaisons électroniques des matériaux et leurs comportements de changement de phase [12].

Il est à noter que dans cette section nous parlons de température de cristallisation. Dans la réalité, une telle température n'existe pas. À chaque température suffisamment basse est associée une cinétique de cristallisation. Théoriquement, quitte à attendre suffisamment longtemps, potentiellement un temps qui semble infini à échelle humaine, le matériau pourrait cristalliser à toute température. Malgré tout cette notion de température de cristallisation garde un sens et un intérêt pratique si elle est associée à une échelle de temps : les tempé-

ratures de cristallisation mentionnées sont données relativement aux temps caractéristiques des changements d'état dans les PCM. Lorsqu'il s'agit des opérations internes aux mémoires, l'échelle de temps est comprise entre la dizaine de nanosecondes et quelques microsecondes. En revanche en ce qui concerne la rétention des données, l'ordre de grandeur des temps d'étude doit être celui de la durée de vie des dispositifs et se compter en années.

1.2.2 L'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

L'alliage germanium-antimoine-tellure a été étudié dès 1987 par Yamada et al. [7] [13]. Cet alliage figure parmi les alliages les plus étudiés en ce qui concerne les PCM. En particulier, le composé défini $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ présente une cristallisation congruente et rapide autour de 150°C [14] [15]. Le caractère congruent de la cristallisation signifie que, lors de celle-ci, il n'y a pas de changement local de composition. Cette propriété permet que toutes les propriétés physiques soient homogènes dans tout le point mémoire. La température de transition vitreuse du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est de 110°C [14]. Cette température permet une bonne stabilité de l'état amorphe pour des températures d'utilisation classique de PCM.

Il est aussi admis que l'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ reproduit les comportements des liquides fragiles [14] [16] : si habituellement, le coefficient cinétique de cristallisation est proportionnel à l'inverse de la viscosité, les liquides fragiles présentent une décroissance plus lente de leur cinétique de cristallisation lorsque la viscosité augmente. Cette caractéristique permet à cet alliage de cristalliser rapidement sur une large gamme de températures entre sa température de transition vitreuse et sa température de fusion.

La vitesse maximale de cristallisation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est de l'ordre du mètre par seconde. Pour un dispositif dont la taille caractéristique est de l'ordre de la centaine de nanomètres, on peut donc en déduire des temps nécessaires à la cristallisation de l'ordre de la centaine de nanosecondes. En considérant initialement un mélange liquide et en supposant que l'on refroidit instantanément le mélange, des zones liquide à température inférieure à la température de fusion vont subsister. On appelle surfusion l'écart entre la température de fusion et la température de l'alliage refroidi mais encore liquide. Les vitesses de cristallisation en fonction de la surfusion sont représentées sur la figure 1.3. On constate que la vitesse atteint sa valeur maximale de près de 3 m/s aux environs de 400°C , soit pour une surfusion de 220°C . Qualitativement, la forme en cloche de la courbe peut être expliquée ainsi : à faible surfusion la différence d'énergie libre entre le cristal et l'amorphe est faible mais la mobilité des atomes est grande alors qu'à forte surfusion la différence d'énergie libre est plus grande mais l'abaissement de la température rend plus difficile les réorganisations atomiques permettant la cristallisation, celles-ci étant des événements thermiquement activés. La notion de différence d'énergie libre, qui quantifie le gain de stabilité obtenu lors la cristallisation, et d'évènement thermiquement activé sont développés plus précisément au cours du deuxième chapitre.

Une autre propriété de l'alliage GeSbTe (parfois abrégé GST) à l'origine de son succès comme matériau pour les PCM est sa propriété de basculement électronique [17] [18] : le GST amorphe auquel on applique une tension est isolant jusqu'à une certaine tension seuil à partir de laquelle il devient conducteur. Cet effet a été observé par Ovshinski en 1968 [19].

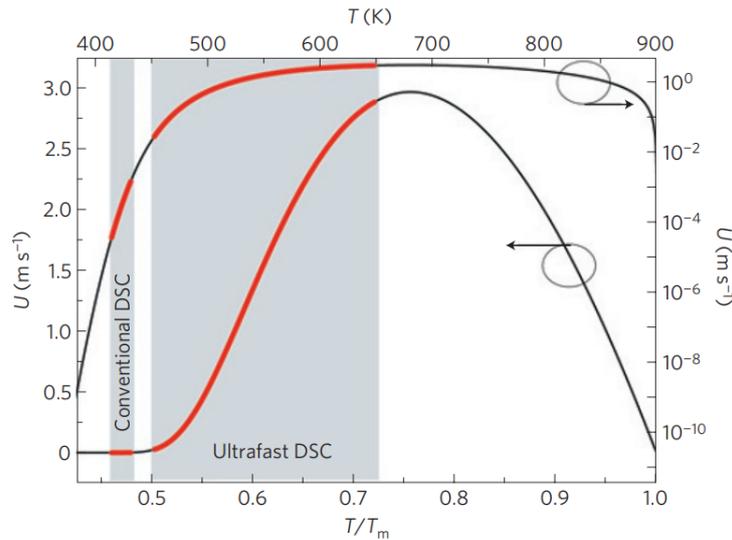


FIGURE 1.3 – Vitesse de cristallisation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en fonction de la surfusion de l'amorphe [14]. Les deux courbes représentent toutes deux les mêmes mesures, l'une selon une échelle logarithmique et l'autre selon une échelle linéaire. Les flèches sur les courbes indiquent leur échelle associée.

Cette caractéristique permet le passage du courant nécessaire à la fonte du matériau tout en permettant un contraste de résistivité très important entre les phases amorphe et cristalline dès lors que l'on applique une tension de lecture inférieure à la tension seuil du basculement électronique. La caractéristique intensité-tension est tracée à la figure 1.4. On observe bien un très large contraste de résistivité entre la phase amorphe et la phase cristalline pour des tensions inférieures à la tension seuil : la phase amorphe est environ 1000 fois plus résistive que la phase cristalline. En revanche, les résistivités associées à chacune des phases, lorsque la tension est supérieure à la tension seuil, sont du même ordre de grandeur et tendent à s'égaliser à mesure que la tension croît.

Le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ peut cristalliser selon deux structures différentes, la structure type NaCl et la structure hexagonale [20]. Ces deux structures sont représentées à la figure 1.5. La plus stable parmi elles est la structure hexagonale. L'existence de ces deux phases se retrouve dans la figure 1.6. Le logarithme de la résistance en fonction de la température est linéaire par morceau : les portions linéaires traduisent la dépendance usuelle de la résistance en fonction de la température selon une loi d'Arrhénius et les sauts de résistance correspondent aux températures de changement de structure du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. La premier saut correspond au changement de phase de la phase amorphe à la phase cristalline cubique face centrée et la second saut à la transition solide de la phase cristalline cubique face centrée à la phase cristalline hexagonale.

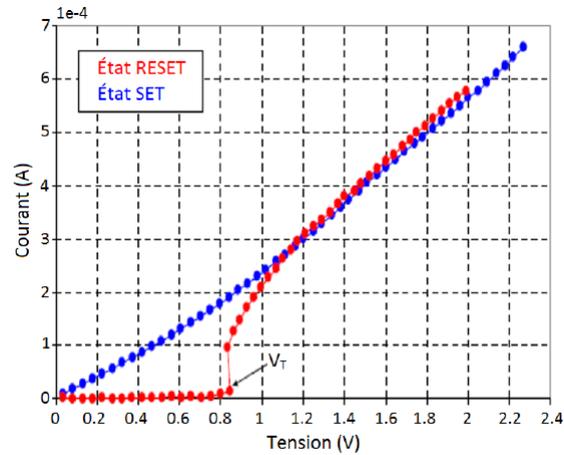


FIGURE 1.4 – Caractéristique intensité-tension pour une PCM à base de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [1]. La courbe rouge représente la réponse en intensité à une tension appliquée sur une cellule dans l'état RESET : pour une cellule dans l'état RESET, c'est-à-dire amorphe, la cellule ne conduit le courant qu'à partir de 0.9 V environ. La courbe bleue représente la réponse en intensité à une tension appliquée sur une cellule dans l'état SET : pour une cellule dans l'état SET, c'est-à-dire cristalline, l'intensité est une fonction linéaire de la tension appliquée.

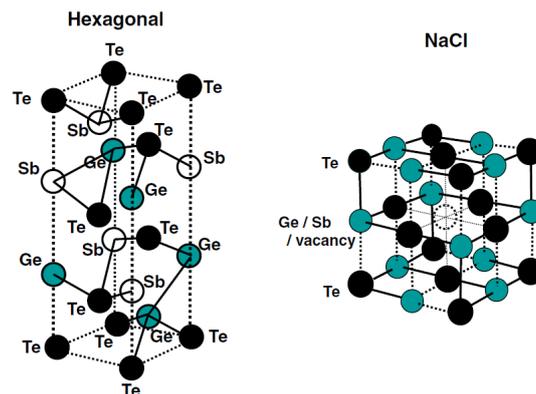


FIGURE 1.5 – les structures hexagonale et type NaCl pouvant être adoptées par le GST, d'après Terao et al. [21].

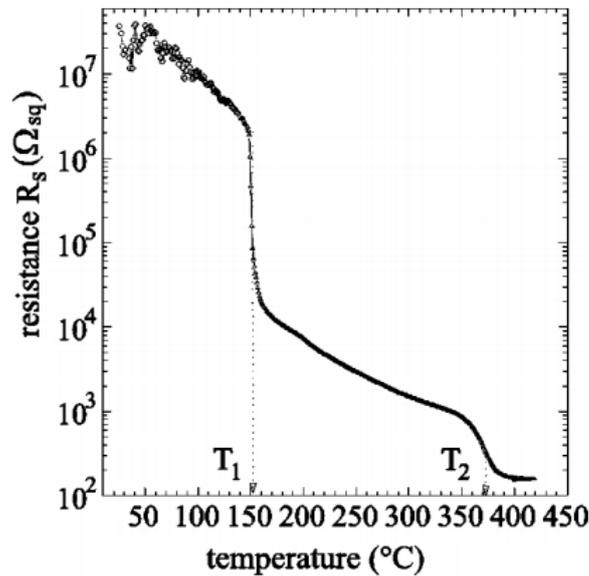


FIGURE 1.6 – Résistance d'une plaque de $Ge_2Sb_2Te_5$ chauffée à raison de 1.6K par minute [22].

1.2.3 L'alliage GeSbTe enrichi en germanium

Une faiblesse de la technologie PCM est la qualité de la rétention de l'information à haute température. À titre d'exemple, pour que les PCM puissent être utilisées dans le secteur automobile, il faut qu'elles puissent conserver leur information deux ans à 150 $^{\circ}C$ [9]. La température de cristallisation du $Ge_2Sb_2Te_5$ de 150 $^{\circ}C$ ne lui permet pas d'être candidat pour de telles applications. D'autres alliages doivent alors être développés dans l'objectif d'éviter la cristallisation spontanée des cellules amorphes. Une solution étudiée et retenue est de modifier la stœchiométrie de l'alliage : un des alliages présentant une cristallisation à plus haute température est l'alliage GeSbTe enrichi en germanium - cette solution est celle retenue par la société STMicroelectronics afin d'adresser des marchés pour lesquels la qualité de la rétention de l'information à haute température est de grande importance [8] [23] [24]. L'évolution de la température de cristallisation en fonction de l'ajout de germanium est représentée sur la figure 1.7.

On constate que le GST enrichi en germanium peut présenter des températures de cristallisation supérieures à 300 $^{\circ}C$, ce qui est suffisant pour satisfaire les exigences du secteur automobile.

Cependant, cet enrichissement de l'alliage en germanium n'est pas sans conséquence sur le processus de cristallisation : celle-ci n'est plus congruente. Cela signifie qu'au cours de la cristallisation il y a une redistribution spatiale des composants de l'alliage. Selon l'augmentation de proportion du germanium, diverses phases différentes du $Ge_2Sb_2Te_5$, peuvent apparaître. Le diagramme de phase 1.8 montre ces différents composés à stœchiométrie définie dont le $Ge_2Sb_2Te_5$ n'est, a priori, qu'un exemple parmi d'autres. Ce diagramme de phase d'apparence proche de celle d'un diagramme eutectique renseigne notamment sur le chemin

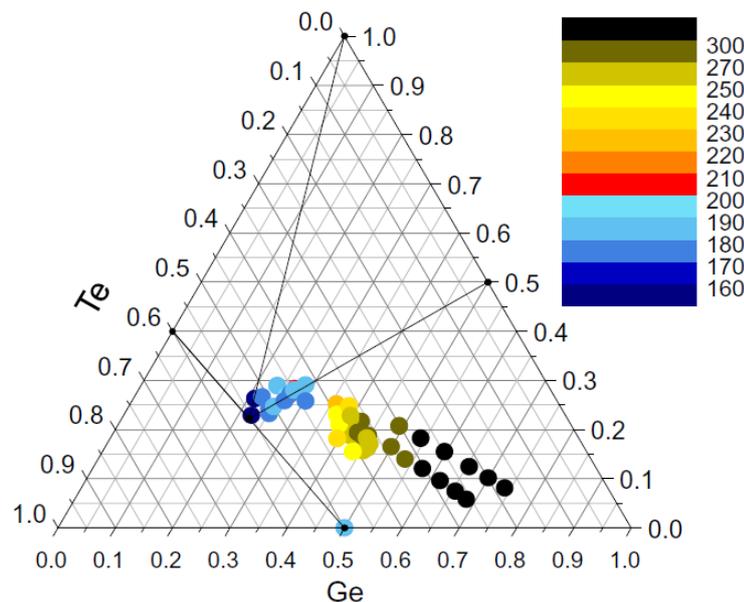


FIGURE 1.7 – Évolution de la température de cristallisation du GST en fonction de son enrichissement en germanium [25] : à chaque point de couleur sur le simplex correspond une température de cristallisation en degrés Celsius.

de cristallisation d'un alliage enrichi en germanium. Par exemple pour un système ayant une teneur initiale de 60 % en germanium, on constate d'abord l'apparition de grains de germanium quasi-pur pour des températures allant de 800°C à 640°C puis, en-deçà de 640°C, une nouvelle phase plus pauvre en germanium apparaît et le système cristallise entièrement.

L'image 1.9, obtenue par microscopie électronique, montre des zones avec des concentrations proches de celles du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et des zones très fortement enrichies en germanium. Une répartition hétérogène du germanium dans les dispositifs mémoires utilisant cet alliage est également constatée. Cette répartition peut être observée dans les images STEM/EELS (acronymes de *Scanning Transmission Electron Microscopy/Electron Energy Loss Spectroscopy*) données à la figure 1.10. Le dispositif mémoire repose sur la même structure que celle présentée à la section 1.3 à la figure 1.11.

Du fait de leurs différences de propriétés physiques intrinsèques, la répartition spatiale de ces deux phases joue un rôle primordial dans les propriétés de l'alliage cristallisé. La conductivité électrique est notamment une propriété différant fortement entre le germanium et le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Par ailleurs, à mesure que des cycles d'écritures sont réalisés la microstructure est susceptible d'évoluer, par le biais de phénomènes tels que le mûrissement d'Ostwald par exemple. Le mûrissement d'Ostwald est le phénomène par lequel les grains les plus petits constituant un matériau ont tendance à disparaître au profit des grains les plus gros. Ce mécanisme est dû à l'instabilité des grains les plus petits : en moyenne, un atome se trouvant à l'extérieur d'un grain de forte courbure sera moins solidaire de l'édifice cristallin et aura plus facilement tendance à quitter celui-ci puis à diffuser jusqu'à rencontrer un grain de plus

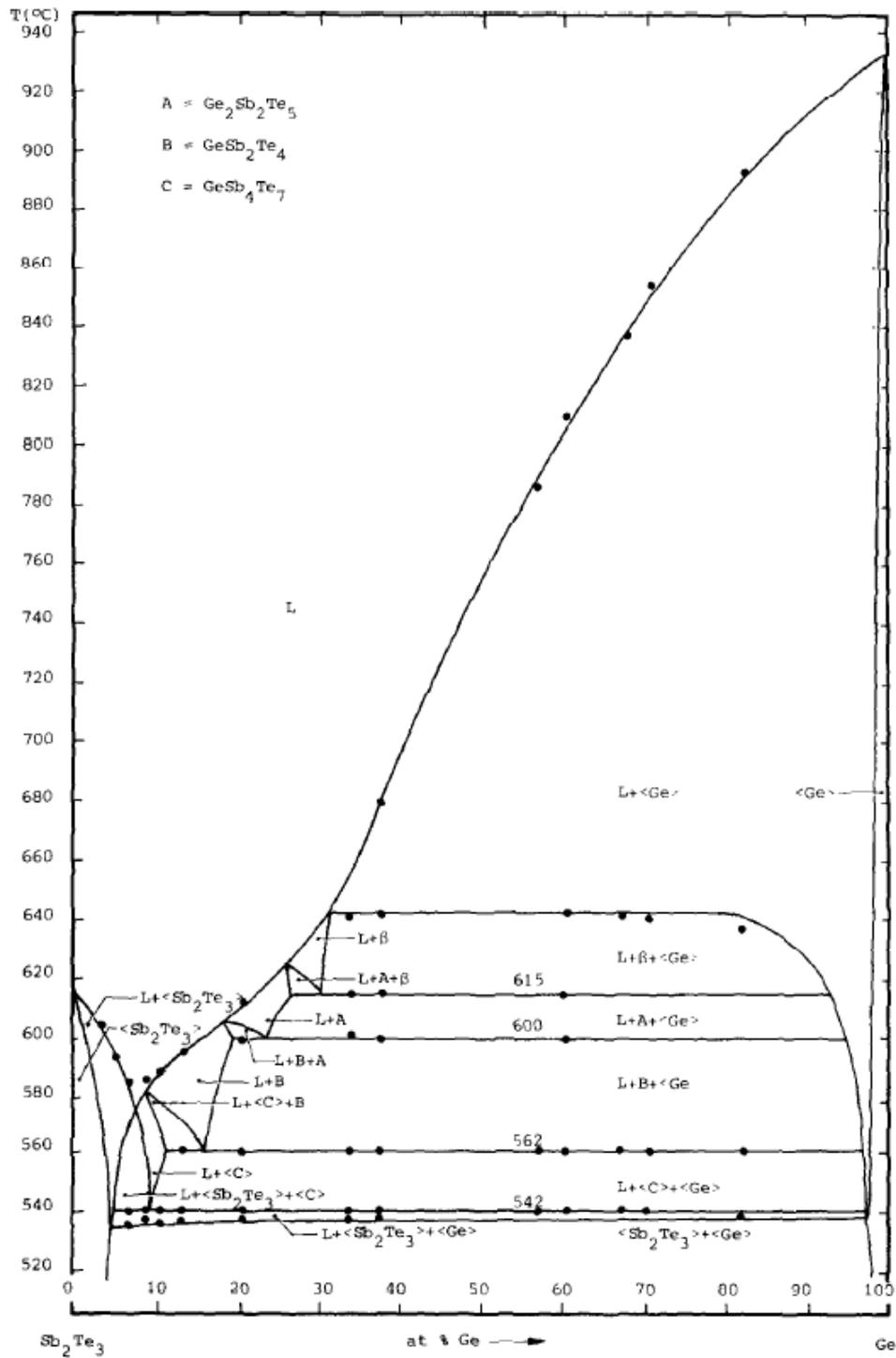


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase de cristallisation du GST sur la ligne pseudobinaire $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Ge}$ [26].

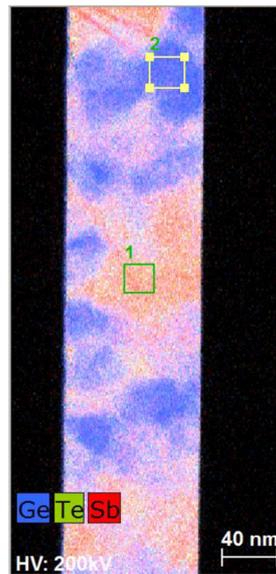


FIGURE 1.9 – Cartographie chimique, obtenue par spectrométrie EDX (*Energy Dispersive X-Ray spectrometry*), d'un échantillon de GST enrichi en germanium recuit à 450°C. La zone 1 est dans une zone avec une composition proche de celle du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et la zone 2 est dans un grain de germanium (microscopie électronique réalisée par Adeline Grenier et Anne-Marie Papon au CEA Leti).

faible courbure. La modélisation de ce phénomène sera abordée au chapitre 2, paragraphe 2.3.3.

Notons que dans les PCM, la zone qui change effectivement de phase, dite zone active, ne subit pas à proprement parler de mûrissement car celle-ci passe par un état liquide à chaque opération. Cet état liquide constitue une réinitialisation en terme de mûrissement. En revanche, la partie extérieure à la zone active subit quant à elle des montées en température telles que le point de fusion ne soit pas atteint mais qui sont suffisantes pour que des phénomènes de mûrissement se produisent. Ceci peut modifier les conditions au bord de la zone active et, potentiellement, avoir une incidence sur la recristallisation de la cellule.

Il apparaît donc qu'un système cristallin multiphasé est susceptible de subir des réorganisations de microstructures sur le long terme. La compréhension de ces phénomènes est importante car elle peut avoir des conséquences sur l'endurance des cellules.

1.3 La structure de cellule PCM Wall

Au delà du choix du matériau, les caractéristiques des PCM sont conditionnées par l'architecture des points mémoires. Une caractéristique essentielle est le courant de programmation. Plusieurs structures de dispositif ont été testées [10]. On s'intéresse dans ce travail exclusivement à la structure dite "structure Wall" qui est actuellement retenue par STMicroelectronics [8]. Une version schématique de cette structure est visible sur la figure 1.11. Tout point mémoire est constitué d'un bloc de matériau à changement de phase entouré de

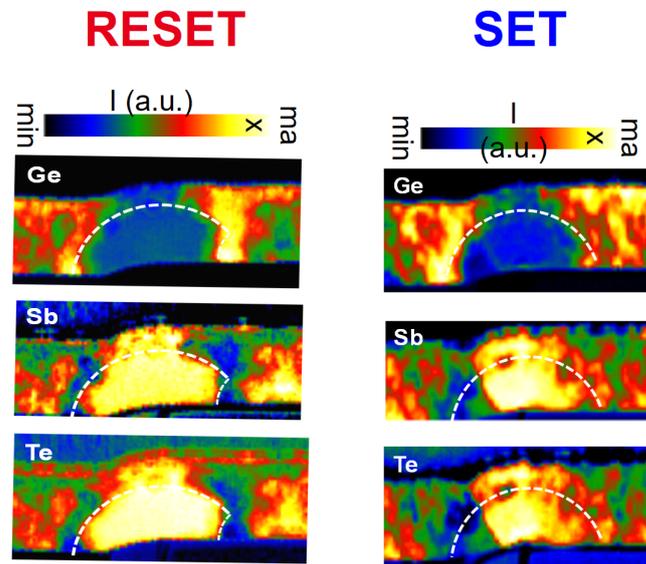


FIGURE 1.10 – Cartographie chimique STEM/EELS obtenue pour une mémoire PCM utilisant l’alliage GeSbTe enrichi en germanium et profils des courants associés aux états SET et RESET. [27]

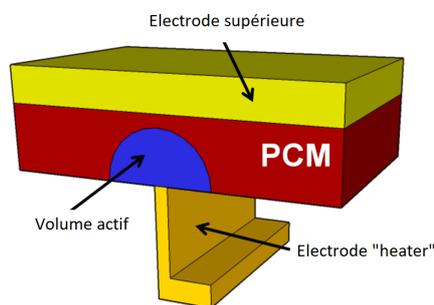


FIGURE 1.11 – Point mémoire à structure Wall.

deux électrodes. La structure Wall repose sur l'utilisation d'une électrode supérieure qui est en contact avec tout le matériau à changement de phase et d'une électrode inférieure fine, dite *heater*, constitué d'un matériau résistif. Cette électrode est réalisée en TiSiN dont la résistivité est supérieure à celle du matériau à changement de phase. Du fait de sa résistance plus élevée, c'est dans l'électrode inférieure qu'est dissipée la plupart de l'énergie électrique. Ainsi, la zone active qui change de phase au cours des opérations d'écriture est la zone en forme de dôme en contact avec cette électrode. L'intérêt de cette structure réside principalement dans le fait qu'elle permet de réduire les courants d'écriture : comme l'électrode inférieure est fine, elle est traversée par une forte densité de courant et s'échauffe donc fortement, permettant l'activation thermique des changements d'état de la cellule. L'ordre de grandeur des intensités est de la centaine de microampères [10].

Dans cette structure, à cause de la faible surface de contact entre l'électrode inférieure et le matériau à changement de phase, il est primordial de maîtriser la répartition spatiale des différentes phases : la présence d'un grain de germanium en contact avec l'électrode inférieure pourrait, du fait de sa faible conductivité, rendre défectueux un point mémoire.

Dans la technologie eNVM FD-SOI P 28nm développée par STMicroelectronics [8], les étapes de fabrication des points mémoires PCM font partie des procédés dits du Back End Of Line (par opposition aux étapes de réalisation des transistors qui font partie du Front End Of Line). La structure Wall est obtenue par une succession d'étapes technologiques dont certaines impliquent des montées en température. En partant d'un substrat plan, différentes couches de métaux et d'oxydes sont déposées et gravées ; ces étapes sont décrites à la figure 1.12. C'est notamment au cours des dépôts que le matériau chauffe. Des températures avoisinant 400°C sont atteintes sur des temps de l'ordre de la minute. La cellule PCM est intégrée avec d'autres composants comme des transistors. Ceux-ci nécessitant un recuit final, la cellule subit un recuit de l'ordre 400°C pour quelques dizaines de minutes. On appelle budget thermique l'information de la durée et de la température associées à un traitement thermique. Une attention particulière doit être portée aux étapes de fabrication où le matériau à changement de phase est soumis à des températures supérieures à sa température de transition vitreuse : lors des montées en température précédemment décrites, le GeSbTe enrichi en germanium qui est initialement déposé amorphe cristallise et sa microstructure est susceptible d'évoluer largement. Il a ainsi été constaté la nécessité d'appliquer un fort courant, dit de formage, avant que la cellule ne puisse être utilisée. Ce courant est supposé effectuer une réinitialisation profonde de la cellule pour s'affranchir des modifications de microstructure apportées par les étapes d'élaboration des cellules. Cependant, il a été aussi constaté des dégradations lors de cette étape ; un fort courant, pouvant aller jusqu'à 500 μA , n'est pas anodin pour la cellule, des dégradations de l'électrode *heater* ont notamment été constatées [1]. Afin de pouvoir ajuster au mieux le courant de formage, l'étude du mûrissement associé à un certain budget thermique est, par conséquent, de grande importance.

Il apparaît ainsi que l'étude de l'évolution des microstructures est d'intérêt non seulement lors des opérations d'écriture des mémoires mais aussi lors des recuits en température homogène associés aux différentes étapes du procédé de fabrication.

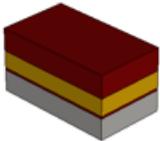
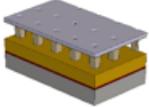
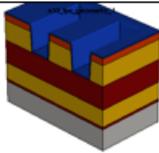
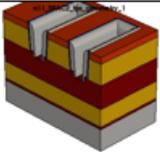
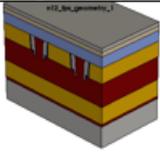
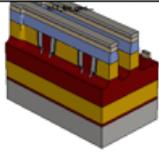
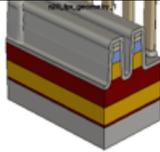
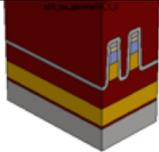
		
Empilement Silicium/Oxide/Nitride/Oxide	Réalisation des contacts par gravure de l'empilement et remplissage en Tungstène	Gravure cavité MBIT et dépôt de l'alliage résistif constituant le heater (TISiN)
		
Dépôt du Nitrure de Silicium (SiN) comme espaceur et du masque dur	Dépôt de l'empilement PCM : GST, Nitrure de Titane (TiN) et Nitrure de Silicium (SiN)	Gravure du point mémoire avec le masque CDMO
		
Encapsulation du point mémoire avec du Nitrure de Silicium (SiN)	Réalisation des contacts VIAO en Tungstène	Remplissage avec de l'Oxide

FIGURE 1.12 – Description des étapes de fabrication d'une cellule mémoire.

Modèles de champs de phase pour l'étude de la cristallisation

Sommaire

2.1	Solidification et simulation	27
2.1.1	Considérations générales sur la solidification	27
2.1.2	Les techniques de simulation permettant l'étude de la solidification	28
2.2	Cristallisation d'un corps pur	29
2.2.1	Considérations générales et thermodynamiques	29
2.2.2	L'équation d'Allen-Cahn	32
2.2.3	La théorie classique de la germination	36
2.2.4	Applications aux PCM	37
2.3	Solidification non congruente, formulation grand potentiel	40
2.3.1	Thermodynamique de la solidification dans un binaire	40
2.3.2	Modèle de la cristallisation dans un binaire - formulation grand potentiel	43
2.3.3	Mûrissement d'Ostwald	45
2.4	Diagramme de phase eutectique et modélisation multi-champ de phase	46
2.4.1	Diagramme de phase eutectique	46
2.4.2	Modèle multi-champ de phase	47
2.5	Modèle à champ d'orientation	49
2.5.1	Historique de la modélisation des polycristaux	49
2.5.2	Le modèle HMP	51

2.1 Solidification et simulation

2.1.1 Considérations générales sur la solidification

La compréhension des phénomènes de solidification est de grande importance pour de nombreuses applications ; les matériaux possèdent des propriétés qui peuvent être sensiblement différentes en fonction de la façon dont s'est produite leur solidification. C'est notamment le cas pour le procédé millénaire de la trempe qui permet de contrôler la dureté de l'acier : on adjoint au fer du carbone puis, afin de fixer la structure cristalline obtenue à haute température, on abaisse brutalement la température de l'alliage. Étudier la solidification d'un matériau en fusion, c'est étudier les réorganisations de la matière qui ont lieu lorsque l'on abaisse sa température en dessous de sa température de fusion. À cause des structures cristallographiques d'équilibre et de la cinétique des réactions de mise en ordre, des microstructures complexes peuvent apparaître lors de la solidification de nombreux matériaux. C'est par exemple le cas des dendrites, comme représentées sur la figure 2.1, que l'on retrouve dans de nombreux alliages, notamment dans la plupart des aciers et alliages d'aluminium. Les propriétés macroscopiques des matériaux sont grandement affectées par leur microstructure. La structure de grains est, par exemple, déterminante pour des propriétés telle que la résistance mécanique d'un matériau. Les joints de grains influent aussi sur la diffusion d'impuretés dans le matériau. Il est donc naturel que, afin de prévoir les microstructures des matériaux, des modèles permettant de reproduire les phénomènes complexes ayant lieux lors de la solidification aient été mis au point.

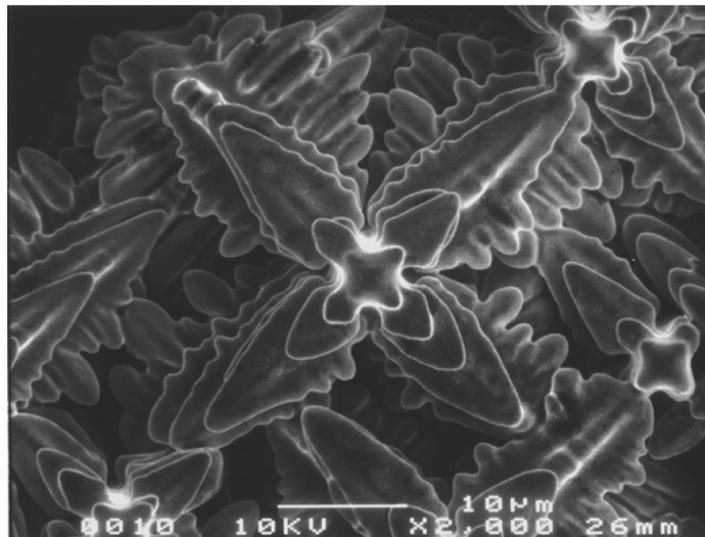


FIGURE 2.1 – Dendrites observées par imagerie SEM dans le super alliage à base de nickel CMSX-4, image réalisée par W. Kurz et S. Mokadem, EPFL Lausanne, Suisse, 2003 [28]

2.1.2 Les techniques de simulation permettant l'étude de la solidification

Les transformations de phase peuvent être étudiées par la simulation selon diverses techniques. Le caractère multiéchelle - les interfaces s'organisant selon des échelles de l'ordre de la taille des atomes et les structures en grains pouvant être à échelle macroscopique - de ces transformations rend complexe leur étude, et il n'existe actuellement aucun modèle qui permettrait de simuler, à partir des principes les plus fondamentaux de la physique, l'évolution de systèmes macroscopiques sur des échelles de temps humaines. Ainsi un choix doit être fait, celui des échelles de l'étude. Un graphe représentant les différentes techniques de simulation des matériaux et leurs échelles de temps et d'espace associées est donné sur la figure 2.2. Les méthodes dites *ab initio* permettent, en résolvant les équations de la mécanique quantique et celles du mouvement, de prédire a priori sans données extérieures, l'évolution d'un système composé de dizaines, voire de centaines d'atomes sur des échelles de temps courtes, l'échelle de temps associée à de telles simulations étant celle de la vibration des atomes dans leur réseau. À l'opposée, une autre approche, que l'on pourrait qualifier de phénoménologique, car faisant intervenir des constantes dont l'interprétation physique n'est pas évidente, consiste à s'intéresser, sous certaines hypothèses, au volume de phase transformée en fonction du temps ; le système est considéré dans sa globalité, sans spatialisation des différentes grandeurs impliquées. Ces méthodes se regroupent sous la dénomination de modèle 0D. C'est, par exemple, le cas de la théorie de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov.

Dans le cas de l'étude des changements de phase en vue de la compréhension des mémoires à changement de phase, les deux techniques de simulation précédemment évoquées ont d'évidentes limitations : échelle de temps et d'espace accessible trop réduite pour l'étude *ab initio* et hypothèses non vérifiées pour la théorie Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov à cause de l'hétérogénéité des propriétés au sein des cellules mémoires [29]. Il est donc requis de travailler à une échelle intermédiaire entre celles de ces deux théories. La dynamique moléculaire permet d'étudier l'évolution d'un ensemble d'atomes en interaction en résolvant les équations de la mécanique classique, à partir de potentiels d'interaction interatomiques ; mais ces potentiels sont a priori inconnus et l'utilisation d'une telle méthode ne permettrait pas directement l'étude des opérations d'écritures mémoires, les échelles de temps que l'on peut traiter avec cette méthode sont encore insuffisantes pour cela. Parmi les modèles permettant une modélisation à cette échelle intermédiaire, on retrouve le champ de phase et la méthode Monte Carlo cinétique. Cette dernière repose sur l'utilisation d'un réseau sur lequel des variables d'état évoluent stochastiquement selon des probabilités connues. Cependant, un amorphe étant par nature une phase désordonnée, l'utilisation de modèle sur réseau ne constitue pas une manière naturelle de le décrire. Le champ de phase, en revanche, trouve une partie significative de son utilisation en solidification et permet, à partir des grandeurs thermodynamiques associées aux phases en présence, de déterminer leur dynamique d'évolution. De plus, les modèles de champ de phase consistent mathématiquement en un ensemble d'équations aux dérivées partielles, qui peuvent être couplées à d'autres équations décrivant d'autres phénomènes, tels que des phénomènes thermique ou électrique, ce qui constitue un avantage important pour l'étude des PCM.

La méthode du champ de phase s'inscrit dans une approche mésoscopique, c'est-à-dire à

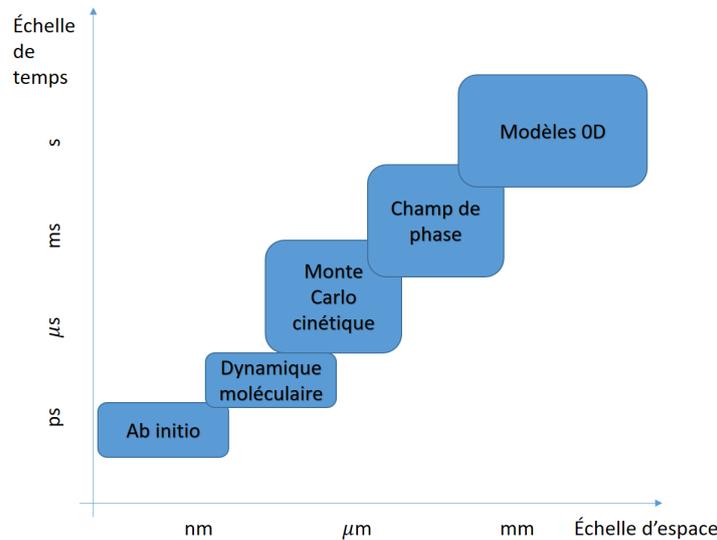


FIGURE 2.2 – Diagramme représentant les différentes techniques de simulation des matériaux et leurs échelles de temps et d'espace d'application.

échelle intermédiaire. Dans cette approche, on ne cherche pas à connaître la position exacte de chaque atome, mais on souhaite connaître les domaines occupés par chacune des phases dans le système. Plus précisément, l'échelle mésoscopique choisie est telle que les grandeurs thermodynamiques, dont la définition requiert une taille de système suffisamment grande, puissent être définies. L'enjeu de la méthode du champ de phase est donc de suivre, en temps réel, l'évolution de domaines possédant des caractéristiques communes. Cette méthode du champ de phase est largement utilisée en métallurgie [30] [31] [32] [28] puisqu'elle permet de simuler la formation et l'évolution de microstructures lors de la solidification de corps purs ou d'alliages.

2.2 Cristallisation d'un corps pur

2.2.1 Considérations générales et thermodynamiques

La cristallisation d'un corps pur consiste en sa mise en ordre à l'échelle atomique. Selon l'espèce considérée et ses propriétés électroniques, différentes structures cristallographiques peuvent être obtenues. Pour de nombreuses espèces plusieurs structures sont possibles, mais à une température donnée seule l'une d'entre elles est stable ; les autres sont métastables, c'est-à-dire qu'elles disparaissent si l'on attend un temps suffisant.

La solidification peut être décrite à l'aide de la thermodynamique. Celle-ci établit qu'il existe un potentiel thermodynamique qui se trouve minimisé lorsque le système est à l'équilibre. Tant que ce potentiel thermodynamique n'est pas homogène et à son minimum, le système évolue en réponse à cet écart à l'équilibre. Dans le cas de la solidification d'un corps pur à volume constant et nombre de particules constant, le potentiel thermodynamique qui

est minimisé à l'équilibre est l'énergie libre. L'énergie libre F d'un système est définie par la relation $F = U - TS$, où U , T et S sont respectivement l'énergie interne, la température et l'entropie du système. L'énergie libre est définie pour un système dont le volume, le nombre de particules et la température sont fixés.

Dans le cadre de la transition de phase liquide-cristal, on définit le concept de paramètre d'ordre. Un paramètre d'ordre caractérise la mise en ordre des atomes d'un système. Un ensemble d'atomes peut être décrit par la densité de probabilité de trouver un atome à chaque position de l'espace [33]. Dans cette description, un cristal possède de nets pics de présence autour de certaines positions, les atomes le composant vibrant autour de leur position d'équilibre dans le réseau cristallin. En revanche, dans un liquide de tel pics ne sont pas observés. Le paramètre d'ordre peut être assimilé à l'amplitude des pics de la densité de présence des atomes. Quitte à choisir une température de référence, l'amplitude de ces pics dans la phase cristalline dépendant de la température, et à renormaliser cette amplitude, le paramètre d'ordre peut être choisi tel qu'il vaille 0 dans la phase liquide et 1 dans la phase cristalline.

Considérons le cas d'un système où coexistent initialement un corps pur sous sa phase solide et sous sa phase liquide. Au dessous de la température de fusion, la phase de plus basse énergie libre est la phase solide. L'énergie libre en fonction du paramètre d'ordre du système est représentée sur la figure 2.3. Dans cette section, on suppose que l'on est à pression et volume constant. La formule de Wilson-Frenkel [34] relie la vitesse de croissance v d'un cristal dans un liquide, la barrière d'énergie libre E_a à franchir pour que s'agrège au cristal un atome et la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ entre ces deux milieux. Elle est issue de la différence entre le flux d'atome s'agrégeant à l'édifice cristallin et le flux d'atome s'en détachant. Cette relation établit la proportionnalité suivante,

$$v \propto e^{-E_a/(k_b T)} (1 - e^{-\Delta\mu/(k_b T)}). \quad (2.1)$$

En supposant le potentiel chimique $\Delta\mu$ petit devant le terme $k_b T$, il vient

$$v \propto e^{-E_a/(k_b T)} \frac{\Delta\mu}{k_b T} \quad (2.2)$$

À pression et volume constant, on a, en appelant respectivement Δg et Δf les différences d'enthalpie libre volumique et d'énergie libre volumique entre les phases liquide et cristalline, $\Delta g = \Delta f$. Par conséquent, le potentiel chimique est relié à l'énergie libre par la relation $\Delta\mu = V_a \Delta g = V_a \Delta f$, où V_a désigne le volume d'un atome. On en déduit que

$$v \propto e^{-E_a/(k_b T)} \frac{\Delta f}{k_b T} \quad (2.3)$$

ce qui établit que dans ce cas la vitesse de transformation est proportionnelle à la différence d'énergie libre entre les deux phases. Notons qu'à faible surfusion, c'est-à-dire au voisinage de la température de fusion T_m à laquelle phase solide et phase liquide peuvent exister à l'équilibre, la force motrice Δf peut être approximée à l'aide d'un développement de Taylor à l'ordre 1 en température pour les énergies libres des phases solide et liquide f_s et f_l . On a

$$f_i(T) = f_i(T_m) + \frac{df_i}{dT}(T_m)(T - T_m), \quad i = s, l. \quad (2.4)$$

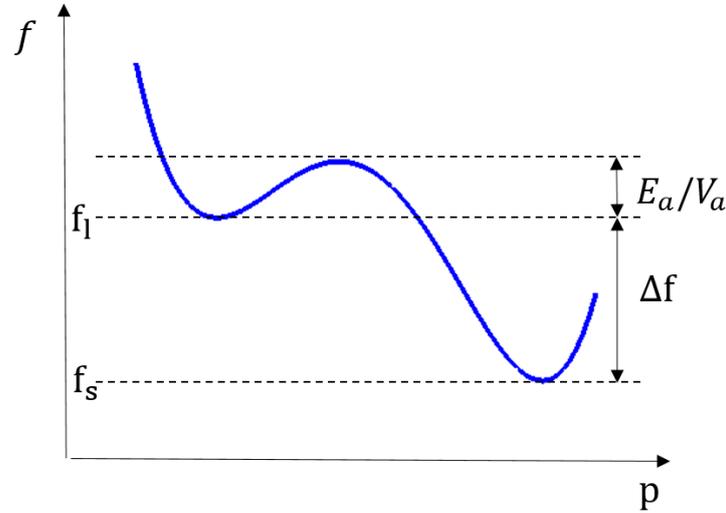


FIGURE 2.3 – Représentation, dans un système dont le minimum d'énergie libre est atteint pour la phase cristalline, de la densité d'énergie libre f en fonction de son paramètre d'ordre p . f_s et f_l sont respectivement les densités d'énergie libre des phases cristalline et liquide. E_a/V_a est la densité d'énergie libre d'activation associée à la transition liquide-cristal.

En utilisant que $f_s(T_m) = f_l(T_m)$ et $\frac{df_s}{dT}(T_m) - \frac{df_l}{dT}(T_m) = s_s(T_m) - s_l(T_m) = \frac{L}{T_m}$, où s_i désigne l'entropie volumique de la phase i et L la chaleur latente de fusion du matériau, on trouve

$$\Delta f(T) = \frac{L}{T_m}(T - T_m). \quad (2.5)$$

Injectée dans l'équation (2.3), cette expression donne

$$v \propto e^{-E_a/(k_b T)} \frac{L}{T_m}(T - T_m) \quad (2.6)$$

On retrouve ici l'explication de la forme en cloche des courbes de vitesse en fonction de la surfusion vue au chapitre 1 sur la figure 1.3. À forte surfusion, i.e. à basse température, le facteur $e^{-\frac{E_a}{k_b T}}$ est petit et la cinétique est lente alors que, à faible surfusion, c'est le terme $T - T_m$ qui est petit. Intuitivement, en imaginant un ensemble de billes dans le paysage énergétique représenté sur la figure 2.3 et perturbées aléatoirement, le cas des hautes températures correspond au cas où les billes sont fortement agitées et où elles peuvent facilement passer de l'état de haute énergie à celui de basse énergie. Mais, dans ce cas, comme la différence de hauteur entre les deux puits est faible un nombre non négligeable de billes est aussi susceptible de passer de l'état de plus basse énergie vers celui de plus haute énergie. Le cas à basse température correspond au cas où les billes sont peu agitées et où le passage d'une bille de l'état de haute énergie à celui de basse énergie est moins fréquent mais où, à cause de la différence de hauteur Δf , il sera presque impossible à une bille dans l'état de basse énergie d'aller vers celui de haute énergie.

2.2.2 L'équation d'Allen-Cahn

L'équation d'Allen-Cahn s'inscrit dans le cadre des méthodes relaxationnelles : ces méthodes consistent à supposer que, en vertu de la théorie de la réponse linéaire, un système, dont le potentiel thermodynamique X à n variables y_i , voit ses variables évoluer selon les équations

$$\partial_t y_i = - \sum_j \Gamma_{ij} \frac{\delta X}{\delta y_j} \quad (2.7)$$

où les coefficients Γ_{ij} sont les coefficients d'une matrice définie positive.

De telles équations d'évolution permettent d'assurer la décroissance du potentiel thermodynamique au cours du temps. En effet, la variation de potentiel thermodynamique, à un instant donné, s'écrit, en utilisant la règle de chaîne,

$$\frac{dX}{dt} = \sum_i \int \frac{\partial y_i}{\partial t} \frac{\delta X}{\delta y_i} dV$$

où $\frac{\delta X}{\delta y_i}$ désigne la dérivée fonctionnelle de X par rapport au champ y_i , et qui peut se réécrire, avec les équations d'évolution des champs y_i (2.7),

$$\frac{dX}{dt} = - \sum_i \sum_j \int \left(\Gamma_{ij} \frac{\delta X}{\delta y_i} \frac{\delta X}{\delta y_j} \right)^2 dV.$$

Le terme $\frac{dX}{dt}$ peut alors se réécrire

$$\frac{dX}{dt} = - {}^t E \Gamma E.$$

où E est un vecteur défini par $E = \left(\frac{\delta X}{\delta y_i} \right)$, $i \in [1, n]$. Comme la matrice Γ est supposée définie positive, la variation temporelle de l'énergie s'écrit ainsi comme l'opposé d'un terme positif. Ceci assure la décroissance du potentiel thermodynamique au cours du temps.

L'origine de l'équation d'Allen-Cahn

Déjà mentionné en 1977 par P.C. Hohenberg et B.I. Halperin sous la dénomination de *Model A* [35], l'équation d'Allen-Cahn doit son nom au travail mené par S. Allen et J.W. Cahn en 1978 [36] pour étudier l'évolution de joints d'antiphase.

Lorsque deux domaines sont occupés par des cristaux de même nature, mais pour lesquels il est nécessaire d'effectuer une translation de la moitié d'un des vecteur de la base du réseau cristallin pour passer d'un domaine à l'autre, un joint d'antiphase apparaît dans le système. Allen et Cahn proposent un modèle décrivant l'évolution de la répartition de ces domaines à partir de la définition d'un paramètre d'ordre p . On suppose que l'énergie libre d'un système homogène décrit par un paramètre d'ordre p est donnée par la fonction

$$f_{dw}(p) = p^2(1 - p)^2. \quad (2.8)$$

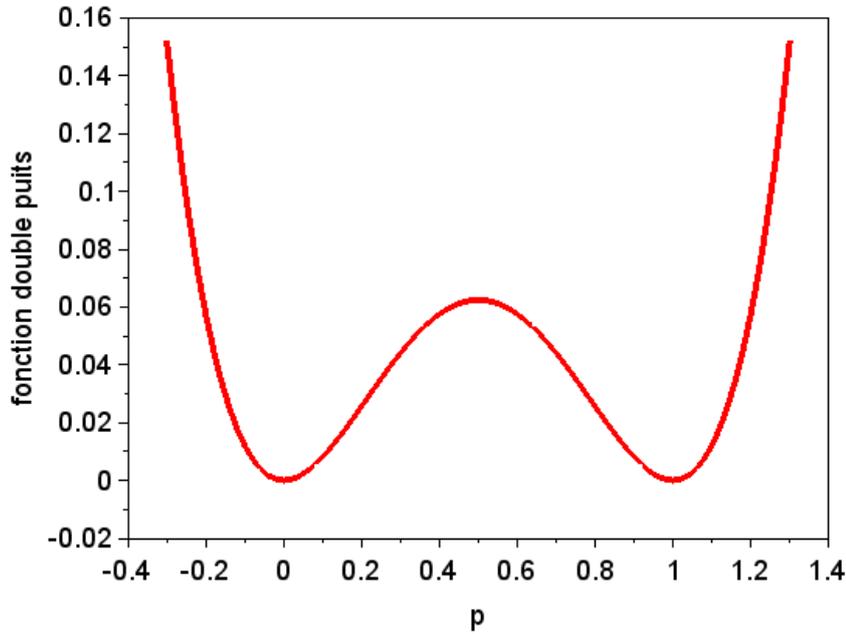


FIGURE 2.4 – Fonction double puits $f_{dw}(p) = p^2(1-p)^2$ décrivant l'énergie libre d'un système homogène en fonction de la valeur de son paramètre d'ordre p .

La fonction $f_{dw}(p)$ possède deux minima aux valeurs 0 et 1 qui correspondent aux deux phases présentes dans le système et est représentée figure 2.4 (dans l'article original d'Allen-Cahn les extrema sont en $-\eta_e$ et η_e mais, en posant $\tilde{p} = \eta_e(2p - 1)$, on peut se ramener au cas de l'article original).

La dynamique des joints d'antiphase est alors étudiée à partir de l'énergie libre suivante

$$F(p, \nabla p) = \int \left(\frac{K}{2} (\nabla p)^2 + H f_{dw}(p) \right) dV, \quad (2.9)$$

où K et H sont des constantes, et d'une équation de relaxation minimisant localement cette énergie. L'équation de relaxation s'écrit

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{1}{H} \frac{\delta F}{\delta p}. \quad (2.10)$$

où $\frac{\delta F}{\delta p}$ désigne la dérivée fonctionnelle de F par rapport à p . Dans cette équation, on a choisi d'adimensionner la fonctionnelle d'énergie en la divisant par le coefficient H . Le coefficient cinétique τ , ayant la dimension d'un temps, peut être relié au coefficient Γ de l'équation 2.7, qui est alors une matrice de dimension 1 par la relation, $\Gamma = \frac{1}{\tau H}$.

En utilisant la relation

$$\frac{\delta F}{\delta p(\vec{x})} = \frac{\partial F}{\partial p} - \sum_{\nu} \partial_{\nu} \frac{\partial F}{\partial (\partial_{\nu} p)}, \quad (2.11)$$

où ν désigne les coordonnées spatiales, la dérivée fonctionnelle peut être calculée et l'on obtient une équation aux dérivées partielles pour l'évolution de p ,

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = W^2 \nabla^2 p - f'_{dw}(p). \quad (2.12)$$

où τ est un temps déterminant la cinétique d'évolution du système et $W = \sqrt{\frac{K}{H}}$ est une grandeur caractérisant l'épaisseur de l'interface. Il s'agit de l'équation d'Allen-Cahn.

Les paramètres W et H sont reliés à l'énergie de surface. En considérant une interface plane, le système est invariant par translation selon les directions orthogonales à la normale de l'interface. L'énergie de surface σ peut donc être définie par la différence d'énergie libre entre une solution avec interface p_0 de dimension un et une solution homogène (à 0 ou 1 indifféremment), c'est-à-dire

$$\sigma = F(p_0) - F(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{K}{2} (\partial_x p_0)^2 + H(f_{dw}(p_0) - f_{dw}(0)) dx. \quad (2.13)$$

$p_0(x)$ est une solution d'équilibre de (2.12) dont on peut supposer, par symétrie du problème, que $\lim_{x \rightarrow -\infty} p_0 = 0$ et $\lim_{x \rightarrow +\infty} p_0 = 1$. On a donc, en dimension un, $W^2 \partial_{xx} p_0 - f'_{dw}(p_0) = 0$ ce qui implique, après multiplication par $\partial_x p$ et intégration, que

$$\frac{1}{2} K (\partial_x p_0)^2 = H(f_{dw}(p_0) - f_{dw}(0)). \quad (2.14)$$

D'après la définition de f_{dw} , $f_{dw}(0) = 0$; il vient,

$$\sigma = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} H f_{dw}(p_0) dx. \quad (2.15)$$

L'équation (2.14) permet d'écrire

$$dx = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{2H f_{dw}(p_0)}} dp_0. \quad (2.16)$$

On a donc, par changement de variable,

$$\sigma = \sqrt{\frac{HK}{2}} \int_0^1 \sqrt{f_{dw}(p_0)} dx. \quad (2.17)$$

puis, par définition de la fonction f_{dw} , la relation liant les paramètres K et H peut être déduite,

$$\sigma = \frac{1}{2\sqrt{3}} \sqrt{HK}. \quad (2.18)$$

L'équation d'Allen-Cahn pour la solidification d'un corps pur

Dans le cas de la cristallisation d'un corps pur à partir d'un état liquide, l'état local d'un système peut aussi être caractérisé par un paramètre d'ordre, concept introduit à la section 2.2.1. Le paramètre d'ordre quantifie localement le degré de mise en ordre d'un système : il s'agit d'un champ scalaire dont la valeur est 1 lorsque le matériau est localement ordonné et 0 sinon. La fonctionnelle d'énergie, dans ce contexte, peut être définie à partir de celle permettant l'étude des joints d'antiphase à laquelle on adjoint un terme représentant la différence d'énergie libre qui existe entre les phases solide et liquide. Ainsi, pour un système pouvant être caractérisé par un paramètre d'ordre p et dont la température est décrite par un champ T , on peut écrire une énergie

$$F(p, \nabla p, T) = \int \left(\frac{K}{2} (\nabla p)^2 + H f_{dw}(p) + g(p) f_s(T) + (1 - g(p)) f_l(T) \right) dV, \quad (2.19)$$

où f_{dw} est la fonction double puits introduite dans la sous-section précédente, $f_l(T)$ et $f_s(T)$ sont respectivement les énergies libres des phases solide et liquide à la température T et $g(p)$ est une fonction d'interpolation telle que $g(0) = 0$, $g(1) = 1$ et $g'(0) = g'(1) = 0$. L'annulation des dérivées de la fonction g en 0 et en 1 permet que les solutions d'équilibre de l'équation d'évolution temporelle (2.20) soient exactement 0 et 1.

De cette expression pour l'énergie libre, on peut obtenir comme précédemment l'équation d'évolution du paramètre d'ordre,

$$\tau \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{K}{H} \nabla^2 p - f'_{dw}(p) + \frac{1}{H} g'(p) (f_l(T) - f_s(T)). \quad (2.20)$$

On appelle le terme $\Delta f = f_l(T) - f_s(T)$ la force motrice de cristallisation.

D'une manière générale, notons que les modèles à champ de phase, dont fait partie l'équation d'Allen-Cahn, sont des modèles dont les paramètres découlent des propriétés intrinsèques du matériau. À un matériau correspond ainsi un jeu de paramètre défini de manière unique. Ces paramètres impliquent que l'interface du champ de phase ait une certaine taille, qui correspond à la taille physique des interfaces dans le système considéré. En pratique, la microstructure a une longueur caractéristique bien supérieure à celle des interfaces, typiquement la première est de l'ordre du micron tandis que la seconde est de l'ordre de l'Angström. Ainsi, à cause du caractère multiéchelle des phénomènes de solidification, considérer l'épaisseur physique de l'interface imposerait, dans la résolution numérique du modèle, une discrétisation spatiale très fine relativement à la taille totale du système. Choisir une épaisseur d'interface, dans la résolution numérique, supérieure à l'épaisseur d'interface physique se révèle donc nécessaire. D'après l'équation (2.18) et la relation $W = \sqrt{\frac{K}{H}}$, il est possible de modifier les paramètres H et K de façon à avoir l'épaisseur d'interface voulue tout en conservant l'énergie d'interface. En revanche, les implications de la modification de l'épaisseur d'interface sur la cinétique sont plus complexes à établir en règle générale. Dans le cas de l'équation d'Allen-Cahn, la relation entre la taille de l'interface, sa vitesse et la force motrice thermodynamique est donnée au chapitre 3, équation (3.34). En modifiant ainsi les paramètres H , K et τ , la modélisation par champ de phase devient, de description mésoscopique naturelle des interfaces d'un matériau, une méthode mathématique plus générale

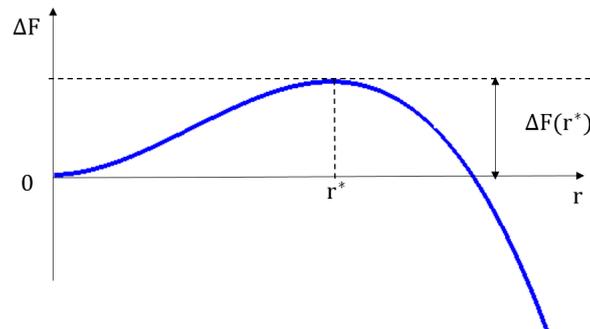


FIGURE 2.5 – Représentation du coût en énergie libre ΔF associé à l'ajout d'un nucleus cristallin sphérique de rayon r dans un système initialement à l'état liquide.

de suivi d'interface possédant certaines propriétés en lien avec la physique, comme l'énergie d'interface ou la réponse en vitesse à une force motrice.

2.2.3 La théorie classique de la germination

Les équations établies précédemment permettent d'étudier l'évolution d'une interface entre un liquide et un cristal. Cependant, si l'on considère un système initialement purement liquide et que l'on abaisse sa température sous la température de fusion, ces équations ne feront pas apparaître de la phase solide : $p = 0$ est une solution stable pour l'équation d'Allen-Cahn sans force motrice et d'après les propriétés de g précédemment décrites, il est clair que le terme associé à la force motrice Δf dans l'équation (2.20) est non nul uniquement lorsque p est strictement compris entre 0 et 1. Ainsi, aussi forte soit la force motrice de cristallisation, jamais l'équation d'Allen-Cahn ne prédira la cristallisation d'un liquide.

La stabilité de l'état liquide dans l'équation d'Allen-Cahn sous la température de fusion est due au caractère métastable de cet état : afin de devenir cristal, le liquide doit franchir une certaine barrière d'énergie libre. Si l'on écrit le bilan d'énergie libre associé à l'apparition d'un germe cristallin sphérique de rayon r , on obtient, en dimension trois, l'expression suivante,

$$\Delta F(r) = \underbrace{4\pi r^2 \sigma}_{\text{terme surfacique}} - \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f}_{\text{terme volumique}} \quad (2.21)$$

où σ et $\Delta f = f_l - f_s$ sont respectivement l'énergie de surface et la différence d'énergie libre volumique entre les phases liquide et cristalline. La fonction $\Delta F(r)$ est représentée, pour Δf positif, sur la figure 2.5. Il apparaît que, pour r suffisamment petit, l'énergie ΔF est toujours positive. Ceci signifie que lorsque l'on introduit un germe suffisamment petit d'une phase étrangère au système, soit-elle plus stable du point de vue de la thermodynamique, celle-ci contribue à augmenter l'énergie du système. En revanche, lorsque r devient suffisamment grand, le terme volumique devient prépondérant et ΔF devient négatif. D'après le graphe 2.5, on constate l'existence d'un rayon r^* tel qu'à partir de ce rayon il est énergétiquement favorable que le germe croisse davantage. r^* peut être défini comme le rayon pour lequel

$\frac{d\Delta F}{dr} = 8\pi r\sigma - 4\pi r^2\Delta f$ s'annule. On trouve $r^* = \frac{2\sigma}{\Delta f}$. Ainsi, la barrière d'énergie à franchir pour que puisse apparaître la phase solide dans un système purement liquide est $\Delta F(r^*)$. Cet événement d'apparition d'une nouvelle phase plus stable thermodynamiquement est appelé germination. La germination est un phénomène stochastique thermiquement activé ; sa probabilité de réalisation est donc, d'après la loi de Boltzmann, proportionnelle à $e^{-\frac{\Delta F(r^*)}{k_b T}}$. Étant intrinsèquement de nature stochastique, ce phénomène ne peut pas être pris en compte par une équation aux dérivées partielles déterministe comme celle d'Allen-Cahn. Deux solutions sont principalement retenues dans la littérature pour traiter la germination : soit un bruit est ajouté à l'équation d'Allen-Cahn pour simuler les fluctuations d'énergie à l'échelle atomique [37], soit des germes surcritiques, c'est-à-dire de taille supérieure à r^* , sont introduits, selon leur probabilité d'apparition prédite par la théorie classique de la germination, indépendamment de l'évolution de l'équation dans le système. Cette deuxième approche est fréquemment utilisée, par exemple dans le travail de T. S. Lo et al. pour simuler la solidification péritectique [38].

2.2.4 Applications aux PCM

L'équation d'Allen-Cahn peut être utilisée pour simuler les changements de phase dans une cellule mémoire constituée d'un matériau cristallisant de manière congruente et pouvant donc être assimilé, du point de vue thermodynamique, à un corps pur : comme pour ces derniers, entre les états solide et liquide, les seules variables d'état qui sont différentes sont le paramètre d'ordre et l'énergie interne. On trouve dans la littérature sur les PCM quelques exemples d'utilisation de modèle de champ de phase pour la cristallisation d'alliages pouvant être assimilés à des corps purs [39] [40] [41]. Les opérations d'écriture des mémoires peuvent être étudiées en couplant un modèle de champ de phase à un modèle électrothermique prédisant la température dans le point mémoire en fonction du courant injecté dans la cellule. En particulier, O. Cueto a implémenté un tel modèle pour des PCM utilisant l'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [40]. La partie électrothermique du modèle est constituée d'une équation de conservation du courant et d'une équation de la chaleur avec un terme source dû à l'effet Joule,

$$\begin{cases} \nabla \cdot (-\sigma_e \nabla V) = 0 \\ \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k_{th} \nabla T) = Q_S(V, p) \end{cases} \quad (2.22)$$

où Q_S , k_{th} , σ_e , ρ , C_p et p sont respectivement le terme source de l'équation de la chaleur, la conductivité thermique, la conductivité électrique, la masse volumique, la capacité thermique du matériau et le paramètre d'ordre caractérisant le système. La conductivité du matériau peut prendre deux valeurs : la première correspond à l'état de forte résistivité que possède l'amorphe sous faible tension électrique et la seconde à l'état de forte conductivité obtenue dès que le champ électrique est suffisamment fort dans le matériau. Deux sortes de simulations sont effectuées avec ce modèle par O. Cueto [40]. La première concerne la cristallisation d'une couche de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ portée initialement à une température homogène puis chauffée progressivement par le bord. Ce type de simulation modélise la capacité de rétention d'une cellule amorphe. La seconde concerne la recristallisation lors d'une impulsion de type SET.

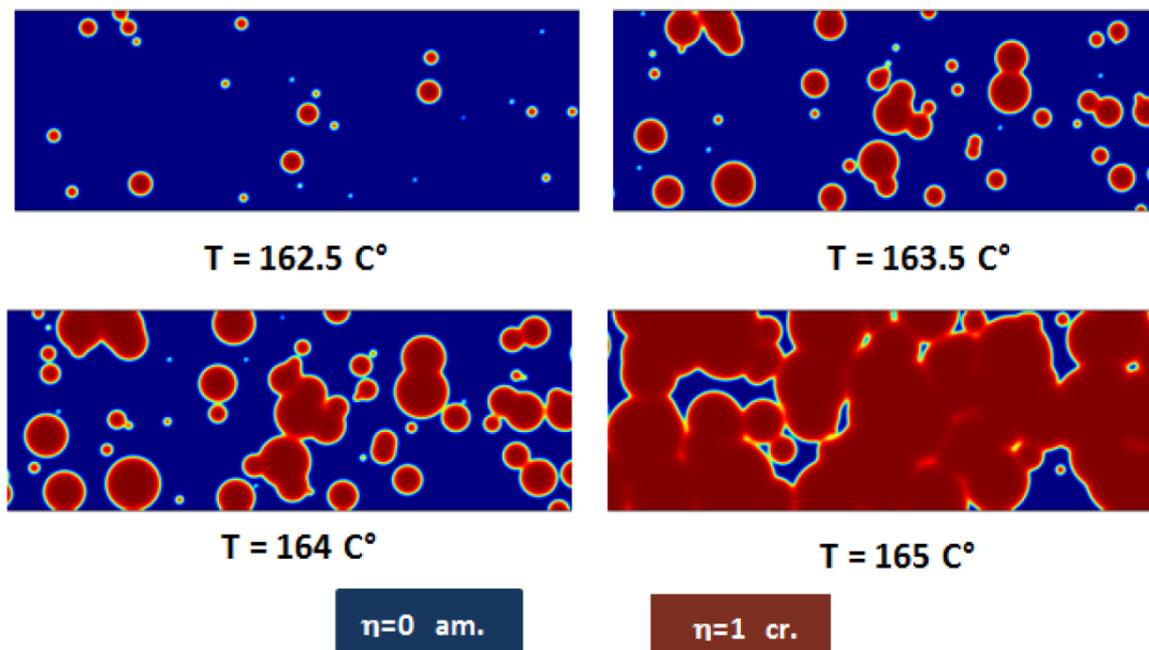


FIGURE 2.6 – Simulation de la cristallisation d'un couche mince initialement amorphe de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ lors d'un chauffage par le bord à raison de $10\text{K}/\text{min}$ [40].

Dans le cas de la simulation de rétention, le terme source dans l'équation de la chaleur est $Q_S(V, p) = Lg'(p)\frac{\partial p}{\partial t}$ où L est la chaleur latente de fusion du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Les nuclei sont introduits au cours de la simulation avec des taux calculés à partir de la théorie classique de la germination. Le champ de phase p est représenté sur la figure 2.6.

Pour les simulations reproduisant la recristallisation ayant lieu lors d'une impulsion de type SET, le terme de chaleur latente de fusion est négligé et seul le terme dû à l'effet Joule est pris en compte, $Q_S(V, p) = \sigma_e(\nabla V)^2$. La cristallisation se produisant lors de cette opération est étudié pour deux impulsions de type SET aux caractéristiques différentes : pour la première, il s'agit d'une impulsion de $600 \mu\text{A}$ constante durant 500 ns , puis décroissant linéairement jusqu'à s'annuler durant 500 ns ; pour la seconde, il s'agit d'une impulsion de $1000 \mu\text{A}$ constante durant 500 ns puis décroissant linéairement jusqu'à s'annuler durant 1000 ns . À l'issue de la cristallisation, deux morphologies distinctes, représentées sur la figure 2.7, sont obtenues à partir de ces deux types d'impulsion. Dans la première, une zone amorphe subsiste de part et d'autre de la zone active tandis que dans la seconde tout a recristallisé. Ces résultats de simulation sont en accord avec les images de microscopie électronique présentées sur la figure 2.8 : dans ces images, la même constatation peut être faite, le courant de $1000 \mu\text{A}$ implique une recristallisation complète de la cellule tandis qu'avec un plus faible courant de $600 \mu\text{A}$ deux zones amorphes subsistent sur les cotés de la zone active, comme au point B de l'image (a), figure 2.8.

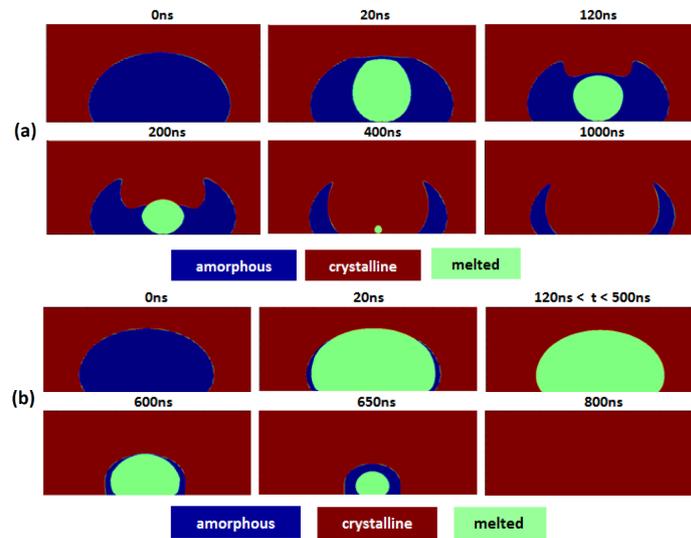


FIGURE 2.7 – Évolution temporelle de la répartition des phases. La série d'image (a) est obtenue avec une impulsion de $600 \mu\text{A}$ et la série (b) est obtenue avec une impulsion de $1000 \mu\text{A}$ [40]. Dans le cas où l'intensité de l'impulsion est de $600 \mu\text{A}$, deux zones amorphes de part et d'autre de la zone active sont observées.

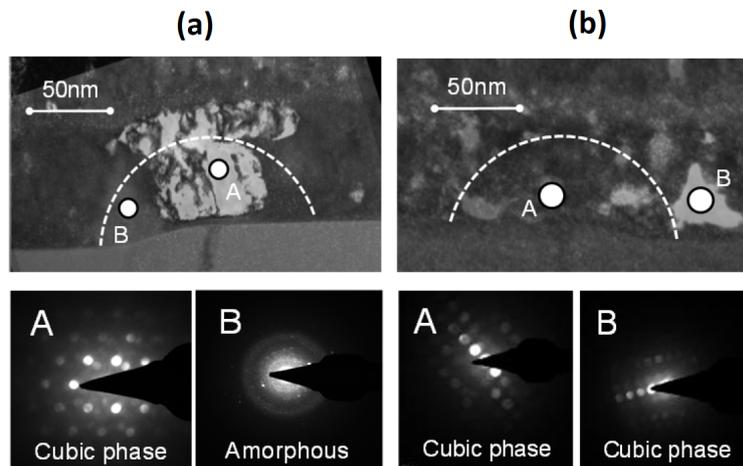


FIGURE 2.8 – Images obtenues par TEM BF/DF et figure de diffraction associée à deux points A et B. Les images de l'ensemble (a) sont obtenues avec un courant de $600 \mu\text{A}$ et celles de l'ensemble (b) avec un courant de $1000 \mu\text{A}$ [40]. Comme dans les simulations, deux zones amorphes de part et d'autre de la zone active sont observées dans le cas de l'impulsion de plus faible courant.

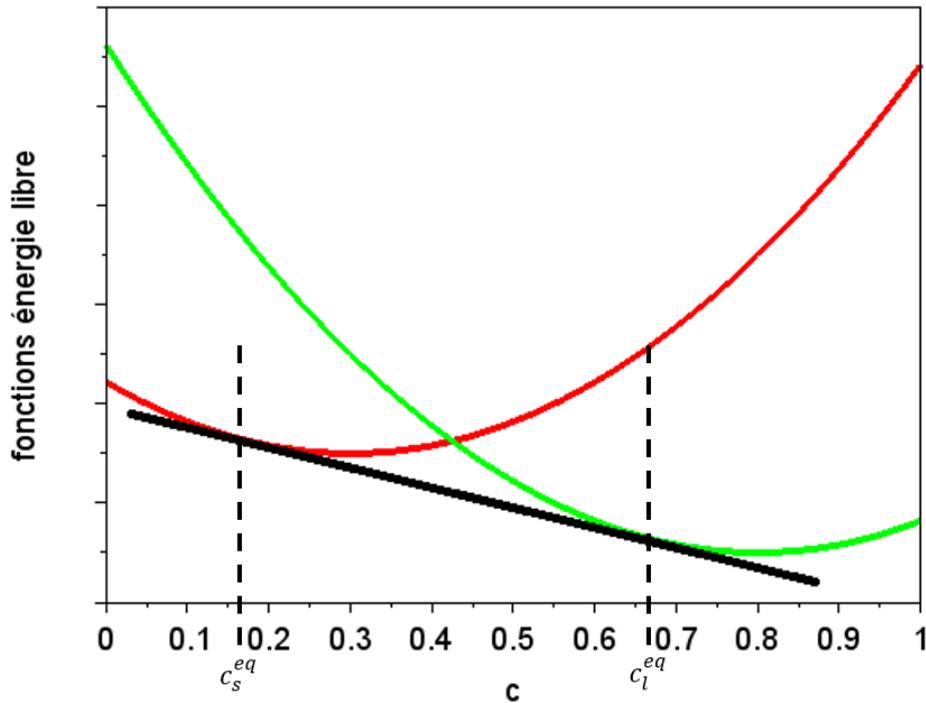


FIGURE 2.9 – Exemple de courbe d'énergie libre en fonction de la concentration c dans un système biphase. On suppose que la courbe rouge représente l'énergie libre de la phase solide et la verte celle de la phase liquide. La tangente commune à ces deux courbes est représentée en noir.

2.3 Solidification non congruente, formulation grand potentiel

2.3.1 Thermodynamique de la solidification dans un binaire

On appelle binaire un mélange constitué de deux espèces A et B. Lors de la solidification d'un binaire, contrairement à celle d'un corps pur, la force motrice de cristallisation n'est pas seulement fonction de la température mais elle est aussi fonction de la composition du mélange. On suppose ici qu'une seule phase solide est à considérer. On peut représenter l'énergie libre du système en fonction de la concentration. En supposant les courbes d'énergies libres convexes, deux cas de figures sont possibles : soit les courbes possèdent une tangente commune, soit elles n'en possèdent pas.

Intéressons nous tout d'abord au cas où elles en possèdent une. Un exemple de courbes satisfaisant cette propriété est donné sur la figure 2.9. On trace la tangente commune aux deux courbes d'énergie libre et on appelle c_s^{eq} et c_l^{eq} les intersections entre les courbes respectivement associées au solide et au liquide et leur tangente commune. Considérons un système fermé homogène ayant une certaine concentration en germanium c_0 . Trois cas de figure sont possibles. Si c_0 est inférieure à c_s^{eq} , l'état de plus basse énergie libre sera celui où tout le

système est dans sa phase solide. De même, si c_0 est supérieure à c_l^{eq} , la configuration de plus basse énergie libre est celle où tout le système est liquide. En revanche, lorsque la concentration est comprise entre c_s^{eq} et c_l^{eq} l'état de plus basse énergie libre est celui où une fraction α du système est solide et l'autre partie est liquide. Cette fraction α peut être déterminée par conservation de la matière, puisque $c_0 = \alpha c_s^{eq} + (1 - \alpha)c_l^{eq}$, il vient

$$\alpha = \frac{c_0 - c_l^{eq}}{c_s^{eq} - c_l^{eq}} \quad (2.23)$$

L'état de plus basse énergie libre étant réalisé lorsque le système est sous deux phases différentes et à des compositions différentes, on observe ici un cas de ségrégation due à la thermodynamique des phases en présence.

Plus précisément, la règle de la tangente commune peut être expliquée ainsi par la thermodynamique : en appelant f_{tot} l'énergie libre volumique moyenne du système et en considérant que le système, de composition initiale c_0 peut se décomposer en sa phase solide d'énergie libre volumique $f_s(c)$ et en sa phase liquide d'énergie volumique $f_l(c)$, respectivement au composition c_s et c_l , il vient, en appelant α la proportion de phase solide,

$$f_{tot} = \alpha f_s(c_s) + (1 - \alpha)f_l(c_l).$$

Comme la concentration moyenne c_0 est constante, la fonction d'énergie libre volumique f_{tot} évolue avec la contrainte $c_0 = \alpha c_s + (1 - \alpha)c_l$. Pour déterminer, sous cette contrainte, le triplet (c_s, c_l, α) qui réalise le minimum de la fonction f_{tot} , on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange et on introduit la fonction

$$\widetilde{f}_{tot} = \alpha f_s(c_s) + (1 - \alpha)f_l(c_l) + \mu(c_0 - \alpha c_s - (1 - \alpha)c_l).$$

Les dérivées partielles de cette nouvelle fonction par rapport à α , c_s et c_l sont

$$\begin{cases} \frac{\partial \widetilde{f}_{tot}}{\partial \alpha} = f_s(c_s) - f_l(c_l) + \mu(-c_s + c_l) \\ \frac{\partial \widetilde{f}_{tot}}{\partial c_s} = \alpha f'_s(c_s) - \mu\alpha \\ \frac{\partial \widetilde{f}_{tot}}{\partial c_l} = (1 - \alpha)f'_l(c_l) - \mu(1 - \alpha) \end{cases} \quad (2.24)$$

On déduit de ces trois équations, à l'équilibre et si $0 < \alpha < 1$, la relation

$$\mu = f'_s(c_s) = f'_l(c_l) = \frac{f_s(c_s) - f_l(c_l)}{c_s - c_l}$$

puis la construction de la tangente commune. μ est le potentiel chimique qui est bien égal dans les deux phases lorsque celles-ci coexistent.

Considérons maintenant le cas où les deux courbes d'énergie libre, supposées convexes, n'ont pas de tangente commune ; un exemple de telles fonctions, où la courbe du liquide est

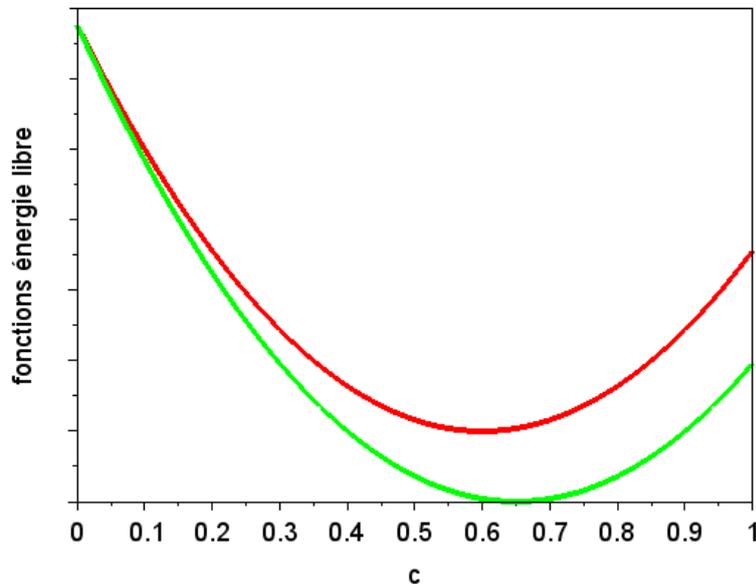


FIGURE 2.10 – Exemple de courbe d'énergie libre en fonction de la concentration c dans un système biphasé. On suppose que la courbe rouge représente l'énergie libre de la phase solide et la verte celle de la phase liquide.

inférieure à celle du solide pour toute concentration, est donné sur la figure 2.10. Dans ce cas, la configuration minimisant l'énergie est celle où le système est intégralement liquide, quelque soit la concentration initiale c_0 .

Pour chaque température, on retrouve l'un des deux cas de figure décrits précédemment. Afin d'étudier la solidification d'un alliage, il est utile de synthétiser les informations principales contenues dans ces courbes d'énergie libre pour toutes les températures. Les informations essentielles à retenir sont, dans le cas de l'existence d'une tangente commune, les concentrations d'équilibre des phases solide et liquide c_s^{eq} et c_l^{eq} et, dans le cas où il n'y a pas de tangente commune, la phase associée à la courbe de plus basse énergie.

En traçant, pour chaque température T , les concentrations $c_s^{eq}(T)$ et $c_l^{eq}(T)$, on peut obtenir un diagramme, dit diagramme de phase, du type de celui représenté sur la figure 2.11. On appelle respectivement solidus et liquidus les courbes formées des points $(T, c_s^{eq}(T))$ et $(T, c_l^{eq}(T))$.

Dans ce diagramme, trois régions distinctes stables à l'équilibre sont représentées :

1. Sous le solidus (ligne rouge), l'alliage est exclusivement à l'état solide
2. Entre le solidus et le liquidus, les phases solide et liquide coexistent : c'est le domaine biphasé
3. Au dessus du liquidus (ligne verte), l'alliage est exclusivement à l'état liquide.

Contrairement au cas de la solidification d'un corps pur, à l'équilibre l'énergie libre n'est pas homogène dans le système : elle vaut $f_s(c_s^{eq})$ dans le solide et $f_l(c_l^{eq})$ dans le liquide.

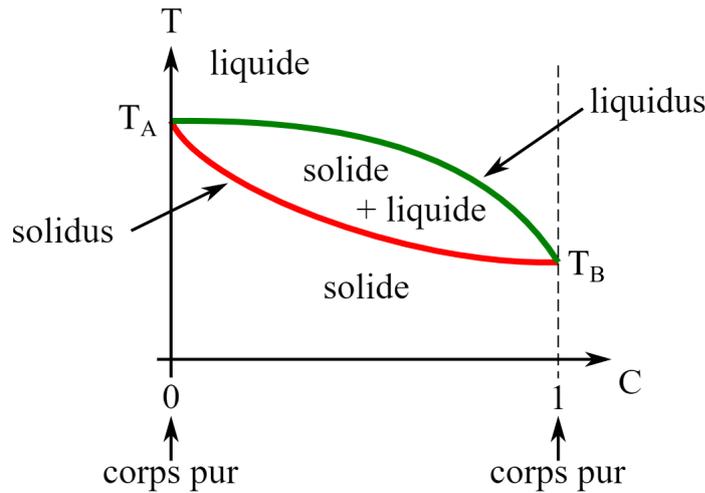


FIGURE 2.11 – Exemple de diagramme de phase binaire (Wikipedia, Cdang).

L'énergie libre n'est donc pas le potentiel thermodynamique associé à la solidification dans un binaire.

C'est le grand potentiel qui est le potentiel thermodynamique et qui se trouve minimisé dans un système pouvant échanger de l'énergie et des particules avec son environnement. Ses variables naturelles sont le volume, la température et le potentiel chimique associé aux différentes espèces du système. La définition du grand potentiel est $\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i n_i$, où U , T , S , μ_i et n_i désignent respectivement l'énergie interne, la température, l'entropie, le potentiel chimique de l'espèce i et son nombre de particules dans le système. Remarquons que le grand potentiel peut être exprimé en utilisant l'énergie libre F , $\Omega = F - \sum_i \mu_i n_i$.

Il faut noter que les considérations développées dans cette sous-section le sont du point de vue thermodynamique, c'est-à-dire qu'elles ne concernent que les propriétés d'équilibre des alliages, aucune information cinétique, pourtant déterminante dans les caractéristiques des microstructures obtenues à l'issue d'un procédé de solidification, n'est donnée par les diagrammes de phase.

2.3.2 Modèle de la cristallisation dans un binaire - formulation grand potentiel

L'équation d'Allen-Cahn présentée dans la section précédente modélise la cristallisation d'un système dont la force motrice de cristallisation ne dépend que de la température. Dans le cas de la croissance d'une phase cristalline possédant une stoechiométrie particulière dans un liquide possédant une composition différente de cette stoechiométrie, la seule connaissance d'un paramètre d'ordre p ne peut suffire à caractériser l'état du système : la donnée de la répartition spatiale des espèces doit être prise en compte par le modèle.

Dans le cas de la cristallisation d'un alliage binaire, deux phénomènes couplés déterminent la cristallisation. D'une part, les espèces dans le liquide doivent diffuser de manière à ce que le cristal puisse se former à sa composition d'équilibre avec la phase liquide. D'autre

part, les atomes doivent s'intégrer à l'édifice cristallin. Selon les systèmes et les conditions de cristallisation, telles que les conditions de température, l'un des deux phénomènes peut limiter la cristallisation : si le temps caractéristique de mise en ordre est très inférieur à celui de diffusion des espèces, la cristallisation est dite limitée par la diffusion ; dans le cas inverse, la cristallisation est dite limitée par la réaction à l'interface.

Plusieurs modèles ont été élaborés pour traiter ce problème plus complexe. Notamment celui, fréquemment utilisé, proposé par S.G. Kim, W.T. Kim et T. Suzuki [42] en 1999 qui repose sur l'utilisation d'un champ de concentration par phase et dans lequel les forces motrices sont calculées à partir des énergies libres des phases. Cependant, comme vu à la section précédente, le potentiel thermodynamique, c'est-à-dire la fonction d'état qui diminue au cours du temps et qui est homogène et de valeur minimum à l'équilibre, associé à la cristallisation dans un binaire est le grand potentiel ; dans un tel système la densité d'énergie libre peut être hétérogène à l'équilibre.

On souhaite utiliser un modèle qui fasse naturellement apparaître la différence de potentiel thermodynamique entre les phases, comme c'est, par exemple, le cas dans les modèles en énergie libre pour la solidification de corps pur. M. Plapp a établi un tel modèle [43]. Dans celui-ci les forces motrices, qui permettent le déplacement des interfaces, sont calculées au moyen d'une interpolation via les champs de phase des grand potentiels dans chacune des phases. Ceci permet que, à l'équilibre, le terme associé à la thermodynamique des phases dans l'équation d'évolution du champ de phase n'ait pas de contribution.

Plus précisément, dans ce modèle, on s'intéresse à la cristallisation d'un système binaire, composé d'atome de type A et d'atome de type B, et on fait l'hypothèse que les volumes atomiques des deux espèces composant le système sont égaux. Cette approximation permet de caractériser l'état du système à partir de deux champs, le champ de phase p et le champ de potentiel chimique d'interdiffusion μ . Bien que p puisse généralement être assimilé à un paramètre d'ordre, on lui préfère la dénomination plus générale de champ de phase dans ce contexte : un champ de phase indique localement la présence d'une phase. Il vaut 0 si la phase est absente, 1 si elle est présente et varie continûment entre ces deux valeurs dans les interfaces. L'utilisation d'un unique potentiel d'interdiffusion μ est rendue possible par l'hypothèse des volumes atomiques égaux entre les espèces A et B : lorsqu'il y a une modification de structure un atome de type A est nécessairement remplacé par un atome de type B, ou inversement. Le potentiel d'interdiffusion est donc défini par $\mu = \mu_A - \mu_B$.

De même que dans l'approche décrite dans la section précédente, une fonctionnelle d'énergie, représentant cette fois le grand potentiel, est écrite. Le modèle décrit par M. Plapp [43] établit l'utilisation de la fonctionnelle suivante :

$$\Omega(\mu, p) = \int \left(K(\nabla p)^2 + H f_{dw}(p) + g(p)\omega_s(\mu) + (1 - g(p))\omega_l(\mu) \right) \quad (2.25)$$

où f_{dw} est la fonction double puits introduite précédemment et ω_s et ω_l sont respectivement les densités volumiques de grand potentiel des phases cristalline et liquide.

De cette fonctionnelle, on peut obtenir variationnellement les équations d'évolution des champs. L'équation d'évolution du champ de phase est obtenue avec l'équation de relaxation utilisée précédemment,

$$\tau \partial_t p = W^2 \nabla^2 p - f'_{dw}(p) - \frac{g'(p)}{2H} (\omega_s(\mu) - \omega_l(\mu)). \quad (2.26)$$

L'équation d'évolution du champ μ est, quant à elle, obtenue à partir de celle du champ c . L'équation d'évolution du champ c , qui est un paramètre conservatif, est donnée par

$$\partial_t c = -\nabla \cdot \left(M(\mu, p) V_a \nabla \frac{\delta \Omega}{\delta c} \right) \quad (2.27)$$

où $M(\mu, p)$ désigne un coefficient de mobilité et V_a le volumique atomique des atomes de l'alliage. En utilisant la définition de Ω et la relation $\frac{\partial \omega}{\partial c} = -\frac{1}{V_a} \mu$, elle-même déduite de la définition de la densité de grand potentiel $\omega = f - \frac{1}{V_a} \mu c$, cette équation se réécrit,

$$\partial_t c = \nabla \cdot \left(M(\mu, p) \nabla \mu \right). \quad (2.28)$$

En écrivant $\partial_t c = \partial_{\mu} c \partial_t \mu + \partial_p c \partial_t p$ et en utilisant la relation

$$c(\mu, p) = c_s(\mu) g(p) + c_l(\mu) (1 - g(p)),$$

on obtient l'équation du potentiel chimique μ

$$\partial_t \mu = \frac{1}{\chi(\mu, p)} \left(\nabla \cdot (M(p, \mu) \nabla \mu) - g'(p) (c_s(\mu) - c_l(\mu)) \partial_t p \right) \quad (2.29)$$

où $\chi(\mu, p) = \partial_{\mu} c$.

Les deux équations (2.26) et (2.29) permettent d'obtenir l'évolution du système dont l'état peut être représenté par les champs p et μ .

2.3.3 Mûrissement d'Ostwald

Comme vu au premier chapitre, le mûrissement d'Ostwald est le phénomène par lequel les grains les plus petits tendent à se dissoudre dans ceux de plus grande taille. Ce phénomène peut être expliqué plus précisément par l'équation de Gibbs-Thomson qui établit que l'écart entre le potentiel chimique d'équilibre $\mu_{equilibre}$ et celui d'interface $\mu_{interface}$ est proportionnel à la courbure de l'interface,

$$\mu_{interface} = \mu_{equilibre} + V_m \sigma \kappa \quad (2.30)$$

où V_m est le volume molaire, σ est l'énergie d'interface et κ est la courbure. Les espèces diffusant de manière à réduire leur potentiel chimique, on en déduit la dissolution des grains de forte courbure dans ceux de faible courbure.

Une étude mathématique du modèle présenté au paragraphe précédent, paragraphe 2.3.2, permet de s'assurer que la relation de Gibbs est bien vérifiée dans ce modèle [43]. À partir de cette relation et du fait que le flux de l'équation de transport est donné par le gradient de potentiel chimique, il apparait que le mûrissement d'Ostwald est bien pris en compte par ce modèle.

Il est établi que la taille moyenne des grains évolue, pendant un temps Δt , proportionnellement à Δt^3 . Le ralentissement de la croissance des grains peut qualitativement être expliqué ainsi : d'après la formule de Gibbs Thomson (2.30), la réponse en écart de potentiel chimique à un écart de taille se réduit et tend vers 0 à mesure que la taille moyenne des grains augmente et que la distance entre les grains tend à s'agrandir, impliquant des temps de transport par diffusion d'un grain à l'autre plus long.

2.4 Diagramme de phase eutectique et modélisation multi-champ de phase

2.4.1 Diagramme de phase eutectique

Dans la section précédente, on a considéré que le système pouvait cristalliser selon une seule phase. En pratique, il arrive qu'un liquide puisse cristalliser sous plusieurs phases. L'alliage germanium-antimoine-tellure enrichi en germanium est de ces alliages où différentes phases peuvent apparaître. On présente dans cette section le cas d'un alliage cristallisant selon un diagramme eutectique. Un exemple d'un tel diagramme est donné sur la figure 2.12.

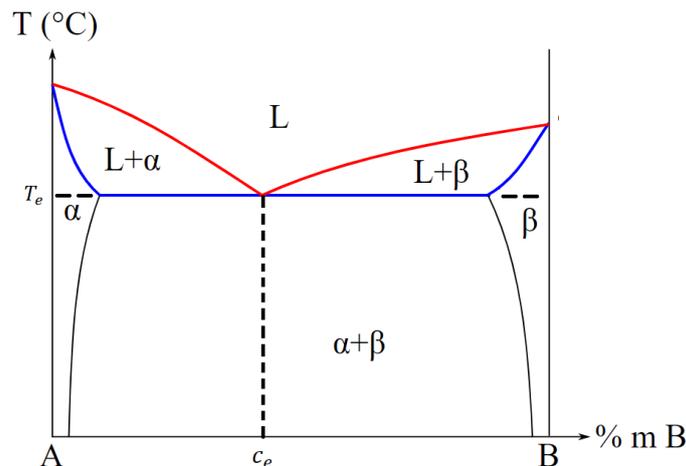


FIGURE 2.12 – Exemple d'un diagramme eutectique d'un alliage formé de deux espèces A et B pouvant cristalliser selon les phases α et β .

On appelle température eutectique T_e la température en dessous de laquelle la phase liquide n'est plus présente. La concentration eutectique c_e est la concentration telle que, à la température T_e , les phases α , β et liquide puissent coexister. Dans ce diagramme, plusieurs régions peuvent être observées :

1. Sous la température eutectique (ligne horizontale bleue), l'alliage est exclusivement à l'état solide. Selon la concentration, le solide peut être soit
 - (a) monophasé, exclusivement sous la phase α
 - (b) biphasé, sous les phases α et β

- (c) monophasé, exclusivement sous la phase β
- 2. au dessus de la température eutectique,
 - (a) Sous les solidus associés aux phases α et β , le système, proche d'un corps pur, cristallise exclusivement selon la phase α ou β .
 - (b) sous les liquidus mais au dessus des solidus, si la concentration est inférieure, respectivement supérieure, à la concentration eutectique, l'alliage est un mélange de liquide et de solide α , respectivement β .
 - (c) au dessus des liquidus, l'alliage est sous sa forme liquide.

2.4.2 Modèle multi-champ de phase

Généralités sur les modèles multi-champ de phase

Dans bien des alliages, et notamment ceux cristallisant selon des diagrammes eutectiques, la cristallisation se fait selon plusieurs phases qui possèdent chacune des caractéristiques thermodynamiques qui déterminent leur composition de cristallisation.

La modélisation par l'utilisation de champs de phase peut se généraliser à l'étude de tels systèmes. Plusieurs façons d'aborder ce problème ont été étudiées. Dès 1994, un modèle permettant de simuler la cristallisation dans les systèmes eutectiques à diagramme symétrique a été élaboré par A. Karma [44]. Ce modèle repose sur l'utilisation d'un champ de phase et d'un champ de concentration. Mais d'autres modèles reposant sur l'utilisation de deux champs de phase ont aussi été écrits. C'est, par exemple, le cas du modèle de Wheeler et al. publié en 1996 [45].

Une approche générale des problèmes de solidification où plusieurs phases sont impliquées est proposée par Steinbach et al. en 1996 [46]. Dans cette approche, connue sous la dénomination de multi-champ de phase, à chaque phase i est associée un champ de phase p_i qui représente localement la proportion à laquelle celle-ci est présente. Les champs p_i représentant une proportion, la contrainte

$$\sum_i p_i = 1$$

est introduite en tout point de l'espace. La prise en compte de cette contrainte, qui affecte les équations d'évolution des différents champs p_i , sera détaillée dans le cas du modèle multi-champ de phase présenté dans cette sous-section.

À partir de ce cadre, où chaque phase se voit attribuer un champ scalaire qui code sa proportion locale, les fonctionnelles d'énergie à la base des méthodes relaxationnelles doivent être étendues. Afin de pouvoir se ramener au cas des interfaces entre deux phases, il est important que dans une interface entre deux domaines de différente phases, les autres phases soient absentes. Ceci permet notamment de pouvoir étudier les interfaces, hors point triple, à partir du modèle à deux phases déduit du modèle multi-champ de phase (ce modèle à deux phases est déduit en considérant que seules deux phases sont non nulles i.e. en injectant dans les équations du modèle multi-champ de phase $p_i = p$, $p_j = 1 - p$ et $\forall k \notin \{i, j\}, p_k = 0$).

Le modèle multi-champ de phase Folch-Plapp

R. Folch et M. Plapp ont publié en 2005 un modèle permettant de prendre en compte une solidification impliquant trois phases et dont les interfaces entre deux phases différentes sont exemptes de la troisième phase. L'étude de la réduction de leur modèle à deux phases, a permis l'étude et le contrôle de l'influence de l'épaisseur d'interface sur les propriétés du modèle [47].

Le modèle de R. Folch et M. Plapp, antérieur à l'utilisation du formalisme grand cano- nique, repose sur la définition de la fonctionnelle d'énergie libre suivante,

$$F(p, \nabla p, c, T) = K f_{grad}(\nabla p) + H f_p(p) + X f_c(c, p, T) \quad (2.31)$$

où $p = (p_1, p_2, p_3)$, c et T sont, respectivement, les champs de phase, de concentration et de température décrivant le système, K , H et X sont des constantes et f_{grad} , f_p et f_c sont, respectivement, le terme pénalisant les variations du champ de phase, le paysage énergétique en p , remplissant le même rôle que la fonction double puits dans les modèles précédemment décrits, et la fonction de couplage thermodynamique entre p et c qui permet de reproduire un diagramme de phase donné.

Le terme f_{grad} est la somme des gradients carrés de chaque champ de phase,

$$f_{grad} = \sum_{i=1,2,3} (\nabla p_i)^2. \quad (2.32)$$

Le terme f_p généralise la fonction double puits introduite au début de ce chapitre : il s'agit de la somme des fonctions double puits associées à chaque champ de phase,

$$f_p(p) = \sum_{i=1,2,3} p_i^2 (1 - p_i)^2. \quad (2.33)$$

Il résulte de cette somme une fonction à trois puits dont la représentation sur le simplex de Gibbs est donnée figure 2.13. Le simplex est le triangle du plan $p_1 + p_2 + p_3 = 1$ dont les arêtes sont les trois segments formés par l'ensemble de points $\{(p_i, p_j, p_k) = (x, 1 - x, 0) \mid x \in [0, 1] \text{ et } i, j, k \in \{1, 2, 3\}\}$

Du fait de la symétrie des expressions choisies pour f_{grad} et f_p , toutes les phases en présence ont la même énergie. Le terme f_c couple les champs de phase au champ de température et de concentration et déforme le paysage énergétique donné par f_p de manière à favoriser la croissance de la phase la plus stable thermodynamiquement pour un couple température-composition donné. Dans l'article de R. Folch et M. Plapp, ce terme est construit comme une interpolation par les champs de phase des énergies libres, supposées paraboliques, associées à chaque phase. Pour chaque phase, son énergie libre est supposée de la forme

$$f_i(c, T) = \frac{1}{2}(c - A_i(T))^2 + B_i(T) \quad (2.34)$$

où $A_i(T)$ et $B_i(T)$ sont des fonctions de la température. L'interpolation des énergies libres des phases par leur champ de phase respectif est ensuite réalisée au moyen de l'expression

$$f_p(p, c, T) = \frac{1}{2} \left(c - \sum_{i=1,2,3} A_i(T) g_i(p) \right)^2 + \sum_{i=1,2,3} B_i(T) g(p) \quad (2.35)$$

où g est une fonction d'interpolation dont les propriétés assurent que, dans une interface entre deux phases i et j , la troisième phase k n'apparaît pas.

De même que dans les autres modèles présentés, chaque champ de phase évolue par une équation de relaxation. En revanche, une contrainte vient s'ajouter dans le cadre d'un modèle multi-champ de phase : la somme des champs doit être égale à 1 à tout instant, chaque champ représentant la proportion locale de phase présente. Si l'on omettait la contrainte $\sum_{i=1,2,3} p_i = 1$, l'équation d'évolution s'écrirait

$$\tau \begin{pmatrix} \partial_t p_1 \\ \partial_t p_2 \\ \partial_t p_3 \end{pmatrix} = -\frac{1}{H} \begin{pmatrix} \frac{\delta F}{\delta p_1} \\ \frac{\delta F}{\delta p_2} \\ \frac{\delta F}{\delta p_3} \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

Mais, à supposer qu'à un temps t , le vecteur représentant les valeurs des champs de phase à cet instant $\begin{pmatrix} p_1^t \\ p_2^t \\ p_3^t \end{pmatrix}$ appartienne au plan $p_1 + p_2 + p_3 = 1$, rien ne garantit que le vecteur

$$\begin{pmatrix} p_1^{t+dt} \\ p_2^{t+dt} \\ p_3^{t+dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1^t \\ p_2^t \\ p_3^t \end{pmatrix} + dt * \begin{pmatrix} \frac{\delta F}{\delta p_1} \\ \frac{\delta F}{\delta p_2} \\ \frac{\delta F}{\delta p_3} \end{pmatrix}$$

appartienne toujours à ce plan. Une solution consiste à projeter orthogonalement l'incrément temporel sur le plan $p_1 + p_2 + p_3 = 1$. Dans la base canonique, la matrice d'une telle projection s'écrit

$$\begin{pmatrix} -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & -\frac{2}{3} \end{pmatrix}$$

On en déduit l'équation d'évolution intégrant la contrainte,

$$\tau \begin{pmatrix} \partial_t p_1 \\ \partial_t p_2 \\ \partial_t p_3 \end{pmatrix} = -\frac{1}{H} \begin{pmatrix} \frac{2}{3} \frac{\delta F}{\delta p_1} - \frac{1}{3} \frac{\delta F}{\delta p_2} - \frac{1}{3} \frac{\delta F}{\delta p_3} \\ \frac{2}{3} \frac{\delta F}{\delta p_2} - \frac{1}{3} \frac{\delta F}{\delta p_1} - \frac{1}{3} \frac{\delta F}{\delta p_3} \\ \frac{2}{3} \frac{\delta F}{\delta p_3} - \frac{1}{3} \frac{\delta F}{\delta p_1} - \frac{1}{3} \frac{\delta F}{\delta p_2} \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

Dans ce modèle, comme dans le modèle grand canonique décrit dans la section précédente, le champ de concentration évolue via une équation de transport conservative dont le flux est donnée par le gradient de potentiel chimique $\mu = \frac{\delta F}{\delta c} = \frac{\partial f_c}{\partial c}$,

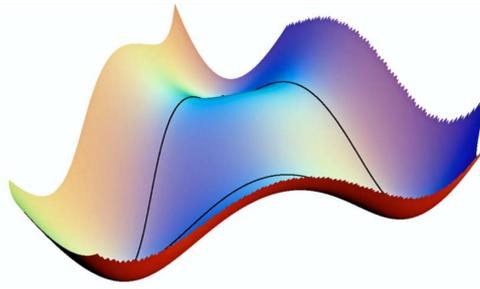
$$\partial_t c = \nabla \cdot (M(p) \nabla \mu) \quad (2.38)$$

où M est une mobilité dépendant de la phase.

2.5 Modèle à champ d'orientation

2.5.1 Historique de la modélisation des polycristaux

Il a été précédemment évoqué dans ce chapitre le problème de la germination : en partant d'un liquide surfondu homogène, il est nécessaire que, via un processus stochastique

FIGURE 2.13 – Fonction triple puits f_p représentée sur le simplexe de Gibbs

complexe, des germes cristallins apparaissent dans le système. Un cristal possède par définition un ordre à grande distance et des propriétés de symétrie. Par conséquent, à un cristal est associée une certaine orientation. Dans un liquide, en revanche, il n'y a pas d'ordre à grande distance ni de direction privilégiée. Deux nucléi issus d'un processus de germination homogène n'ont donc pas de raison d'avoir la même orientation. Lorsque deux cristaux d'orientation différentes se rencontrent, une zone désordonnée se forme à l'interface entre eux : il s'agit d'un joint de grains. Les joints de grains ajoutent un surcoût énergétique pour le système ; ceux-ci vont donc être impliqués dans des réorganisations de la microstructure au cours du temps. La dynamique d'évolution des joints de grain peut être étudiée grâce au modèle de champ de phase. L'étude de la répartition des joints de grain dans un système est importante car ils peuvent jouer un rôle non négligeable pour certaines propriétés, par exemple des espèces ou des impuretés peuvent diffuser dans les joints de grain.

Deux classes de modèles prenant en compte l'orientation des phases cristallines existent. La première consiste à utiliser un modèle multi-champ de phase et à affecter à chaque grain un champ de phase ; dès lors, lorsque deux grains d'une même phase se rencontrent, une interface se forme. L'inconvénient principal de ce type de modèle est à la fois qu'il nécessite le stockage de données qui pourraient être représentées de façon plus synthétiques, et qu'il nécessite une implémentation plus complexe afin de ne pas résoudre l'équation d'évolution associée à chaque champ dans tout le domaine de résolution. La seconde classe de modèles, à laquelle on s'intéresse dans cette section, est la prise en compte de l'orientation des grains par l'ajout d'un champ scalaire supplémentaire, qui permet, en deux dimensions, de rendre compte de l'orientation des cristallites. Cette seconde solution présente l'avantage de réduire le nombre de données à stocker puisque, en deux dimensions, un unique champ scalaire suffit à caractériser l'orientation locale, là où il faut un champ par nucleus dans la première approche décrite.

Plusieurs modèles permettant la prise en compte de l'orientation par ajout d'un champ d'orientation ont vu le jour. Ces modèles sont des modèles phénoménologiques reposant sur différents couplages entre le champ d'orientation et le champ de phase. Le champ d'orientation est d'une nature différente des champs de phase qui peuvent s'assimiler à des paramètres d'ordre : alors que l'énergie du système peut dépendre de la valeur même des champs de phase, la contribution énergétique du champ d'orientation θ ne peut dépendre que de la différence d'orientation entre deux grains et, par conséquent, doit être une fonction de $\nabla\theta$.

Un premier modèle utilisant un champ d'orientation couplé au champ de phase a été

proposé par Kobayashi et al. en 2000 [48]. Ce modèle repose sur l'utilisation, dans la définition de sa fonctionnelle d'énergie libre, d'un terme de la forme $q(p)|\nabla\theta|$, où q est une fonction du champ de phase uniquement. Ce modèle permet de prendre en compte la structure polycristalline d'un matériau mais a l'inconvénient d'utiliser un terme de couplage entre le champ d'orientation et le champ de phase dont la dérivée fonctionnelle par rapport au champ d'orientation θ présente une singularité en 0. Cette singularité requiert certaines approximations lors de son implémentation numérique ou l'ajout d'un terme de régularisation [49]. Ce modèle a été étudié de manière plus approfondi en 2003, il a notamment été montré sa cohérence avec le problème à frontière libre associé à la dynamique des joints de grain dans un matériau polycristallin [50]. H. Henry, J. Mellenthin et M. Plapp ont développé un modèle, que l'on appellera modèle HMP, afin d'étudier la croissance d'une phase cristalline en prenant en compte l'orientation des grains et reposant sur l'utilisation d'un nouveau couplage de la forme $q(p)(\nabla\theta)^2$ mais où q est une fonction tendant vers l'infini quand le champ de phase p se rapproche de 1 [51].

2.5.2 Le modèle HMP

Le modèle HMP [51] utilise deux champs scalaires continus. La présence de la phase cristalline est codée par un champ de phase p et l'orientation est codée par un champ nommé θ ; la température du système est codée par un champ de température nommé T . Dans ce modèle, les joints de grain sont vus comme des zones localisées de fort gradient du champ d'orientation θ . Ce modèle repose sur l'utilisation de la fonctionnelle d'énergie libre F suivante :

$$F(p, T) = \int K(\nabla p)^2 + HV(p, T) + Af_{ori}(p, \theta). \quad (2.39)$$

où K , H et A sont des constantes, V est la fonction de couplage entre le champ de phase et le champ thermique et f_{ori} est la fonction de couplage entre le champ de phase et le champ d'orientation. La fonction f_{ori} est choisie selon la forme $f_{ori}(p, \theta) = q(p)(\nabla\theta)^2$ où q est une fonction de p uniquement à déterminer. En supposant q une fonction continue définie sur $[0, 1]$, et en considérant, en dimension un, un joint de grain de taille l entre deux cristaux tel que $\nabla\theta$ soit constant à l'intérieur de ce joint, il apparaît que le surcôt en énergie dû au joint de grain est $Alq(1)(\nabla\theta)^2$. En appelant θ_1 et θ_2 les valeurs de θ de part et d'autre du joint, le surcôt peut être réécrit $Aq(1)\frac{(\theta_2-\theta_1)^2}{l}$. On constate que l'énergie du joint de grain tend vers 0 lorsque l tend vers l'infini. Par conséquent, le joint est instable et ne satisfait pas la propriété de localisation souhaitée. Pour remédier à ce problème, les auteurs du modèle proposent une fonction q désormais définie sur $[0, 1[$ qui diverge en 1. L'expression retenue pour q est $q(p) = \frac{7p^3-6p^4}{(1-p)^2}$. Dès lors que la fonction q diverge, la valeur du champ de phase n'est plus 1 dans le joint de grain. Cette valeur inférieure à 1 est cohérente avec l'interprétation du champ de phase comme un paramètre d'ordre : une telle valeur signifie que le système a localement un degré d'ordre inférieur à celui dans le cristal, c'est bien le cas dans un joint de grain. Les profils du champ d'orientation et du champ de phase dans un joint de grain obtenus avec ce modèle sont représentés sur la figure 2.14 : lorsque le champ de phase est proche de 1, le champ d'orientation prend deux valeurs constantes différentes de part et

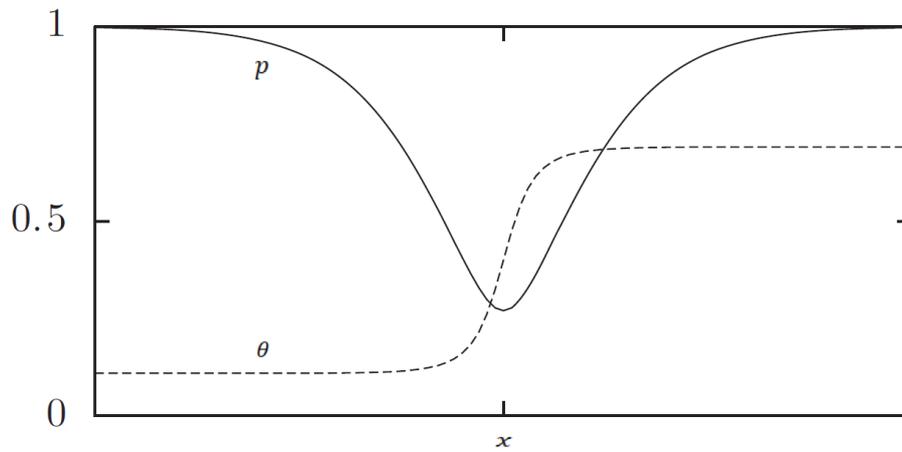


FIGURE 2.14 – Champ p et θ , respectivement en trait plein et trait pointillé, pouvant typiquement être observé dans un joint de grain. [51]

d'autre du joint de grain. Par contre, entre ces deux zones, on observe un gradient localisé dans le champ d'orientation et un abaissement du champ de phase p .

CHAPITRE 3

Modèle de champ de phase pour la cristallisation dans l'alliage GeSbTe enrichi en germanium

Sommaire

3.1	Modélisation thermodynamique	54
3.1.1	Hypothèses sur la composition de l'alliage et les phases en présence	54
3.1.2	Modélisation des courbes d'énergie libre des phases	55
3.2	Modèle de champ de phase pour l'étude de la cristallisation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	57
3.2.1	Modèle sans prise en compte de l'orientation	60
3.2.2	Équations d'évolution temporelle avec couplage aux champs d'orientation	63
3.3	Calibration du modèle	66
3.3.1	Calibration des paramètres d'interface	66
3.3.2	Calibration cinétique	66

3.1 Modélisation thermodynamique

3.1.1 Hypothèses sur la composition de l'alliage et les phases en présence

Dans ce chapitre, on présente comment, à l'aide d'un modèle multi-champ de phase, la cristallisation de l'alliage germanium-antimoine-tellure enrichi en germanium est modélisée. Afin d'écrire un modèle permettant l'étude de ce phénomène, en vue d'obtenir une meilleure compréhension des phénomènes de ségrégation qui se produisent lors de la cristallisation dans les mémoires à changement de phase utilisant cet alliage, certaines hypothèses doivent être formulées.

L'alliage germanium-antimoine-tellure est un alliage ternaire. Une forte corrélation entre les concentrations locales en antimoine et tellure a néanmoins été observée ; cette corrélation peut être nettement observée sur la figure 1.10. À partir de cette observation, on fait l'hypothèse simplificatrice que l'alliage se comporte comme un système binaire. Quand, dans un système ternaire, la composition est déterminée par deux variables, il suffit d'une seule variable pour caractériser celle d'un système binaire.

Une coupe du diagramme ternaire, selon l'axe $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Ge}$, est donnée sur la figure 1.8. Ce diagramme, dont la forme est proche de celle d'un diagramme eutectique, fait intervenir de nombreuses phases, dont plusieurs phases à stœchiométrie définie. Une phase à stœchiométrie définie est une phase pour laquelle la structure cristallographique du matériau impose que les éléments la constituant soient présents dans une proportion donnée.

En pratique, dans les dispositifs PCM seules deux phases cristallines sont observées, l'une est pauvre en germanium, et l'autre proche du germanium pur. En revanche, ce n'est pas la phase Sb_2Te_3 qui est observée en pratique mais une phase pauvre en germanium dont la stœchiométrie, quoique difficile à déterminer précisément, est proche du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Ainsi, on suppose que le système cristallise en une phase pauvre en germanium proche du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et une phase riche en germanium. La composition du système est donc supposée évoluer selon une ligne pseudo-binaire reliant le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et le Ge.

La troisième phase impliquée dans le processus de cristallisation est la phase amorphe qui, plus précisément lorsqu'ont lieu les phénomènes de cristallisation, se trouve être un liquide surfondu. Usuellement dans un processus de solidification, on considère un liquide qui est refroidi puis qui, après germination d'une phase cristalline plus stable, se solidifie. Dans le contexte des changements de phase mis en jeu dans les PCM, la terminologie habituelle de la solidification se révèle imprécise. Effectivement, la cellule mémoire à température ambiante, que son état soit amorphe ou cristallin, est toujours solide, au sens mécanique du terme. La propriété du matériau, au delà de sa composition, qui nous intéresse dans le contexte des PCM est son degré de mise en ordre. Le terme d'amorphe désigne un matériau dont les atomes ne respectent pas d'ordre à moyenne et grande distance. Par conséquent, aussi bien le matériau sous sa forme vitreuse à basse température que le matériau liquide sont amorphes. Le paramètre essentiel quant au comportement d'un matériau amorphe est sa température : sous la température de transition vitreuse, le matériau est un verre qui se révèle inerte, entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, il

est un liquide surfondu, c'est-à-dire un liquide instable qui tend à devenir cristallin si un temps suffisant est attendu, et, au dessus de la température de fusion, il est un liquide thermodynamiquement stable. Ceci justifie que la phase amorphe lors des transitions de phase qui se produisent dans les dispositifs mémoires soit décrite plus précisément comme un liquide surfondu, les changements d'état ayant toujours lieu à température supérieure à celle de la transition vitreuse.

Ainsi, on décrit l'alliage germanium-antimoine-tellure enrichi en germanium comme un système binaire cristallisant en deux phases cristallines, l'une de composition proche du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, l'autre de composition proche du Ge, à partir d'une phase liquide. On suppose également que cette cristallisation se fait selon un diagramme eutectique, représentant une simplification du diagramme 1.8. Dans la suite du travail, on appelle phase GST et phase Ge les phases respectivement associées aux phases pauvres et riches en germanium.

3.1.2 Modélisation des courbes d'énergie libre des phases

À partir de la vision du matériau développée dans la sous-section précédente, il convient de déterminer plus précisément le comportement thermodynamique associé à chacune des phases en présence. Le modèle de champ de phase sera ensuite écrit de façon à reproduire ce comportement. Dans un modèle de champ de phase, la thermodynamique des phases est décrite à partir des courbes d'énergie libre de celles-ci. On s'attache donc dans la suite de cette sous-section à présenter une méthode permettant d'obtenir de telles courbes d'énergie libre.

Comme vu au deuxième chapitre, un diagramme de phase peut être obtenu à partir des fonctions d'énergie libre en fonction de la concentration et de la température. On présente dans cette sous-section une approche permettant d'obtenir des fonctions d'énergie libre générant un diagramme de phase dont certaines propriétés peuvent être contrôlées.

Pour obtenir ces fonctions d'énergie libre, deux diagrammes de phases en fuseau obtenus par un modèle de solution régulière sont fusionnés. Le modèle de solution régulière permet de déterminer l'enthalpie libre - ou de manière équivalente l'énergie libre puisque l'on suppose que l'on travaille à pression et volume constant - d'un mélange en fonction de sa température et de sa composition. Le modèle de solution régulière repose sur l'utilisation d'un modèle sur réseau dans lequel seule l'énergie d'interactions avec les premiers voisins est considérée [52]. Chaque fuseau fait intervenir deux composés. Par conséquent, à chaque composé réel, à savoir le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et le Ge, un composé virtuel doit être associé. On appelle X le composé virtuel associé au $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et Y celui associé au Ge. Pour chaque composé i , on note L_i sa chaleur latente de fusion et T_m^i sa température de fusion. On appelle c la composition dans l'approximation pseudo-binaire selon le segment $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Ge : $c = 0$ correspond donc à la composition du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $c = 1$ à celle du germanium pur. Une représentation schématique de la fusion de deux diagrammes en fuseau est fournie sur la figure 3.1.

Notons que l'utilisation que l'on fait du modèle de solution régulière est purement mathématique ; le modèle ne peut plus être relié à un modèle microscopique à cause de l'introduction des composants virtuels. Comme il sera discuté ultérieurement au paragraphe 3.2.1 de ce chapitre, une propriété importante pour les modèles de solidification dans des

binaires, est que le potentiel chimique, c'est-à-dire la dérivée de l'énergie libre par rapport à la concentration, associé à chaque phase tende, en 0 et en 1, respectivement vers $-\infty$ et $+\infty$. Du reste, cette propriété a bien un sens physique car elle correspond à la divergence du terme d'entropie.

Comme la phase liquide est la même dans les deux diagrammes en fuseau, trois fonctions d'énergies f_{GST} , f_{Ge} et f_{liq} sont obtenues au total,

$$f_{GST}(c, T) = \frac{1}{V_m} \left((1-c) \frac{L_{GST}}{T_m^{GST}} (T - T_m^{GST}) + c \frac{L_X}{T_m^X} (T - T_m^X) + RT(c \ln(c) + (1-c) \ln(1-c)) + \Omega_{GST} c(1-c) \right), \quad (3.1)$$

$$f_{Ge}(c, T) = \frac{1}{V_m} \left((1-c) \frac{L_Y}{T_m^Y} (T - T_m^Y) + c \frac{L_{Ge}}{T_m^{Ge}} (T - T_m^{Ge}) + RT(c \ln(c) + (1-c) \ln(1-c)) + \Omega_{Ge} c(1-c) \right) \text{ et} \quad (3.2)$$

$$f_{liq}(c, T) = \frac{1}{V_m} \left(RT(c \ln(c) + (1-c) \ln(1-c)) + \Omega_{liq} c(1-c) \right). \quad (3.3)$$

Les températures de fusion et chaleur de fusion de la phase GST et de la phase Ge étant connues, il reste comme degrés de liberté dans les fonctions d'énergie libre les coefficients de mélange Ω_i et les constantes associées aux composés virtuels, L_X , L_Y , T_m^X et T_m^Y . Afin de réduire le nombre de degrés de liberté dans les expressions de f_{Ge} et f_{GST} , les constantes L_X et L_Y sont déterminées pour satisfaire les expressions $\frac{L_X}{T_m^X} = \frac{L_{GST}}{T_m^{GST}}$ et $\frac{L_Y}{T_m^Y} = \frac{L_{Ge}}{T_m^{Ge}}$. Les constantes T_m^X et T_m^Y sont déterminées de façon à ce que le diagramme de phase obtenu soit qualitativement comparable au diagramme de phases selon la ligne pseudo-binaire $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Ge}$ donné sur la figure 1.8 du chapitre 1, section 1.2.3. À cause de la nature de l'approximation pseudo-binaire, qui est une hypothèse forte, et les données disponibles - aucune donnée selon la ligne pseudo-binaire $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-Ge}$ n'est disponible - il importe surtout de respecter la forme eutectique du diagramme de phases.

On cherche désormais à déterminer les constantes restantes, Ω_{GST} , Ω_{Ge} et Ω_{liq} de façon à ce que le diagramme de phases obtenu à partir des fonctions d'énergie libre ait ses coefficients de partition proches des températures de fusion à des valeurs déterminées. On note $k_{Ge}(T)$ et $k_{GST}(T)$ les coefficients de partition respectivement associés aux phases Ge et GST à la température T ; ces coefficients sont définis par la relation

$$k_{GST}(T) = \frac{c_{GST}(T)}{c_{liq}(T)}, \quad (3.4)$$

et

$$k_{Ge}(T) = \frac{1 - c_{Ge}(T)}{1 - c_{liq}(T)} \quad (3.5)$$

où $c_{GST}(T)$, $c_{Ge}(T)$ et $c_{liq}(T)$ sont respectivement les concentrations de la phase cristalline i et de la phase liquide à l'équilibre et à la température T . Ces trois constantes étant déterminées par deux grandeurs caractéristiques du diagramme de phase, l'une d'elles, Ω_{liq} est déterminée arbitrairement avec comme seule contrainte que l'énergie libre du liquide soit convexe.

Dans la limite diluée, c'est-à-dire lorsque c est proche de 0, on peut donc approximer les expressions pour f_{GST} et f_{liq} de la façon suivante,

$$f_{GST}(c, T) = \frac{1}{V_m} \left((1-c) \frac{L_{GST}}{T_m^{GST}} (T - T_m^{GST}) + c \frac{L_X}{T_m^X} (T - T_m^X) + RT(c \ln(c) - c) + \Omega_{GST} c \right) \text{ et} \quad (3.6)$$

$$f_{liq}(c, T) = \frac{1}{V_m} \left(RT(c \ln(c) - c) + \Omega_{liq} c \right). \quad (3.7)$$

En utilisant la relation $\mu_i = \partial f_i / \partial c$, les potentiels chimiques associés aux phases GST et liquide peuvent être calculés,

$$\mu_{GST}(c, T) = \frac{1}{V_m} \left(- \frac{L_{GST}}{T_m^{GST}} (T - T_m^{GST}) + \frac{L_X}{T_m^X} (T - T_m^X) + RT \ln(c) + \Omega_{GST} \right) \quad (3.8)$$

et

$$\mu_{liq}(c, T) = \frac{1}{V_m} \left(RT \ln(c) + \Omega_{liq} \right). \quad (3.9)$$

La condition d'équilibre entre ces deux phases s'écrit, $\mu_{GST}(T, c_{GST}) = \mu_{liq}(T, c_{liq})$, et implique d'après les équations (3.8) et (3.9),

$$\Omega_{GST} = \Omega_{liq} + RT_m^{GST} \ln\left(\frac{c_{liq}}{c_{GST}}\right) + \frac{L_{GST}}{T_m^{GST}} (T - T_m^{GST}) - \frac{L_X}{T_m^X} (T - T_m^X).$$

Enfin à la température $T = T_m^{GST}$, et dans la limite diluée, on a

$$\Omega_{GST} = \Omega_{liq} - RT_m^{GST} \ln(k_{GST}(T_m^{GST})) - \frac{L_X}{T_m^X} (T_m^{GST} - T_m^X) \quad (3.10)$$

On peut obtenir la relation équivalente pour la phase Ge avec T proche de T_m^{Ge} et c proche de 1,

$$\Omega_{Ge} = \Omega_{liq} - RT_m^{Ge} \ln(k_{Ge}(T_m^{Ge})) + \frac{L_Y}{T_m^Y} (T_m^{Ge} - T_m^Y) \quad (3.11)$$

Les trois coefficients Ω_{Ge} , Ω_{GST} et Ω_{liq} sont liés uniquement par deux équations : le coefficient Ω_{liq} est choisi à la valeur typique d'un matériau dont la phase liquide est convexe.

Les valeurs numériques des constantes impliquées dans le modèle d'énergie libre sont données dans le tableau 3.1. Le diagramme de phases obtenu est représenté sur la figure 3.2.

3.2 Modèle de champ de phase pour l'étude de la cristallisation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

On présente dans cette section le modèle de champ de phase écrit en vue de l'étude de la cristallisation dans l'alliage germanium-antimoine-tellure enrichi en germanium. Ce modèle doit permettre de simuler le processus de cristallisation de l'alliage selon la vision simplifiée du matériau décrite dans la section précédente. Dans cette vision, le matériau existe sous

V_m	volume molaire utilisé pour chaque phase	$1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$
T_m^{Ge}	température de fusion du Ge	1211 K
T_m^{GST}	température de fusion du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	900 K
L_{Ge}	chaleur latente de fusion du Ge	$3,7 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$
L_{GST}	chaleur latente de fusion du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	$1,2 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$
Ω_{liq}	coefficient de mélange associé au liquide	$-1,5 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$
T_m^{X}	température de fusion du composé virtuel X	150 K
T_m^{Y}	température de fusion du composé virtuel Y	440 K
k_{GST}	coefficient de partition associé au $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	0,5
k_{Ge}	coefficient de partition associé au Ge	$1,9 \cdot 10^{-2}$

TABLE 3.1 – Valeurs numériques des constantes impliquées dans le modèle d'énergie libre [14] [26].

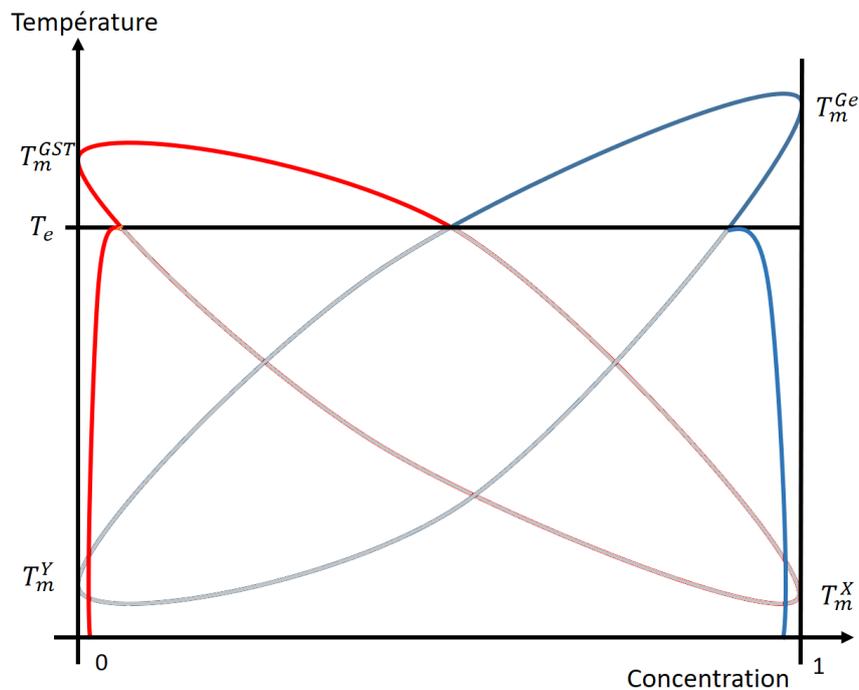


FIGURE 3.1 – Illustration du principe de fusion de deux diagrammes en fuseau en un diagramme eutectique. Deux fuseaux, respectivement en rouge et en bleu, sont représentés. Les parties grisées de ces deux fuseaux sont celles qui, sous la température eutectique T_e n'interviennent plus à l'équilibre thermodynamique, celui-ci n'étant alors plus réalisé par l'équilibre entre une phase liquide et une phase cristalline mais entre les deux phases cristallines.

trois phases : le modèle développé est donc un multi-champ de phase. Par ailleurs, on souhaite que le diagramme de phases obtenu à partir des courbes d'énergie libre précédemment déterminé soit reproduit dans les simulations de cristallisation. Comme argumenté au cha-

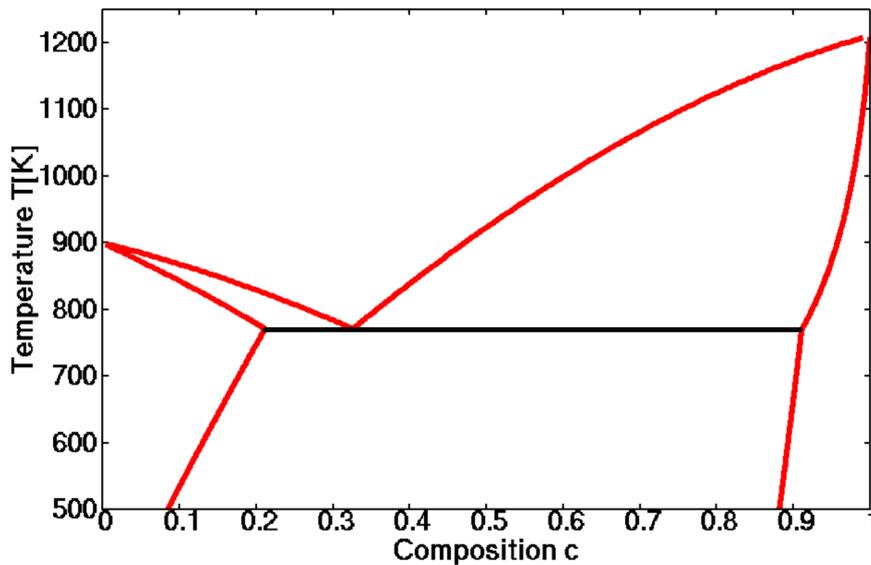


FIGURE 3.2 – Diagramme de phase obtenu à partir de la méthode proposée pour fusionner deux diagrammes en fuseau et des constantes numériques données dans le tableau 3.1.

pitre 2, le formalisme grand potentiel permet de reproduire efficacement et quantitativement la cristallisation d'un système dont le diagramme de phase est connu. Enfin, comme la nature polycristalline du matériau à l'issue de la cristallisation a été constaté expérimentalement, on souhaite donc que le modèle puisse prendre en compte l'orientation des germes cristallins.

On construit un modèle possédant les caractéristiques venant d'être énoncées qui est une synthèse du modèle multi-champ de phase écrit par R. Folch et M. Plapp [43] et du modèle basé sur le formalisme du grand potentiel [47] présentés au chapitre 2, auquel est ajouté une prise en compte de l'orientation cristalline en généralisant au multi-champ de phase le modèle à champ d'orientation de H. Henry, J. Mellenthin et M. Plapp (modèle HMP) [51] lui aussi présenté au chapitre 2.

Comme dans le modèle grand potentiel décrit au chapitre 2, on formule l'hypothèse que le volume atomique de chacune des espèce du pseudo-binaire est le même. Par convention, dans la suite de ce chapitre les indices 1, 2 et 3 désigneront respectivement les grandeurs associées aux phases Ge, GST et liquide. Notamment, concernant les énergies libres, on a $f_1 = f_{Ge}$, $f_2 = f_{GST}$ et $f_3 = f_{liq}$.

Dans le modèle développé, l'état du système est caractérisé par plusieurs champs scalaires,

- un champ de température T ,
- trois champs de phase $p_1, p_2, p_3 \in [0, 1]$ tels que $\sum_i p_i = 1$, chacun d'entre eux représente localement les proportions respectives des phases Ge, GST et liquide,
- le champ de potentiel chimique d'interdiffusion μ ,
- deux champs d'orientation θ_1 et θ_2 respectivement associés aux phases Ge et GST et évoluant dans l'intervalle $[0, 1[$.

Le modèle développé est présenté en deux temps : d'abord on présente le modèle multi-champ de phase en grand potentiel qui repose sur la définition d'une fonctionnelle de grand potentiel de laquelle sont tirées, par la procédure variationnelle déjà utilisée au chapitre 2, les équations d'évolution temporelle des champs de phase et de concentration sans prise en compte des champs d'orientation ; puis, on ajoute aux équations obtenues des termes non variationnels couplant les champs de phase aux champs d'orientation de telle manière que les équations du modèle HMP soient obtenues lorsque les équations du modèle sont écrites avec l'un des trois champs nuls.

3.2.1 Modèle sans prise en compte de l'orientation

Définition de la fonctionnelle de grand potentiel

À partir de ces champs, on définit une fonctionnelle de grand potentiel Ω de la forme,

$$\Omega = \int_V \omega dV \quad (3.12)$$

où ω est la densité volumique de grand potentiel. En notant \mathbf{p} le vecteur (p_1, p_2, p_3) , la densité volumique de grand potentiel est choisie sous la forme,

$$\omega(\mathbf{p}, \nabla \mathbf{p}, \mu, T) = K\omega_{\text{grad}}(\nabla \mathbf{p}) + H\omega_p(\mathbf{p}) + \omega_{\text{th}}(\mathbf{p}, \mu, T). \quad (3.13)$$

Les termes ω_{grad} et ω_p sont respectivement le terme pénalisant les variations des champs de phases et le terme représentant le paysage d'énergie qu'aurait un système homogène spatialement en les champs de phase. Ces deux termes permettent d'obtenir des interfaces diffuses stables entre différentes phases. Ils sont issus du modèle multi-champ de phase présenté au chapitre 2 [47] et sont définis par les expressions suivantes,

$$\omega_{\text{grad}}(\nabla \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \sum_i \left(\vec{\nabla} p_i \right)^2, \quad (3.14)$$

$$\omega_p(\mathbf{p}) = \omega_{\text{TW}}(\mathbf{p}) = \sum_i p_i^2 (1 - p_i)^2. \quad (3.15)$$

En ne considérant que ces deux premiers termes, aucune phase n'est énergétiquement privilégiée ; les puits de la fonction triple puits étant de même profondeur les zones hors interface ont toute la même énergie. Afin de prendre en compte la dépendance en température et potentiel chimique de l'énergie, il convient d'ajouter - comme il est coutume de faire dans les modèles de champ de phase - un terme dans la fonctionnelle qui déforme le paysage énergétique de façon à privilégier les phases de plus basse énergie. C'est le terme $\omega_{\text{th}}(\mathbf{p}, \mu, T)$ qui assure ce rôle en couplant les champs de phase avec le potentiel chimique et la température. C'est donc dans ce terme qu'apparaissent les informations thermodynamiques du système contenues dans les courbes d'énergie libre précédemment obtenues. En introduisant les fonctions $g_i(p)$ définie, dans le modèle de R. Folch et M. Plapp [47], par

$$g_i(p_1, p_2, p_3) = \begin{cases} g(p_1, p_2, p_3) & \text{si } i = 1 \\ g(p_2, p_1, p_3) & \text{si } i = 2 \\ g(p_3, p_1, p_2) & \text{si } i = 3 \end{cases}$$

où $g(p_i, p_j, p_k) = \frac{p_i^2}{4} \{15(1 - p_i) [1 + p_i - (p_k - p_j)^2] + p_i(9p_i^2 - 5)\}$, on peut écrire le terme $\omega_{\text{th}}(\mathbf{p}, \mu, T)$ comme l'interpolation par les champs de phase des grands potentiels associés aux trois phases Ge, GST et liquide,

$$\omega_{\text{th}}(\mathbf{p}, \mu, T) = \sum_i g_i(\mathbf{p}) \omega_i(\mu, T) \quad (3.16)$$

où $\omega_i(\mu, T)$ est la densité de grand potentiel de la phase i au potentiel chimique μ et à la température T . La densité de grand potentiel de la phase i , $\omega_i(\mu, T)$, est calculée d'après la définition thermodynamique du grand potentiel,

$$\omega_i(\mu, T) = f_i(c_i(\mu, T), T) - \mu c_i(\mu, T) \quad (3.17)$$

où $c_i(\mu, T)$ désigne l'inverse de la fonction $\mu_i(c, T) = V_a \frac{\partial f_i}{\partial c}(c, T)$ par rapport à c . Notons que l'inversibilité de la fonction μ_i est ici requise ; cette condition est équivalente à la convexité des fonctions d'énergie libre à toute température. Physiquement, cela revient à supposer qu'au sein des phases considérées il ne peut pas y avoir de démixtion.

À partir de la définition de cette fonctionnelle d'énergie, on peut obtenir des équations d'évolution temporelles pour les différents champs. Les champs de phase et d'orientation, qui sont des champs non conservatifs, évoluent selon des équations de relaxations minimisant localement la fonctionnelle de grand potentiel. Tandis que l'équation d'évolution du potentiel chimique est obtenue à partir de l'équation d'évolution du champ de composition qui est régie par une équation de transport conservative dont le flux est donné par le gradient de potentiel chimique.

Équation d'évolution des champs de phase

Comme dans le modèle multi-champ de phase présenté au chapitre 2 [47], il est nécessaire d'introduire la contrainte $\sum_i p_i = 1$. L'équation d'évolution des champs de phases s'écrit donc,

$$\tau(\mathbf{p}) \frac{\partial p_i}{\partial t} = -\frac{1}{H} \frac{\delta \Omega}{\delta p_i} \Big|_{\sum_i p_i=1} = -\frac{1}{H} \left(\frac{2}{3} \frac{\delta \Omega}{\delta p_i} - \frac{1}{3} \frac{\delta \Omega}{\delta p_j} - \frac{1}{3} \frac{\delta \Omega}{\delta p_k} \right) \quad (3.18)$$

Cette équation aux dérivées partielles peut être réécrite,

$$\begin{aligned} \tau(\mathbf{p}) \frac{\partial p_i}{\partial t} &= W^2 \nabla^2 p_i - \frac{2}{3} \left(\sum_j (3\delta_{ij} - 1) p_j (1 - p_j) (1 - 2p_j) \right) \\ &\quad - \frac{1}{H} \sum_j \omega_j(\mu) \frac{\partial g_j}{\partial p_i} \Big|_{\sum_i p_i=1} \end{aligned} \quad (3.19)$$

où $W = \sqrt{K/H}$ est l'épaisseur d'interface, δ_{ij} le symbole de Kronecker, et

$$\frac{\partial g_i}{\partial p_i} \Big|_{\sum_i p_i=1} = \frac{5}{2} p_i \left((p_j - p_k)^2 (3p_i - 2) + (3p_i + 2)(p_i - 1)^2 \right) \quad (3.20)$$

$$\left. \frac{\partial g_j}{\partial p_i} \right|_{\sum_i p_i=1} = -\frac{1}{2} \left. \frac{\partial g_j}{\partial p_j} \right|_{\sum_i p_i=1} + \frac{15}{2} p_j^2 (1 - p_j) (p_k - p_i) \quad (3.21)$$

En pratique, seules les équations des champs de phase p_1 et p_2 doivent être résolues. Le troisième champ de phase p_3 s'obtient au moyen de la relation $\sum_i p_i = 1$.

Évolution du champ de potentiel chimique

Dans le modèle développé, on déduit le champ de potentiel chimique à partir de l'équation d'évolution du champ de concentration. Celui-ci évolue selon une équation de transport conservative dont le flux est donné par le gradient de potentiel chimique.

$$\partial_t c = \nabla \cdot \left(\frac{1}{V_a} M(\mu, \mathbf{p}) \nabla \mu(c, \mathbf{p}) \right) \quad (3.22)$$

où V_a est le volume atomique dans le système et M est une mobilité, fonction du potentiel chimique et des champs de phase.

Sous l'hypothèse de convexité des courbes d'énergie libre et pour un vecteur \mathbf{p} déterminé, la donnée du champ de concentration est équivalente à celle du champ de potentiel chimique. Effectivement, la concentration est reliée au potentiel chimique par la relation

$$c = \sum_i g_i(\mathbf{p}) c_i(\mu, T). \quad (3.23)$$

Comme c'est le champ de concentration qui est choisi comme variable de l'équation d'évolution (3.22), le champ de potentiel chimique est vu comme étant une fonction de la concentration et des champs de phase. D'après la convexité des fonctions d'énergies libres et leurs limites en 0 et 1, $c_i(\mu, T)$ est une fonction croissante de $]-\infty, \infty[$ à valeur dans $]0, 1[$. Par conséquent, à \mathbf{p} et T fixés, μ peut être calculé comme une fonction de c , en inversant la relation (3.23).

Dans l'article de M. Plapp [43] de 2011, c'est l'équation donnant l'évolution du potentiel chimique qui est résolue et non celle de la composition. Il a été constaté que, lorsque c'est cette équation qui est résolue, la composition moyenne dans le système n'est pas constante, à cause d'erreurs numériques dues à la discrétisation. La raison pour laquelle on résout l'équation de composition et non l'équation de potentiel chimique est donc numérique : en résolvant directement l'équation de conservation de la composition, on peut expliciter les flux de concentration et ainsi vérifier le principe de conservation de la masse dans le système simulé.

Remarquons que l'équation d'évolution du champ de potentiel chimique pourrait être écrite, de façon analogue à celle formulée dans le modèle en grand potentiel décrit au chapitre 2 [43], à partir de la relation $\partial_t c = \partial_t \mu \partial_\mu c + \sum_i \partial_t p_i \partial_{p_i} c$.

3.2.2 Équations d'évolution temporelle avec couplage aux champs d'orientation

Équations d'évolution des champs de phase avec couplage aux champs d'orientation

Les équations d'évolution temporelle avec couplage aux champs d'orientation sont obtenues par ajout direct d'un terme de couplage aux équations du modèle obtenues variationnellement à partir de la fonctionnelle de grand potentiel définie dans la sous-section précédente. Ce terme de couplage est déterminé de telle façon que les équations des champs de phase restreintes au cas où l'une des phases cristallines est absente soient celles du modèle HMP.

Le choix d'ajouter directement un terme de couplage aux équations vient de la complexité de la prise en compte de l'orientation des grains dans un modèle multi-champ de phase. Plusieurs autres options de couplage ont été envisagées mais posaient certains problèmes qui sont résolus par le couplage direct. Une première approche aurait été de n'utiliser qu'un champ d'orientation θ et d'ajouter, de façon analogue à ce qui est fait dans le modèle HMP, le terme $q(p_1 + p_2)(\nabla\theta)^2$ à la fonctionnelle de grand potentiel. $p_1 + p_2$ représente le champ de phase qui identifie toutes les phases cristallines : là où $p_1 + p_2$ vaut 1 la phase est nécessairement Ge ou GST. En ce sens, le modèle paraît similaire au modèle HMP. Cette approche est celle qui semble la plus naturelle car l'orientation des grains, qui en deux dimensions peut être codée par un simple scalaire, est de même nature dans les deux phases cristallines. Cependant, puisqu'un joint de grain se forme entre grain de phase cristalline, ce modèle a l'inconvénient que des joints de grains vont se former aux interfaces interphases, ce qui n'est pas souhaitable car l'énergie des interface interphase est déjà prise en compte par les termes ω_p et ω_{grad} . Une autre tentative a consisté en l'utilisation d'un couplage au sein de la fonctionnelle de grand potentiel avec deux champs d'orientation θ_1 et θ_2 . Lors de cette deuxième tentative, on s'est heurté à une difficulté due au fait que les champs de phase évoluent sous la contrainte que leur somme doit être égale à 1. Mathématiquement, cette contrainte se traduit par l'équation (3.18). Par exemple, dans l'équation (3.18) et considérant un terme de couplage dans la fonction de densité de grand potentiel, avec H_θ une constante,

$$\omega_{ori} = H_\theta \left(q(p_1)(\nabla\theta_1)^2 + q(p_2)(\nabla\theta_2)^2 \right), \quad (3.24)$$

la dérivée par rapport au champ p_1 est

$$\left. \frac{\partial \omega_{ori}}{\partial p_1} \right|_{\sum_i p_i = 1} = H_\theta \left(\frac{2}{3} q'(p_1)(\nabla\theta_1)^2 - \frac{1}{3} q'(p_2)(\nabla\theta_2)^2 \right). \quad (3.25)$$

Cette dérivée par rapport au champ p_1 fait notamment intervenir le champ θ_2 ce qui n'est pas souhaitable. En outre, avec ce modèle dans les joints de grain entre, par exemple, deux grains de phase GST, on a constaté que le champ de phase associé à la phase Ge était non nul.

Dans l'approche que l'on a retenue, celle de l'ajout direct d'un terme de couplage dans les équations d'évolution des champs de phase, les équations résolues sont, en gardant les notations de la sous-section précédente,

$$\begin{cases} \tau(p) \frac{\partial p_1}{\partial t} = -\frac{1}{H} \frac{\delta \Omega}{\delta p_1} \Big|_{\sum_i p_i=1} - C_\theta q'(p_1) (\nabla \theta_1)^2, \\ \tau(p) \frac{\partial p_2}{\partial t} = -\frac{1}{H} \frac{\delta \Omega}{\delta p_2} \Big|_{\sum_i p_i=1} - C_\theta q'(p_2) (\nabla \theta_2)^2, \end{cases} \quad (3.26)$$

où la fonction q , issue du modèle développé par Korbully et al. [53] - il s'agit de la même fonction q que celle du modèle HMP à l'exposant du dénominateur près - est définie par

$$q(p_i) = \frac{7p_i^3 - 6p_i^4}{(1 - p_i)^3} \quad (3.27)$$

et C_θ est une constante associée à l'énergie des joints de grain.

L'évolution du champ p_3 est obtenue à partir de la contrainte $p_3 = 1 - p_1 - p_2$.

Les champs d'orientation appartiennent au cercle S^1 , le tore de dimension 1, même si l'on a gardé la notation usuelle pour les gradients des champs d'orientation. Le calcul de ces gradients requiert un traitement spécifique à cause de la nature topologique de S^1 : la distance entre deux éléments x et y de S^1 étant définie comme le minimum entre $|x - y|$, $|1 - (x - y)|$ et $|1 + (x - y)|$, en supposant les éléments de S^1 normalisés entre 0 et 1. La constante C_θ fixe l'énergie des joints de grains. Plus grande est cette constante, plus grande sera l'énergie de ceux-ci. Par ailleurs, l'énergie des joints de grain dépend de la différence d'orientation entre les deux grains adjacents.

À cause de l'utilisation d'un couplage singulier, c'est-à-dire de la divergence de la fonction $q(p_i)$ lorsque p_i tend vers 1, les champs de phase doivent être maintenus numériquement à tout instant à une valeur strictement inférieure à 1.

Équations d'évolution des champs d'orientation

Les champs d'orientation évoluent selon les équations du modèle HMP, à savoir, pour $i = 1, 2$,

$$\tau_{\theta_i} \partial_i \theta_i = \frac{1}{q(p_i)} \nabla \cdot (q(p_i) \nabla \theta_i). \quad (3.28)$$

Puisque $q(0) = 0$, cette équation impose que les champs de phase soient maintenus numériquement toujours à une valeur strictement supérieure à 0.

Un joint de grain formé en dimension 1, dans un système où deux grains de phase Ge d'orientation différente se rencontrent, est représenté sur la figure 3.3. Ce joint de grain est décrit, comme dans le modèle HMP par une zone où est maintenu un fort gradient de champ d'orientation et où le champ de phase associé au liquide est maintenu à une valeur supérieure à 0 au détriment du champ de phase associé à la phase cristalline. Sur la figure 3.4 sont représentées les champs de phase et d'orientation lors de la propagation d'une interface cristal-liquide. Qualitativement, on constate que l'interface entre les champs de phase est délocalisée par rapport à la zone où le champ d'orientation n'est pas constant, c'est-à-dire que dans l'interface entre les deux champs de phase le gradient des champs θ_i peut être considéré comme nul. Comme dans le modèle HMP, cette délocalisation assure que la dynamique du champ de phase n'est pas affectée par l'ajout du champ d'orientation.

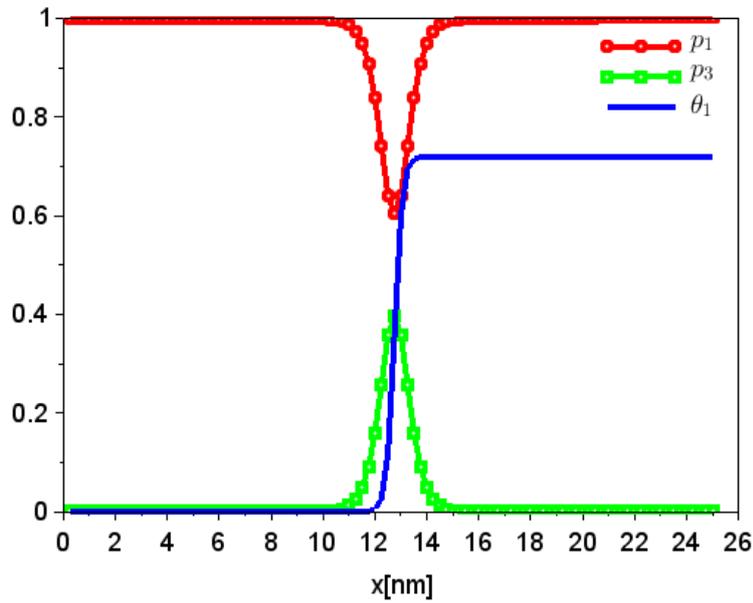


FIGURE 3.3 – Représentation des champs p_1 , p_3 et θ_1 d'équilibre dans un joint de grain entre deux grains de phase Ge apparu dans un système de dimension 1.

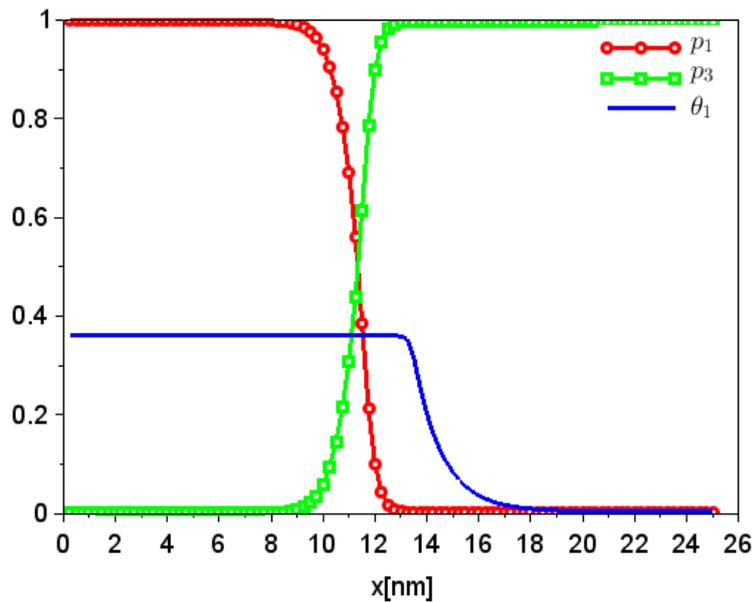


FIGURE 3.4 – Représentation des champs p_1 , p_3 et θ_1 dans un système de dimension 1 où est simulée la propagation d'une interface entre un grain de germanium et la phase liquide.

3.3 Calibration du modèle

3.3.1 Calibration des paramètres d'interface

Du fait de leurs dimensions les paramètres K et H font naturellement apparaître, en posant $W = \sqrt{\frac{K}{H}}$, une longueur qui caractérise l'épaisseur de l'interface séparant deux zones où le champ de phase a des valeurs distinctes. Comme établi lors de la section 2.2 du chapitre 2, les paramètres K et H peuvent aussi être reliés à l'énergie de surface σ d'une interface à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque la force motrice de l'équation d'évolution du champ de phase est nulle.

L'épaisseur d'interface W est choisie comme valant 5.10^{-10} m, ce qui est une valeur physiquement réaliste pour des interfaces entre phase solide et phase liquide. Par manque de données expérimentales, dans le modèle implémenté, l'énergie de surface est choisie indépendante de la phase, de la nature de l'interface et de la température. La valeur retenue pour σ est 0.4 J/m², cette valeur est l'énergie de surface caractérisant une interface entre du germanium en phase respectivement liquide et cristalline à 650 K [54]. Au vu de l'incertitude sur ce paramètre, aucune dépendance en température n'est considérée.

Calibration du paramètre de couplage entre les champs de phase et les champs d'orientation

Dans les équations (3.26), la force du couplage entre champs de phase et champs d'orientation est déterminée par la constante C_θ . La valeur de la constante C_θ est $1,3.10^{-21}$ m². Cette constante est associée au choix de considérer que les angles sont normalisés entre 0 et 1. Sur la figure 3.5(b) sont représentés deux nuclei, d'orientation respectivement 0 et 0.5, de phase Ge formant un joint de grain. La constante C_θ est déterminée de façon à ce que les énergies interfaciales et les énergies de joint de grain soient voisines. Comme les énergies de surface entre la phase liquide et la phase Ge sont indépendantes de l'orientation, la loi de Young, en gardant la notation de σ pour l'énergie d'interface entre les phases de nature différente et en appelant σ_{gb} l'énergie du joint de grain, s'écrit

$$2 \cos(\phi)\sigma + \sigma_{gb} = 0. \quad (3.29)$$

Comme l'angle de contact ϕ , pouvant être observé sur la figure 3.5(b), est proche de 60°, on peut déduire que les énergies de surface respectivement associées aux interfaces cristallin-liquide et au joint de grain pour une différence d'angle de 0.5 sont voisines. Notons que dans le modèle HMP, l'énergie de surface dépend de la différence d'orientation ; la différence d'orientation de 0.5 entre deux nuclei est la différence maximale qu'il puisse y avoir, le cas présenté sur la figure 3.5 est donc celui où l'énergie de surface du joint de grain est maximale.

3.3.2 Calibration cinétique

Dans la fonctionnelle d'énergie à la base du modèle décrit précédemment, les coefficients pondérant les différents termes sont introduits formellement et ne sont pas directement des

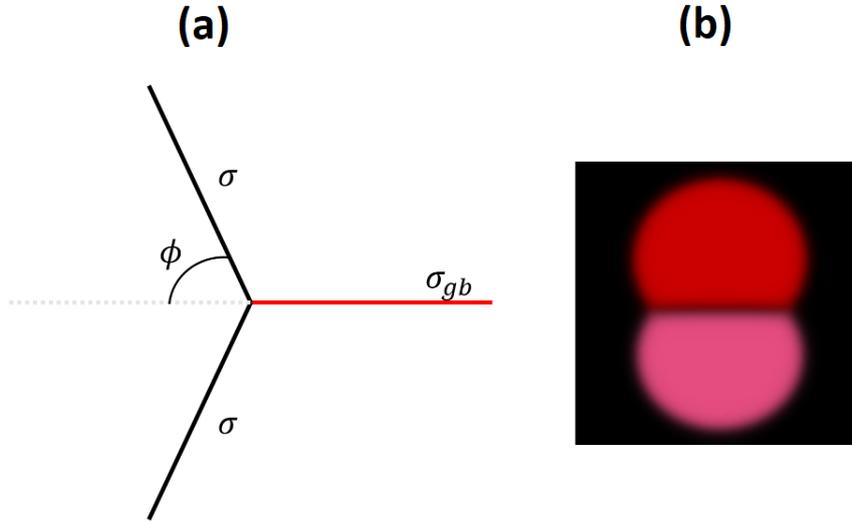


FIGURE 3.5 – La figure (a) présente une représentation schématique de la trijonction entre les deux grains de phase Ge et le liquide ; σ est l'énergie de surface entre les phases liquide et cristalline et σ_{gb} est l'énergie de surface associée au joint de grain. L'image (b) représente deux nuclei, en dimension deux, d'orientation respectivement 0 et 0.5 de phase Ge en équilibre avec le liquide. Les nuclei sont représentés en nuance de rouge et le liquide en noir.

quantités physiques mesurables. De même, les coefficients cinétiques sont introduits formellement, d'après la théorie de la réponse linéaire qui établit que la variation en temps d'une variable est proportionnelle à la variation de l'énergie du système par rapport à cette même variable. Un travail permettant de relier ces coefficients à des grandeurs mesurables est donc requis.

Calibration du paramètre cinétique τ des équations d'évolution des champs de phase

Les champs de phase évoluent selon des équations de la forme

$$\tau(p) \frac{\partial p_i}{\partial t} = - \frac{1}{H} \left. \frac{\delta \Omega}{\delta p_i} \right|_{\sum_i p_i = 1} \quad (3.30)$$

dans lesquelles le coefficient $\tau(p)$ doit être déterminé.

Déterminer ce paramètre est délicat car aucune donnée, pour autant que nous le sachions, concernant la cinétique de cristallisation de l'alliage germanium-antimoine-tellure enrichi en germanium n'est disponible. C'est pourquoi nous avons choisi de déterminer ce coefficient τ à partir de données cinétiques mesurées pour l'alliage $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [14].

La cristallisation du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est congruente : elle n'implique pas la redistribution spatiale des espèces présentes dans l'alliage. Par conséquent, cette cristallisation peut être décrite par une simple équation d'Allen-Cahn, comme présenté au chapitre 2 dans le modèle

de O. Cueto [40]. La force motrice dans l'équation d'Allen-Cahn est la différence d'énergie libre volumique Δf entre les phases cristalline et liquide qui est une fonction exclusivement de la température. L'équation d'Allen-Cahn s'écrit

$$\tau \partial_t p = W^2 \nabla^2 p - f'_{dw}(p) - \frac{1}{2H} g'(p) \Delta f. \quad (3.31)$$

Sous l'hypothèse qu'il existe une solution stationnaire $p(x, t) = p(x - vt)$ à cette équation, l'équation (3.31) peut être réécrite, en dimension 1,

$$- \tau v \partial_x p = W^2 \partial_{xx} p - f'_{dw}(p) - \frac{1}{2H} g'(p) \Delta f. \quad (3.32)$$

En multipliant cette équation par $\partial_x p$ et en intégrant de $-\infty$ à ∞ , on obtient

$$- \tau v \int_{-\infty}^{\infty} (\partial_x p)^2 = - \frac{1}{2H} \Delta f \int_{-\infty}^{\infty} g'(p) \partial_x p. \quad (3.33)$$

En supposant que la solution stationnaire a la même énergie interfaciale qu'une solution d'équilibre dans une équation sans force motrice, comme détaillé au chapitre 2, formules (2.17) et (2.18), on a $\int_{-\infty}^{\infty} (\partial_x p)^2 = \frac{\sigma}{2K}$.

Enfin, puisque $W = \sqrt{\frac{K}{H}}$, on obtient

$$\tau = \frac{-\Delta f}{v\sigma} W^2 \quad (3.34)$$

Les vitesses de propagation de l'interface entre phase liquide et cristalline en fonction de la température sont connues dans le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [14]. En outre, la force motrice Δf peut être identifiée, sous l'hypothèse que la pression et le volume restent constant au cours de la transformation c'est-à-dire que le volume molaire ne dépend pas de la phase, à la différence d'enthalpie libre de Gibbs volumique Δg . Dans le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, cette dernière peut être calculée en fonction de la température grâce à la formule de Thompson et Spaepen [14],

$$\Delta f = \Delta g = \frac{\Delta H_m (T - T_m)}{V_m T_m} \frac{2T}{T + T_m}, \quad (3.35)$$

où V_m , ΔH_m et T_m désignent respectivement le volume molaire, la chaleur latente de fusion et la température de fusion du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Leurs valeurs numériques sont données au tableau 3.2.

Ainsi pour chaque température, on obtient une expression pour τ pour le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, puis, par extension, pour l'alliage enrichi en germanium. Par exemple, à 673 K la valeur de τ est de $3,6 \cdot 10^{-11}$ s.

Numériquement, les vitesses de cristallisation v du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sont calculées par interpolation linéaire à partir d'un échantillonnage de ces vitesses pour différentes températures. Cet échantillonnage est donné au tableau 3.3.

Remarquons que, à mesure que la température décroît, la vitesse tend vers 0. Ceci implique, dans cette limite, que la constante τ tend vers l'infini et que la cristallisation sera

W	5.10^{-10} m
ΔH_m	12.10^3 J/mol
T_m	900 K
σ	0.4 J/m ²
v	2.8 m/s à 673 K
ΔG	$-1.6.10^8$ J/m ³ à 673 K

TABLE 3.2 – Valeurs numériques pour le calcul de τ à 673 K.

Température T (K)	Vitesse v (m/s)
400	10^{-7}
450	10^{-2}
500	0,45
550	1,1
600	2,5
650	2,75
700	2,6
750	2,5
800	2
850	0,9
900	$\epsilon = 10^{-10}$

TABLE 3.3 – Échantillonnage, issu du travail de Orava et al. [14], de la vitesse d'interface dans le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en fonction de la température. À partir de cet échantillonnage est réalisé le calcul de la constante cinétique des champs de phase τ . À la température de fusion du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, 900 K, la vitesse est théoriquement nulle. Afin que le calcul de τ par la formule (3.34) soit possible, la vitesse est choisie à cette température comme valant $\epsilon = 10^{-10}$ m/s.

infiniment lente. La vision du verre dans le modèle écrit est donc celle d'un liquide dont la cinétique le rend infiniment lent à cristalliser.

Il est à noter également qu'il est possible de relier la force motrice à la vitesse d'interface pour le modèle présenté dans ce chapitre. Cependant cette étude, plus complexe à cause de la dépendance en potentiel chimique de la force motrice, requiert l'utilisation de la méthode des asymptotiques raccordées. Une telle étude peut être menée de manière analogue à celle proposée par Echebarria et al. pour un modèle de solidification dans un binaire [55].

Cinétique de l'équation d'évolution de concentration

Comme exposé dans ce chapitre, le champ de concentration évolue selon l'équation de transport conservative (3.22) dont le flux est de la forme $j_c = \frac{1}{V_a} M(p, \mu) \nabla \mu$. La mobilité M doit être calculée. Pour calculer M , remarquons qu'à l'aide de la règle de chaîne, il est possible d'écrire, dans les zones où les champs de phase sont constants que,

$$j_c = \frac{1}{V_a} M(\mu, \mathbf{p}) \frac{\partial \mu}{\partial c} \nabla c \quad (3.36)$$

Par définition d'un coefficient de diffusivité, le terme $M(\mu, p) \frac{\partial \mu}{\partial c}$ peut être assimilé à une diffusivité $D(\mu, \mathbf{p})$. On suppose que cette diffusivité est indépendante du potentiel chimique et qu'elle s'écrit comme une interpolation par les champs de phase des diffusivités dans chacune de ces phases pures,

$$D(\mathbf{p}) = g(p_1)D_1 + g(p_2)D_2 + g(p_3)D_3. \quad (3.37)$$

On définit $\chi_i(\mu, \mathbf{p}) = \frac{\partial c_i}{\partial \mu}(\mu, \mathbf{p})$. Comme la diffusivité D , le terme χ est supposé être une interpolation par les champs de phase des coefficients χ_i propre à chaque phase i ,

$$\chi(\mu, \mathbf{p}) = g(p_1)\chi_1(\mu) + g(p_2)\chi_2(\mu) + g(p_3)\chi_3(\mu).$$

Ainsi, en combinant ces expressions pour D et χ , on peut calculer la fonction de mobilité M à partir de données connues, les fonctions d'énergie libre pour les μ_i et les diffusivités relatives à chaque phase pour le coefficient D .

Les constantes de diffusivité du Ge ont été choisies d'après celles utilisées dans le cas du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [56]. Celles-ci, respectivement pour les phases cristallines et la phase liquide, suivent les lois d'Ahrrenius en température,

$$D_1(T) = D_2(T) = 10^{-4.62-0.22*1.6e-19/(k_B T)} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ et} \quad (3.38)$$

$$D_3(T) = 10^{-3.73-0.094*1.6e-19/(k_B T)} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad (3.39)$$

où k_b est la constante de Boltzmann.

Remarquons que, autour de 700 K, la diffusivité du Ge dans les phases cristallines est de l'ordre de $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, tandis que celle dans la phase amorphe est de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Calibration de la constante associée à l'équation d'évolution des champs d'orientation

Les équations d'évolution des champs d'orientation θ_1 et θ_2 (3.28) font intervenir les constantes cinétiques τ_{θ_1} et τ_{θ_2} . Ces constantes sont déterminées numériquement de telle façon que les champs d'orientation évoluent suffisamment vite pour que leurs zones de gradient non nul soient délocalisées par rapport aux interfaces des champs de phase, comme c'est le cas sur la figure 3.4. Les valeurs de τ_{θ_1} et τ_{θ_2} sont respectivement $8,3 \cdot 10^{-8} \tau(T)$ et $4,15 \cdot 10^{-7} \tau(T)$ où $\tau(T)$ est le coefficient cinétique du champ de phase à la température T .

Simulation de la cristallisation isotherme d'une couche mince d'alliage germanium-antimoine-tellure enrichi en germanium

Sommaire

4.1	Traitement de la germination	73
4.1.1	Scénario de germination	75
4.1.2	Équation d'Euler-Lagrange et introduction des nuclei	76
4.2	Résultats de simulation	78
4.2.1	Description physique et numérique du système simulé	78
4.2.2	État initial	78
4.2.3	Croissance de la phase Ge	81
4.2.4	Apparition et croissance de la phase GST	81
4.2.5	Mûrissement	82
4.3	Comparaison à une image obtenue par microscopie à transmission électronique	84

Comme mentionné au chapitre 1, certaines étapes de la fabrication des mémoires à changement de phase impliquent le recuit du matériau à changement de phase. Ces recuits influencent sa microstructure et dans certains cas, une structure polycristalline avec des tailles de grains peu propices au bon fonctionnement des cellules a été observée. On souhaite maîtriser autant que possible les caractéristiques des microstructures obtenues à l'issue des procédés et la simulation peut être d'un grand intérêt dans ce contexte. La simulation de l'émergence et de l'évolution de la microstructure dans une couche mince déposée amorphe est donc d'intérêt pratique.

En outre, l'état obtenu à l'issue du processus de la cristallisation du film mince sera également utilisé comme état initial pour l'étude de la recristallisation ou de l'amorphisation qui se produit lors des opérations d'écriture des mémoires ; cette étude sera l'objet du chapitre suivant.

On cherche ici à simuler la cristallisation d'un film déposé amorphe par pulvérisation cathodique (*sputtering* en anglais) sur un substrat, puis encapsulé et enfin porté à une température telle qu'il puisse cristalliser. On suppose que le recuit se fait à la température constante de 450°C et que sa composition c_0 selon la ligne pseudo-binaire $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ - Ge est initialement homogène à 0.42. Cette concentration est prise assez proche de la concentration, confidentielle, réellement utilisé dans les dispositifs mémoires.

Une cartographie chimique EDX d'un tel film après cristallisation à 450°C durant 5 minutes a été présentée sur la figure 1.9 du chapitre 1. Dans cette image, la présence de deux phases, l'une riche en germanium et l'autre pauvre en germanium, est bien mise en lumière. L'ordre de grandeur associé à la taille des grains de phase riche en germanium est la dizaine de nanomètres.

Les simulations présentées dans ce chapitre sont réalisées à partir du modèle décrit au chapitre précédent qui a été implémenté en deux dimensions à l'aide de la méthode des différences finies en C++.

4.1 Traitement de la germination

En toute généralité, dès lors qu'un liquide est porté à une température inférieure à sa température de fusion, ou plus précisément, dans le cas d'un alliage, sous la température du liquidus associée à sa concentration, des nuclei cristallins sont susceptibles d'apparaître : c'est la germination. Dans le cas du recuit d'une couche amorphe, ce n'est pas un liquide qui est refroidi mais un verre, c'est-à-dire un amorphe initialement sous sa température de transition vitreuse, qui est chauffé. Cette situation est conceptuellement analogue à la cristallisation depuis une phase liquide : il s'agit de l'apparition de grains de phases ordonnées dans une phase désordonnée, le liquide surfondu issu du verre. Cependant, l'histoire thermique du verre chauffé étant différente de celle du liquide refroidi, des différences notables pourraient être observées dans la couche obtenue après cristallisation.

En particulier, à basse température, il est constaté une démixtion dans le liquide : sans cristalliser, celui-ci présente des zones respectivement riche et pauvre en germanium [57] [58]. Cependant, pour de plus hautes températures, il n'est pas certain qu'une telle décomposition ait lieu : pour qu'il puisse y avoir démixtion dans la phase amorphe à une certaine tempéra-

ture, il faut que la courbe d'énergie libre de la phase amorphe à cette température soit non convexe. Or, dans l'énergie libre volumique du liquide $f = u - Ts$, quand la température s'élève le terme $-Ts = -\frac{R}{V_m}T(c \ln(c) + (1-c) \ln(1-c))$, convexe, impose nécessairement sa convexité au terme d'énergie interne, concave s'il y a démixtion, pour T suffisamment grand. Pour autant que nous le sachions, aucune information à propos d'une telle température critique n'est connue. Il se peut aussi que les cinétiques de la réaction de décomposition et de celle de cristallisation soient telles, à des températures plus élevées, que la décomposition soit difficile à observer : en cas de cristallisation rapide, ce sera toujours l'état cristallin final qui sera observé.

Comme il a été dit au chapitre 2, les modèles de champ de phase, déterministes, ne prennent pas en compte intrinsèquement la germination. Au cours des simulations, les nuclei sont introduits par une routine externe à la résolution des équations d'évolution temporelle des divers champs caractérisant le système. Idéalement, leur introduction se ferait à leur taille critique - la plus petite taille à partir de laquelle ils peuvent croître - et selon des probabilités d'apparition calculées à partir de considérations théoriques.

Quantitativement, le problème de la germination dans un système de volume fini cristallisant selon des phases aux différentes compositions, comme c'est le cas pour un système cristallisant selon un diagramme eutectique, est un problème ouvert. En effet, dans la théorie classique de la germination pour un système binaire, les taux de germination sont prédits pour un système de taille infinie dans lequel, au cours de la formation du nucleus, la concentration aux alentours du nucleus est maintenue constante. En outre, dès que la croissance a commencé, la concentration dans le liquide devient hétérogène et la théorie classique ne peut plus s'appliquer. La possible décomposition à l'état liquide à la température d'intérêt, ici 450°C, mentionnée précédemment influence également le processus de germination en modifiant la répartition des espèces dans le liquide. Par ailleurs, de manière analogue au chapitre 2, on sait que les taux de germination, dans les hypothèses de la théorie classique de la germination, sont proportionnels à $e^{-\frac{\Delta\Omega(r^*)}{k_b T}}$, où $\Delta\Omega(r^*)$, k_b et T sont respectivement le surcoût en grand potentiel dû à l'apparition d'un germe critique de la phase cristalline dans la phase liquide, la constante de Boltzmann et la température. Quand bien même on souhaiterait utiliser cette théorie, la connaissance précise, étant donné la rapide décroissance de la fonction e^{-x} , de l'énergie $\Delta\Omega(r^*)$ serait requise. On a $\Delta\Omega(r^*) = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta\omega^2}$, par conséquent le taux de germination a une sensibilité extrêmement forte vis à vis de l'énergie de surface σ dont la valeur n'est pas précisément connue. Par exemple, à 450°C et pour un système liquide de concentration $c = 0.5$, le facteur $e^{-\frac{\Delta\Omega(r^*)}{k_b T}}$ vaut 0.33 lorsque σ vaut 0.1 J/m² contre $2,4 \cdot 10^{-31}$ lorsque σ vaut 0.4 J/m² : une erreur d'un facteur 4 dans l'estimation du paramètre σ impliquerait donc près de 30 ordres de grandeur de différence dans les taux de germination.

Enfin, il est important de noter que la situation que l'on cherche à simuler constitue une idéalisation de la réalité : il n'est pas possible de porter instantanément une couche amorphe, initialement à une température inférieure à la température de transition vitreuse, à une température constante supérieure à la température de transition vitreuse. En réalité, il faudrait simuler la cristallisation selon une rampe en température et simuler la germination et la croissance à tout instant en fonction de la température. Ceci n'est pas possible à cause des arguments énoncés plus haut qui montrent que l'on ne peut pas, dans le cas du GST enrichi

en germanium, avoir une prédiction quantitative de la germination, pourtant déterminante, dans le processus de cristallisation. Remarquons qu'il a été constaté que, lorsque la couche était en contact avec de l'oxygène, la germination était de type hétérogène et que celle-ci avait lieu préférentiellement là où la couche était d'abord oxydée [59]. Ce cas de figure n'a pas été spécifiquement étudié dans ce travail mais une adaptation du scénario de germination afin de le prendre en compte serait, a priori, tout à fait réalisable.

De ces limitations, à la fois théoriques et expérimentales, vient la nécessité de choisir un scénario de germination effectif basé sur la modélisation thermodynamique proposée au chapitre 3 et sur des résultats expérimentaux. La forme des grains sur la figure 1.9 n'indique pas un développement des grains préférentiellement aux interfaces avec les couches voisines, ni que les grains sont apparus à ces interfaces. Le scénario proposé se base donc sur l'hypothèse que la germination est homogène.

4.1.1 Scénario de germination

Le scénario de germination est basé sur le modèle thermodynamique proposé au chapitre 3 qui fournit des courbes d'énergie libre en fonction de la température et de la composition. Ce modèle thermodynamique permet, en particulier, à composition et température fixées de déterminer la force motrice de germination des phases GST et Ge dans le liquide. La force motrice de germination dans un système binaire liquide dont la composition est homogène - on suppose qu'après dépôt le film est chimiquement homogène - est donnée par la différence de grand potentiel entre la phase cristalline et la phase liquide au potentiel chimique du liquide. En notant σ l'énergie de surface entre les phases cristalline et le liquide, μ_l le potentiel chimique du liquide et

$$\Delta\omega = \omega_l(\mu_l) - \omega_c(\mu_l) \quad (4.1)$$

la différence de densité de grand potentiel entre la phase liquide et la phase cristalline, indifféremment la phase Ge ou GST ici, on peut déterminer le rayon critique d'introduction des nuclei qui s'écrit, en dimension deux, $r^* = \frac{\sigma}{\Delta\omega}$. À 450°C, en déterminant les rayons critiques des phases Ge et GST pour une concentration de 0.42, qui est la concentration initiale de la couche dont on cherche à simuler la cristallisation dans cette section, on constate que le rayon critique associé à la phase Ge est $1,33 \cdot 10^{-9}$ m tandis que celui associé à la phase GST est $1,02 \cdot 10^{-6}$ m. Le rayon critique associé à la phase GST étant trois ordres de grandeur supérieur à celui de la phase Ge, on en déduit que c'est la phase Ge qui apparaît en premier dans le système. Notons que, à mesure que la concentration dans le liquide décroît, les rayons critiques associés aux phases Ge et GST tendent respectivement à décroître et à croître. Pour une concentration de 0.3, les rayons critiques de ces deux phases sont tous deux proches de 7 nm, en-deçà de la concentration 0.3, le rayon critique de la phase GST devient plus petit que celui la phase Ge.

Par ailleurs, même si la séparation de phase à l'état liquide change la nature des premiers instants du recuit, ce scénario est compatible avec l'information obtenue par analyse EDX que le germanium cristallise avant la phase pauvre en germanium [57] [58].

Plus précisément, la simulation est initialisée avec un ensemble de nuclei cristallins d'orientation cristalline aléatoire de la phase Ge introduits simultanément. Puis, lorsque

par croissance de ces mêmes nuclei, la phase liquide se trouve appauvrie en germanium, dès lors que la sursaturation locale en germanium est suffisamment faible, en deçà de 0.3, dans le liquide des nuclei de phase GST sont introduits aléatoirement. Comme il est décrit plus en détail ci-dessous, les nuclei sont introduits à partir des profils d'équilibre obtenus par la résolution de l'équation d'Euler-Lagrange.

4.1.2 Équation d'Euler-Lagrange et introduction des nuclei

Les modèles de champ de phase et la théorie classique de la germination ont une différence fondamentale : au contraire de la théorie classique de la germination qui considère des nuclei dont l'interface est infiniment fine, les modèles de champs de phase considèrent des interfaces dont l'épaisseur W est finie. Lorsque la théorie classique de la germination prédit des tailles de nuclei critiques voisines de celles de l'épaisseur d'interface W , une équivalence entre la description des deux approches n'est plus trivialement établie. Puisque le rayon critique r_c a pour expression, en dimension deux, $\frac{\sigma}{\Delta\omega}$, ce cas de figure survient dès que la force motrice de germination est grande, ce qui est le cas dans la situation étudiée puisque l'état initial est un verre, par définition, très fortement hors équilibre. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire de déterminer explicitement les solutions d'équilibre de l'équation de champ de phase du modèle. Cette détermination des profils d'équilibre à l'aide de l'équation d'Euler-Lagrange associée aux équations du champ de phase se retrouve, par exemple, dans le travail de T. Pusztai et al. [60].

L'équation du champ de phase pour une interface entre deux phases, en régime stationnaire, se réécrit

$$W^2 \nabla^2 p - f'_{dw}(p) - \frac{1}{2H} g'(p) \Delta\omega = 0 \quad (4.2)$$

où f_{dw} et g sont respectivement la fonction double puits et la fonction d'interpolation introduite au chapitre 2.

Celle-ci, en écrivant le Laplacien en coordonnées sphériques et en supposant la solution d'équilibre invariante par rotation, se réécrit en l'équation d'Euler-Lagrange

$$W^2 (\partial_{rr} p + \frac{1}{r} \partial_r p) - f'_{dw}(p) - \frac{1}{2H} g'(p) \Delta\omega(\mu) = 0. \quad (4.3)$$

À partir de la résolution de l'équation d'Euler-Lagrange et étant donné un potentiel chimique constant et homogène μ , un profil d'équilibre pour le champ de phase est donc obtenu. Lors de l'introduction d'un nucleus, le champ de concentration est modifié sans respect de la conservation de la quantité totale de germanium dans le système : le champ de concentration est localement mis à jour selon la formule $c = \sum_i g_i(p) c_i(\mu)$.

Si le choix est fait de ne pas assurer la conservation de la matière lors de l'introduction du nucleus, c'est parce que la résolution de l'équation d'Euler-Lagrange se fait à potentiel chimique constant, et donc à concentration constante. Une procédure qui viserait à compenser la différence de quantité de germanium due à l'introduction du germe modifierait le potentiel chimique local et le profil de nucleus critique obtenu par la résolution de l'équation d'Euler-Lagrange ne serait alors plus en équilibre avec le liquide avoisinant. Par ailleurs, il

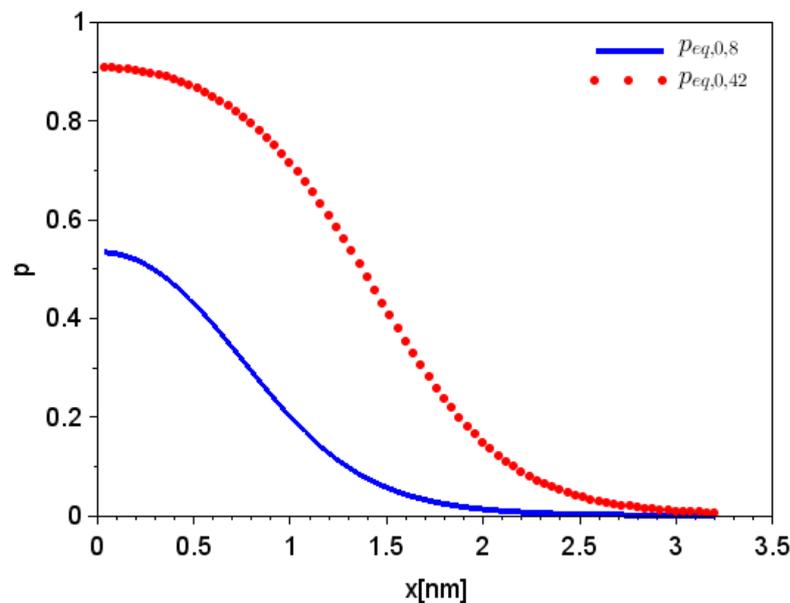


FIGURE 4.1 – Profils champ de phase d’un nucleus critique de phase Ge obtenus par résolution de l’équation d’Euler-Lagrange aux concentrations respectivement 0.8 (ligne bleue) et 0.42 (points rouges).

se poserait aussi la question du choix de la région dans laquelle procéder à la compensation, cette région devrait être, a priori, aléatoire et reliée au coefficient de diffusivité du germanium dans le liquide ainsi qu’au champ de concentration au voisinage du nucleus introduit.

On peut, en outre, s’assurer que la procédure proposée a un impact faible sur la composition moyenne dans la couche mince. En pratique, dans un système de taille $150 \times 100 \text{ nm}^2$ ayant une composition initiale de $c = 0.42$, l’ajout d’un nucleus de taille critique de phase Ge élève la concentration moyenne de $3,19 \cdot 10^{-4}$; dans un même système de taille $150 \times 100 \text{ nm}^2$ ayant une composition initiale de $c = 0.3$, l’ajout d’un nucleus de taille critique de phase GST diminue la concentration moyenne de $1,7 \cdot 10^{-3}$. Dans la simulation présentée dans cette section, ce sont une quarantaine de nuclei de phase Ge et quatre nuclei de phase GST qui sont introduits. On en déduit que la différence de concentration est de $5,96 \cdot 10^{-3}$, soit moins de 2% de la concentration initiale. La variation de la quantité totale de germanium à l’introduction des nuclei est donc négligeable.

Deux exemples de profils de nucleus critique pour la phase Ge, respectivement aux concentrations 0.8 et 0.42, sont représentées sur la figure 4.1; les rayons critiques, dans le cadre de la théorie classique de la germination, associés à ces concentrations sont respectivement de 0.499 nm et 1.33 nm. On constate que, dans les deux cas, la zone où le champ de phase est non nul est bien supérieure au rayon critique prédit par la théorie classique de la germination mais que la valeur maximale du champ du champ de phase devient inférieure à 1, environ 0.68 lorsque la concentration initiale est de 0.8, où la force motrice de germinations est la plus forte, et 0.86 lorsque la concentration initiale est de 0.42.

4.2 Résultats de simulation

Dans cette section sont présentés les résultats de simulations en deux dimensions réalisées à partir du modèle et des paramètres décrits au chapitre 3.

4.2.1 Description physique et numérique du système simulé

Le système dont la cristallisation est simulée est une couche mince de GST enrichi en germanium déposée amorphe sur un substrat puis encapsulée par une couche de SiO_2 . Il s'agit de la zone bleue dans la représentation schématique donnée sur la figure 4.2. La cristallisation est supposée isotherme à 450°C . Les dimensions de la couche d'alliage GST enrichi en germanium sont de 150 nm par 100 nm. Les conditions au bord supérieur et inférieur utilisées pour représenter cette situation sont des conditions de flux nul : on suppose qu'il n'y a pas d'échange possible de matière entre le matériau à changement de phase, le substrat et la couche d'encapsulation. Les conditions utilisées à gauche et à droite sont des conditions de périodicité : la couche est supposée infinie selon la direction horizontale. Numériquement, un maillage cartésien de 601 points par 401 points est utilisé. Le pas de grille est de 0.25 nm. La concentration dans l'amorphe avant germination de la phase Ge est de 0.42.

4.2.2 État initial

Initialement, et conformément au scénario de germination décrit précédemment, des nuclei de phase Ge sont introduits simultanément dans le système. Numériquement, ces germes sont introduits en explorant chaque point du maillage. La procédure d'introduction des germes cristallin de phase Ge est la suivante : pour chaque point du maillage, avec une probabilité arbitraire de $1,5 \cdot 10^{-4}$ et si l'intersection entre le cercle de rayon 5 nm centré autour du point considéré et l'ensemble des nuclei déjà introduits est vide, alors un nucleus supplémentaire est introduit.

Le profil des nuclei introduits dans le système est déterminé à l'aide du profil $p_{\text{eq}}^0(r)$ obtenu par la résolution de l'équation d'Euler-Lagrange et rendu surcritique. Le profil surcritique

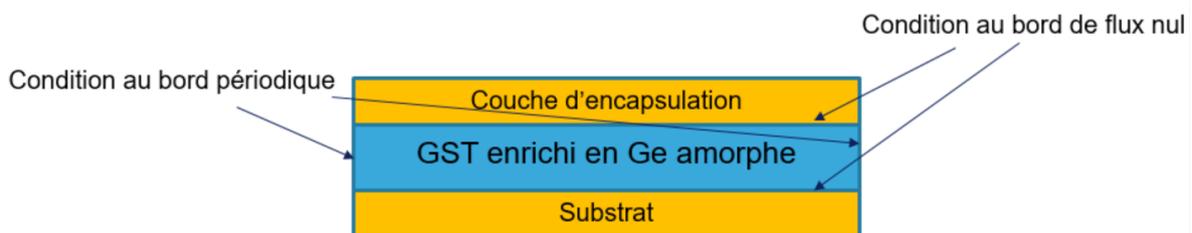


FIGURE 4.2 – Représentation schématique d'une couche mince de GST enrichi en germanium déposée amorphe. La zone bleue, représentant le matériau à changement de phase, est la zone dont on cherche à simuler le comportement de cristallisation.

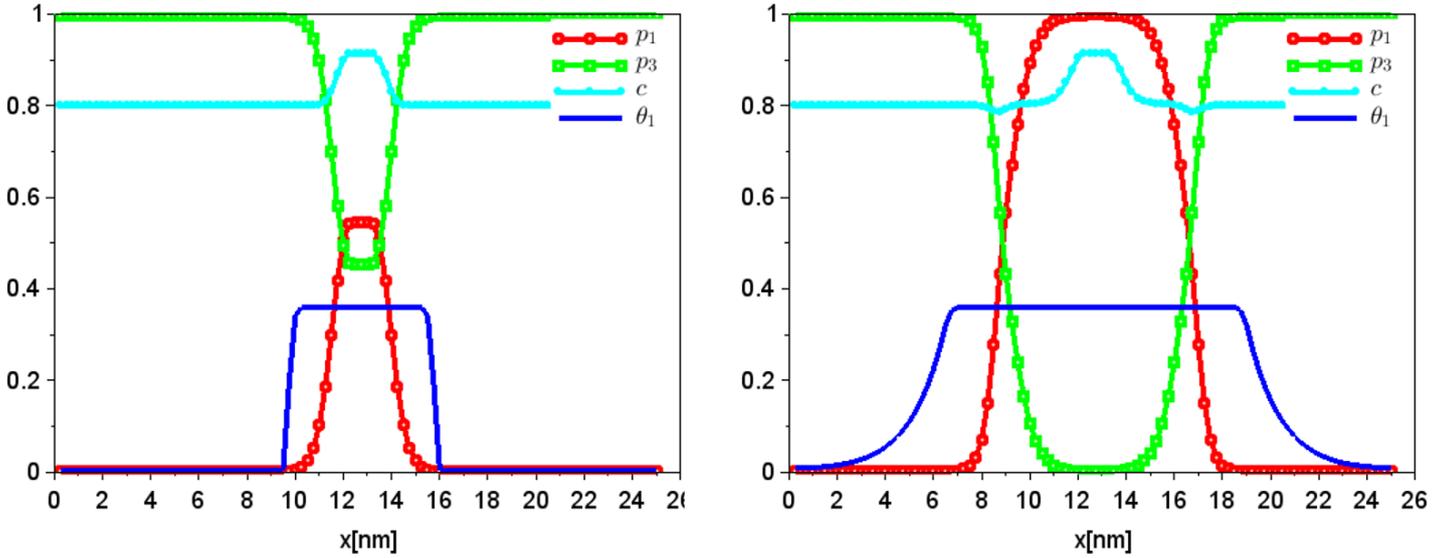


FIGURE 4.3 – À gauche, coupe d'un nucleus surcritique introduit dans un système de composition 0.8. À droite, évolution du nucleus après 0.4 ns. Sont représentés les champs suivants : en rouge et vert, champs de phase respectivement associés aux phases Ge et liquide ; en cyan, champ de concentration ; en bleu foncé, champ d'orientation.

$p_{\text{surcritique}}^0$ est calculé selon la formule

$$p_{\text{surcritique}}^0(r) = p_{\text{eq}}^0(\max(0, r - r_0))$$

avec $r_0 = 5.10^{-10}$ m. Ce profil correspond au profil d'équilibre étendu de 0.5 nm et dont la valeur maximale est inchangée. Pour les concentrations initiales 0.8 et 0.42, on représente sur les figures 4.3 et 4.4 une coupe 1D du nucleus à l'état initial et l'état du système respectivement au temps 0.4 ns et au temps 24 ns.

L'état de la couche mince après introduction des nuclei est représenté sur la figure 4.5. Sur la figure 4.5, l'image de droite représente les zones d'occupation des différentes phases ainsi que leurs orientations cristallines, tandis que l'image de gauche représente en niveaux de gris le champ de composition dans le système : les zones claires sont les zones riches en germanium et les zones sombres celles pauvres en germanium.

L'image de droite est calculée à partir des champs de phase et des champs d'orientation avec l'expression

$$\text{couleur}(x, y) = p_1(x, y) * \text{couleur}_1(\theta_1(x, y)) + p_2(x, y) * \text{couleur}_2(\theta_2(x, y)),$$

où $\text{couleur}(x, y)$ est le vecteur RGB codant la couleur du point (x, y) , et couleur_1 et couleur_2 sont des fonctions qui, à un angle, associent un vecteur RGB codant une couleur respectivement dans les nuances rose/rouge, pour la phase Ge, et bleu/vert pour la phase GST.

Après la procédure de germination de la phase Ge, on a donc un ensemble aléatoirement réparti dans le système de nuclei surcritiques d'orientation aléatoire.

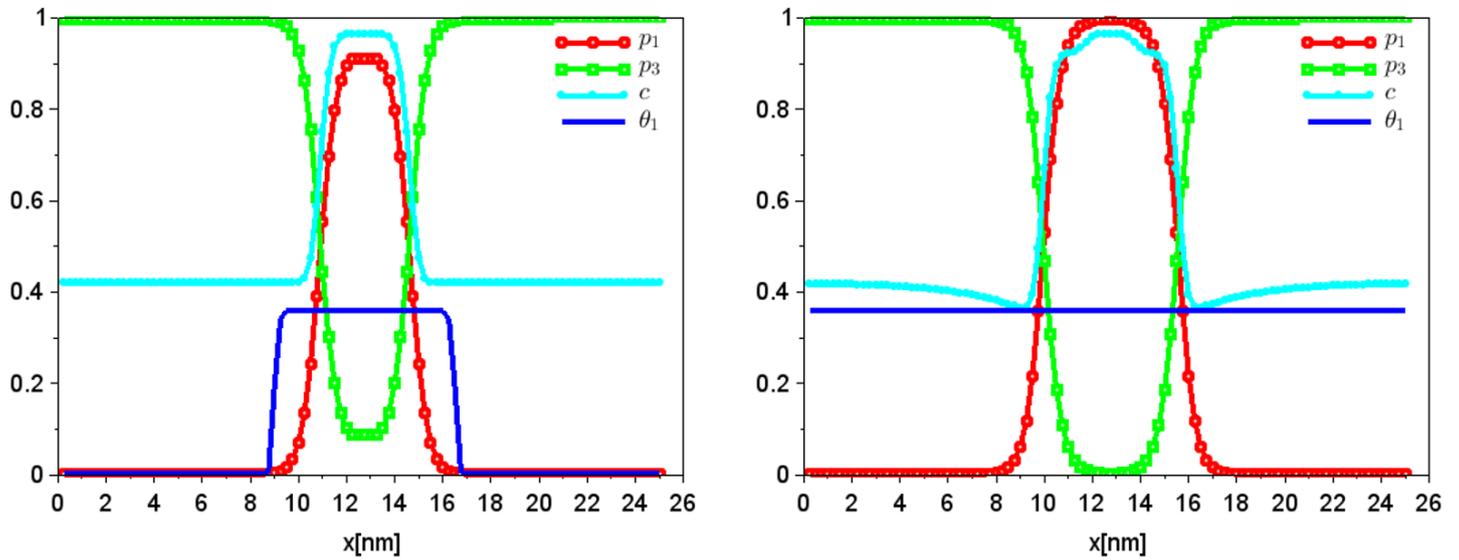


FIGURE 4.4 – À gauche, coupe d'un nucleus surcritique introduit dans un système de composition 0.42. À droite, évolution du nucleus après 24 ns. Sont représentés les champs suivants : en rouge et vert, champs de phase respectivement associés aux phases Ge et liquide ; en cyan, champ de concentration ; en bleu foncé, champ d'orientation.

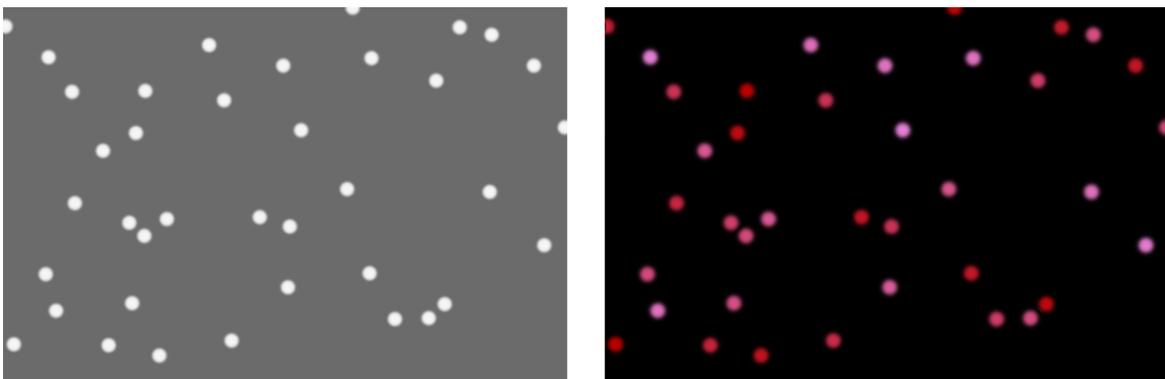


FIGURE 4.5 – État initial du système

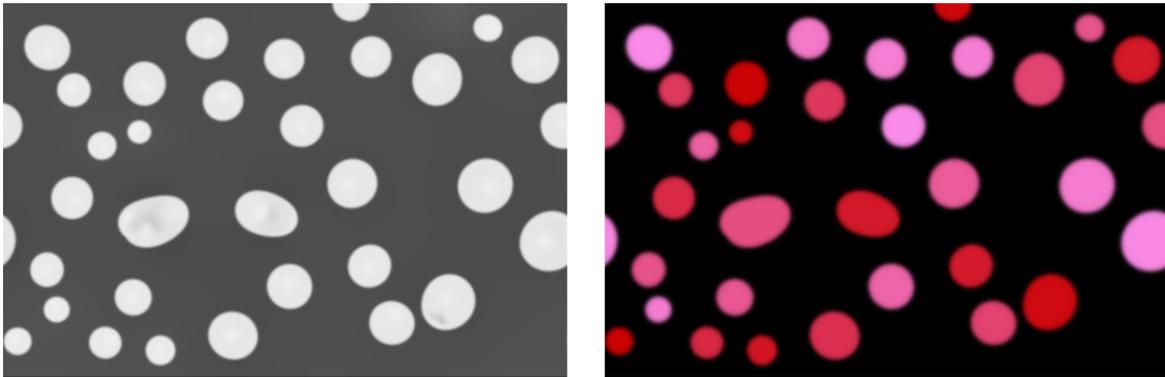


FIGURE 4.6 – État du système après 590 ns.

4.2.3 Croissance de la phase Ge

Durant quelques centaines de nanosecondes, la phase Ge croît en absorbant le germanium alentour. L'état du système après 590 ns est représenté sur la figure 4.6. On peut déjà commencer à observer le mûrissement d'Ostwald de la structure : des petits grains tendent à disparaître au profit de grains voisins plus gros. Ce mûrissement initial permet de penser que le nombre de initial nuclei, contrôlé par le taux de probabilité arbitraire d'apparition, a une importance modérée sur l'état du système : comme, à rayon moyen égal, la cinétique de mûrissement est contrôlée par la distance moyenne entre deux grains, elle-même contrôlant le temps de transport de la matière d'un nucleus à l'autre, si davantage de nuclei étaient introduits initialement dans un système de même taille, un plus grand nombre de nuclei disparaîtraient rapidement.

Des hétérogénéités de concentration peuvent être observées dans les grains eux-mêmes, ces hétérogénéités proviennent de la faible diffusivité au sein des phases cristallines, celle-ci étant environ mille fois plus faible que celle dans la phase amorphe.

4.2.4 Apparition et croissance de la phase GST

Après la croissance des grains de phase Ge, la phase liquide se trouve appauvrie en germanium. Cette appauvrissement permet la germination de la phase GST.

Dans l'implémentation numérique du modèle, une routine permettant l'apparition de la phase GST est appelée toutes les 15000 itérations, c'est-à-dire toutes les 11,7 ns. Dans cette routine sont calculés les profils d'équilibre de la phase GST associée à différents points du maillage. Afin que le nombre de ces calculs soient réduits, ceux-ci sont réalisés sur un sous-maillage trente fois plus grossier que le maillage de résolution des équations. Ce sous-maillage est décalé d'un vecteur aléatoire à chaque fois que la routine de germination de la phase GST est appelée.

La routine d'introduction des nuclei de phase GST, appelée toutes les 15000 itérations, est la suivante : pour chaque point $M(x, y)$ où le champ de phase du liquide vaut 1 dans le sous-réseau défini par l'ensemble $\{((30i + x) * dx, (30j + y) * dx) | i, j \text{ tels que } 0 \leq 30i + x \leq 600 \text{ et } 0 \leq 30j + y \leq 400\}$ où x et y sont des entiers tirés aléatoirement entre 0 et 29 et dx

est le pas de discrétisation du réseau complet,

- on détermine le profil du nucleus p_{eq} par résolution de l'équation d'Euler-Lagrange avec le potentiel chimique d'équilibre du liquide à la composition du point considéré
- on détermine la taille s du nucleus critique définie comme la plus grande valeur de r telle que $p_{eq}(r)$ soit supérieur à 10^{-3}
- si les cercles de centre M et de rayons respectivement $\frac{1}{3}s$, $\frac{2}{3}s$ et s n'ont pas d'intersection avec des nuclei de phase Ge ou GST déjà présents et si la concentration aux points $M + t_i$, pour $i = 1, 2, 3, 4$, où les vecteurs de translation t_i sont définis par $t_1 = (0, s), t_2 = (0, -s), t_3 = (s, 0), t_4 = (-s, 0)$ est inférieure à 0.3, alors un nucleus de phase GST centré au point M est introduit selon le profil d'équilibre d'Euler-Lagrange.

La figure 4.7 représente l'état du système après 830 ns. À cet instant, trois grains de phase GST ont été ajoutés et ont commencé à croître. Un premier joint de grain entre deux d'entre eux s'est formé. Comme les joints de grain sont modélisés par des zones où le champ de phase associé à la phase liquide est non nul, les joints de grains apparaissent sous la forme de traits noirs séparant des zones de phase de même nature mais d'orientation différente.

Un état quelques dizaines de microsecondes avant la disparition totale de la phase liquide est donné sur la figure 4.8. C'est après $1.9 \mu s$ que tout le système a cristallisé. Remarquons la présence d'inhomogénéités de concentration dans la phase GST, notamment aux endroits où la phase liquide était présente en dernier. Ce type d'inhomogénéité est dû à la forte courbure des interfaces aux instants précédant la disparition d'une phase : d'après la formule de Gibbs-Thomson (2.30) discutée au chapitre 2, le potentiel chimique d'interface dépend de la courbure ; par conséquent la concentration de formation des phases cristallines dépend de la courbure. La microstructure finale obtenue est un ensemble de grains de phase Ge dans une matrice de phase GST polycristallin. Les joints de grains de la phase GST sont retenus par les grains de la phase Ge : les joints de grains au sein de la phase GST ne peuvent évoluer que là où est présente cette phase. Ceci est une conséquence du terme de couplage dans l'équation d'évolution du champ de phase : au delà de l'interface avec un grain de phase Ge, le champ p_2 associé à la phase GST est nul et, par conséquent, il n'y a plus de couplage entre le champ d'orientation θ_2 et le champ de phase p_2 dans l'équation d'évolution de ce dernier.

4.2.5 Mûrissement

Une fois tout le système cristallisé, tant que la température est telle que les espèces puissent diffuser, des évolutions de la microstructure continuent à se produire. Ces évolutions se produisent principalement par l'intermédiaire de deux phénomènes. Le premier est une remise à l'équilibre des interfaces cristal-cristal. En effet, les cristaux sont formés à leur composition d'équilibre avec le liquide et non pas à leur composition d'équilibre avec la phase cristalline. En attendant un temps suffisant, les interfaces se déplacent et de la coagulation de grains de phase Ge est observé. Cette coagulation donne lieu à des joints de grain entre grains de Ge. Contrairement aux joints de grain entre grains de phase GST qui sont bloqués par les grains de phase Ge, rien ne retient les joints de grain de phase Ge qui sont voués à disparaître. Cependant, cette évolution prend un temps non négligeable à l'échelle des

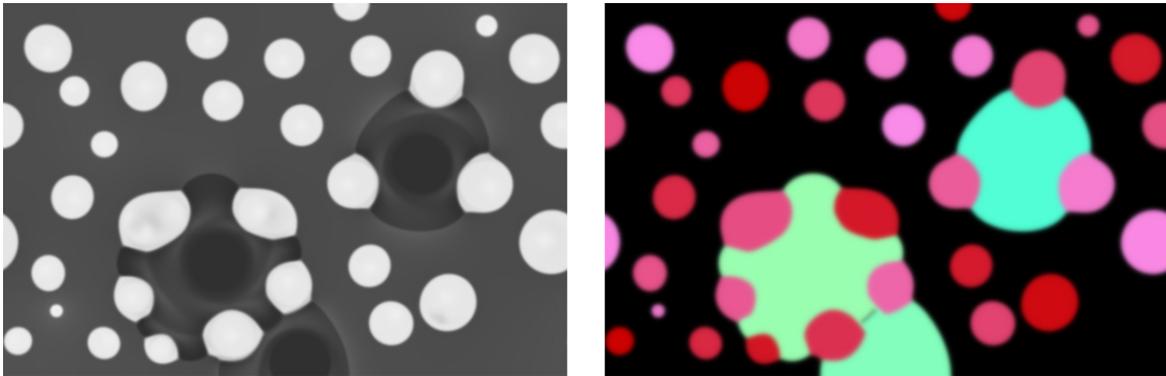


FIGURE 4.7 – État du système après 830 ns.

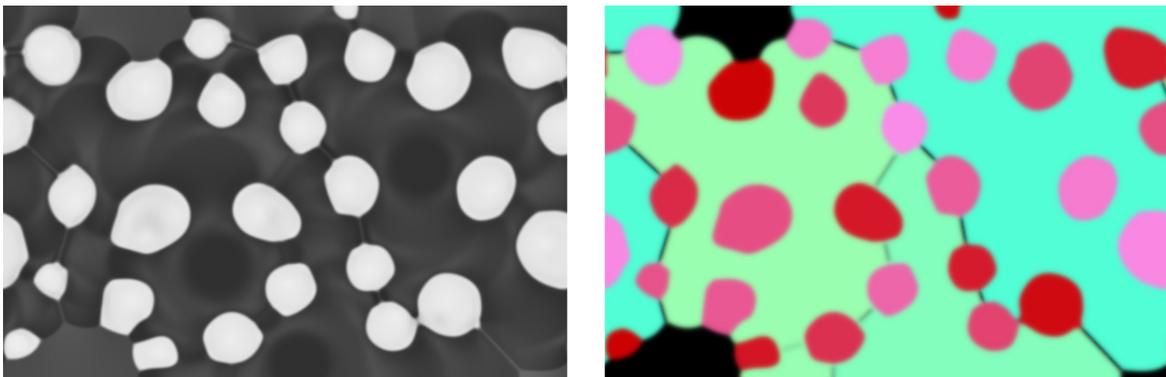


FIGURE 4.8 – État du système après 1.6 μs .

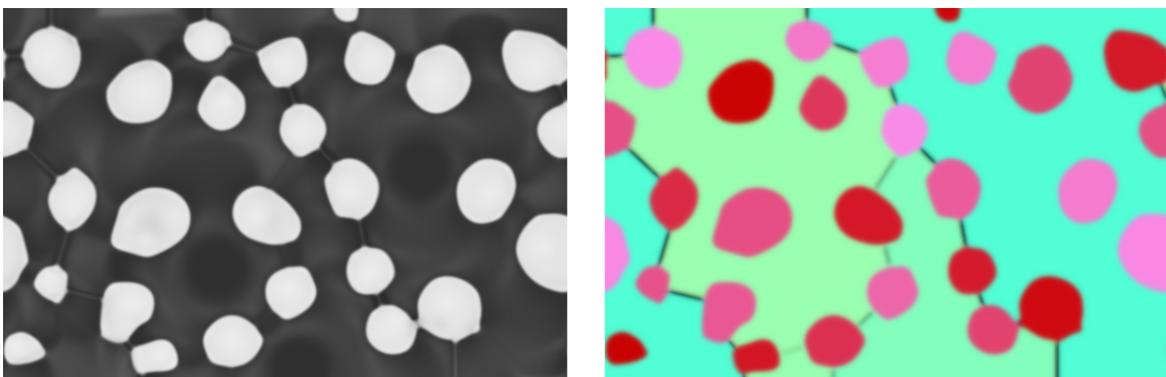


FIGURE 4.9 – État du système après 1.9 μs .

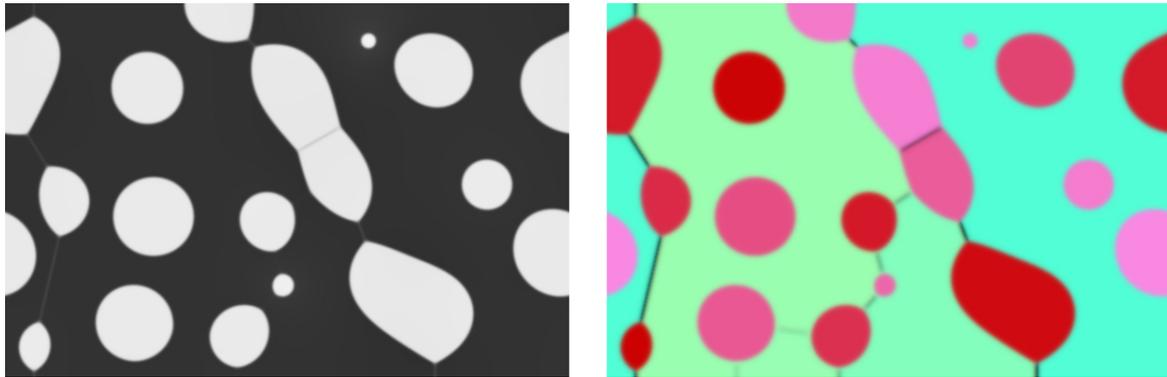


FIGURE 4.10 – État du système après 2.7 ms.

temps simulés : entre les figures 4.10 et 4.11, on observe un déplacement du joint tendant à l'éliminer mais celui-ci reste encore présent.

Le mûrissement d'Ostwald, déjà évoqué, joue aussi un rôle important dans l'évolution de la microstructure : on observe la disparition des grains de phase Ge de petites tailles en faveur de ceux de plus grande taille. Ce phénomène peut clairement être observé entre les images 4.10 et 4.11 où des grains de petites tailles ont déjà disparu tandis que d'autres sont en train de disparaître.

Rappelons que pour une équation de diffusion - les équations du modèle décrit peuvent être vues comme des équations de réaction-diffusion - son pas de temps de résolution numérique est une fonction décroissante de son coefficient de diffusion. Pendant la cristallisation, les processus qui limitent numériquement le pas de temps sont la diffusion du germanium dans le liquide et la progression rapide des interfaces. Une fois toute la couche cristallisée, le phénomène limitant dans le mûrissement est la diffusion dans les phases cristallines. On modifie donc les coefficients cinétiques des équations afin d'accélérer la résolution numérique des équations : seules les diffusivités dans les phases cristallines sont inchangées. La diffusivité dans la phase liquide, qui n'est plus présente dans le système excepté au joint de grain, est réduite d'un facteur 1000 et avec les notations du chapitre 3, les coefficients cinétiques τ et τ_θ , respectivement associés aux équations d'évolution des champs de phase et d'orientation, sont multipliés par un facteur 1000. Cette modification permet l'augmentation du pas de temps associé à la résolution des équations d'un facteur 1000.

4.3 Comparaison à une image obtenue par microscopie à transmission électronique

Les résultats obtenus à l'issue de la simulation peuvent être comparés à des images obtenues par microscopie à transmission électronique à partir d'une couche mince de GeSbTe enrichi en germanium. La couche mince analysée a été déposée amorphe puis a été recuite à 450°C pendant 5 minutes.

Un bon accord qualitatif est obtenu entre les expériences de cristallisation d'un film

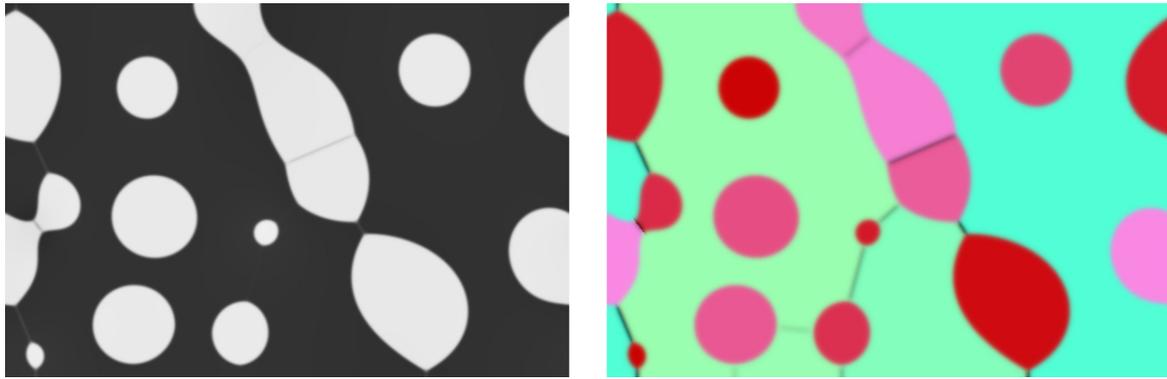


FIGURE 4.11 – État du système après 5.7 ms.

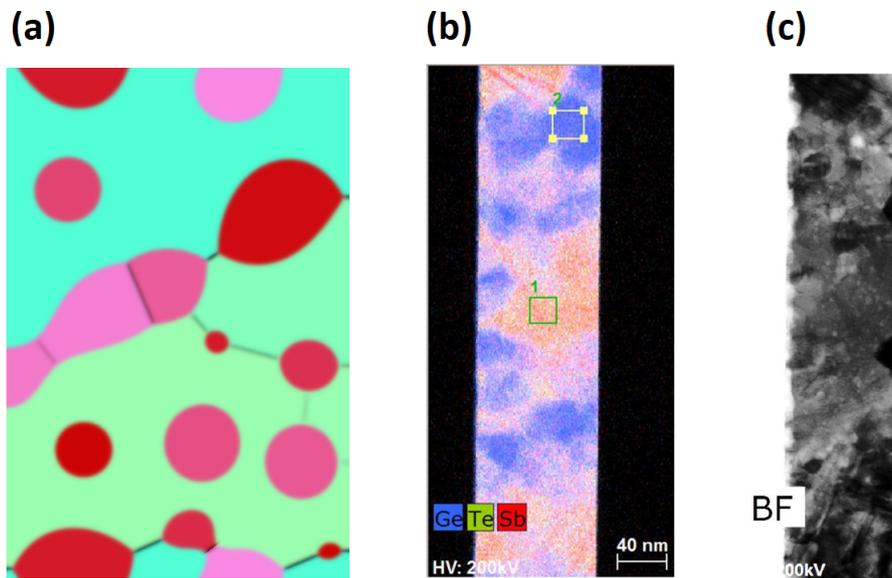


FIGURE 4.12 – Comparaison entre l'état final obtenu par simulation à 5.7 ms (a) et deux images obtenues par microscopie électronique d'une couche mince de GST enrichi en germanium déposée amorphe et recuite cinq minutes à 450°C, l'une représentant la cartographie chimique par EDX du système (b), l'autre est une image *bright field* de celui-ci (c). Dans l'image (b) le bleu représente le Ge, le vert le Te et le rouge le Sb (Images (b) et (c) réalisées par Adeline Grenier et Anne-Marie Papon au CEA LETI).

mince déposé amorphe puis recuit et les simulations isothermes présentées dans ce chapitre. Une structure biphasique polycristalline peut être observée dans les résultats de simulation ainsi que dans les résultats expérimentaux. Dans les deux cas, la structure est constituée de grains de phase riche en germanium inclus dans une matrice polycristalline de phase pauvre en germanium.

La taille caractéristique des grains de germanium dans l'expérience est supérieure à celle obtenue dans les simulations : on note des tailles de grain de l'ordre de 10 à 30 nm pour les

simulations tandis que dans les recuits expérimentaux les tailles de grains varient de 20 à 50 nm. Cette différence peut être principalement expliquée par le temps de recuit plus long dans le cas de l'expérience par rapport à la simulation.

Une comparaison quantitative de l'occupation spatiale des phases entre les résultats de simulation et résultats expérimentaux est difficile. Dans l'image 4.12(b), on ne peut pas identifier précisément les régions occupées par les phases : il faudrait pour cela donner un seuil arbitraire sur le niveau de bleu, caractérisant la présence du germanium, pour discriminer les régions respectivement riche et pauvre en germanium et pouvoir les identifier aux champs de phase. La comparaison est aussi entravée par le fait que les simulations sont réalisées en deux dimensions.

Simulation de la cristallisation et de l'amorphisation des cellules mémoires lors des opérations SET et RESET

Sommaire

5.1	Champs thermiques issus du modèle électrothermique	89
5.2	Simulation de la recristallisation associée à un courant d'écriture de type SET	90
5.2.1	Étude de la recristallisation à partir d'un état initial sans mûrissement	90
5.2.2	Étude de la recristallisation à partir d'un état initial dans un état de mûrissement avancé	102
5.3	Simulation de l'amorphisation lors de l'opération RESET	105
5.3.1	Simulation de l'opération RESET à partir d'un état initial avec une structure n'ayant pas mûri	105
5.3.2	Simulation de l'opération RESET à partir d'un état initial avec une structure ayant mûri	106
5.4	Comparaison aux expériences	108

Dans ce chapitre, on cherche à utiliser le modèle développé au chapitre 2 pour étudier les évolutions de l'état cristallin et de la répartition du germanium dans un point mémoire lors des opérations d'écriture. L'écriture d'un point mémoire est réalisée au moyen d'un courant électrique qui chauffe la cellule et qui, selon ses caractéristiques, la rend amorphe ou cristalline. La simulation rigoureuse de telles opérations nécessiterait de coupler les équations permettant de simuler le comportement électrique et thermique avec les équations du champ de phase.

On trouve une littérature assez riche sur les modèles de conduction électronique dans l'alliage GeSbTe. Dans les différents travaux sur ce sujet, on voit émerger soit une modélisation du GeSbTe comme un semi-conducteur [61] soit une modélisation plus simple de type ohmique [40]. Dans tous les cas, les modèles considèrent que les conductivités électrique et thermique de l'alliage dépendent de la phase. Pour une modélisation du GeSbTe qui repose sur un modèle de type semi-conducteur, il faut résoudre un système d'équations faisant intervenir une équation de conservation des porteurs libres, une équation globale de conservation des charges et l'équation de Poisson qui permet de calculer le potentiel électrostatique à partir des charges puis en déduire le courant. La prise en compte de la phase dans un modèle semi-conducteur de ce type est possible mais est a priori complexe. Pour une simulation qui repose sur un modèle ohmique de l'alliage, on ne résout que l'équation de Laplace complétée par le modèle de courant. La conductivité électrique est, dans cette approche, une fonction de la phase. Il est clair que cette modélisation reposant sur un modèle ohmique est plus facile à mettre en œuvre qu'une modélisation de type semi-conducteur et plus facile aussi à coupler à un modèle de changement de phase.

Ainsi, un couplage fort entre un modèle electro-thermique et le modèle de champ de phase proposé dans ce travail est a priori envisageable. Cependant, devant la complexité de ce couplage et pour évaluer le modèle de changement de phase indépendamment d'un modèle électrothermique, une approche simplifiée est proposée : on suppose que les phénomènes électrothermiques sont découplés de ceux de changements de phase. Des champs thermiques provenant d'un modèle électrothermique sont utilisés pour rendre compte de l'évolution de la température qui se produit au cours des opérations d'écriture. Ces champs thermiques, évoluant en fonction du temps mais indépendamment de l'état de cristallisation du système, sont ensuite appliqués au matériau à changement de phase. L'état initial de la microstructure est donné par l'état obtenu à l'issue des simulations isothermes décrites au chapitre 4 ; en ce sens, les simulations représentent la première écriture du point mémoire. La recristallisation est étudiée avec deux types de conditions initiales, l'une issue d'une cristallisation courte où, suite à la disparition de la phase amorphe, peu de mûrissement a eu lieu, et l'autre après mûrissement de la structure. Ces différents états de mûrissement correspondent à différents budgets thermiques alloués - c'est-à-dire à différents temps de recuit à des températures telles que la microstructure évolue - lors de la fabrication des mémoires. Le but de ces deux types d'état initiaux est de déterminer, à l'aide du modèle, l'influence de l'état de mûrissement sur l'état de cristallisation et la répartition des espèces après la première opération d'écriture du point mémoire. L'amorphisation de la cellule associée à un courant d'écriture de type RESET est ensuite étudiée.

On formule l'hypothèse que la recristallisation se fait uniquement par croissance aux interfaces, sans traitement de la germination homogène par une routine externe aux équations

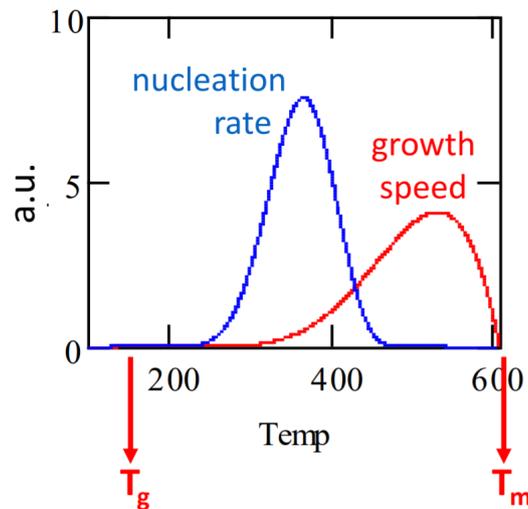


FIGURE 5.1 – Graphe représentant en fonction de la température le taux de germination homogène, en bleu, et la vitesse de propagation du front de cristallisation, en rouge, dans le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [4].

d'évolution temporelle. En effet, la géométrie des points mémoires étudiée dans ce travail est celle présentée au chapitre 1, la structure Wall figure 1.11. Dans cette structure, l'élévation de température dans le matériau à changement de phase provient principalement de la chaleur dissipée par effet Joule dans l'électrode *heater*. Par conséquent, les zones les plus proches de l'électrode *heater* sont les plus chaudes (des champs de température simulés lors des opérations seront donnés ultérieurement dans ce chapitre, voir la figure 5.3). Après fusion de la zone active, les interfaces liquide-cristal sont donc plus froides que la zone fondue. En supposant le comportement de l'alliage enrichi en germanium similaire à celui du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, on peut utiliser les courbes données sur la figure 5.1. Ces courbes montrent une claire infériorité de la température réalisant le maximum du taux de germination par rapport à celle réalisant le maximum de vitesse de propagation d'une interface cristal-liquide. En outre, comme l'interface est plus froide que la zone active et que celle-ci est à une température favorable à son avancée, on peut en déduire qu'il n'y aura pas de germination dans le liquide, ou du moins que son importance est négligeable par rapport à la cristallisation par propagation des interfaces.

5.1 Champs thermiques issus du modèle électrothermique

Comme exposé en introduction de ce chapitre, le modèle multi-champ de phase n'est pas couplé à un solveur électrothermique : des champs thermiques issus de simulations électrothermiques relatives aux opérations d'écriture des mémoires à base de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sont utilisés. Ces simulations proviennent du modèle développé par O. Cueto [40]. À chaque opération, SET et RESET, est associée une fonction temporelle de courant fournie en entrée du modèle électrothermique. Ces fonctions sont représentées respectivement sur les graphes

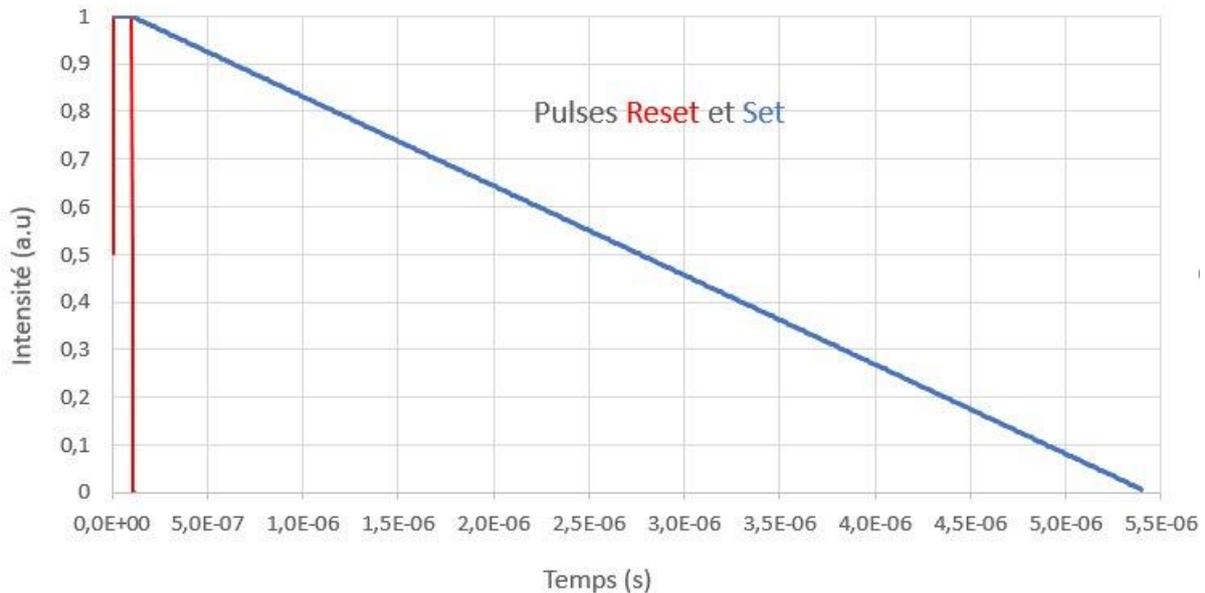


FIGURE 5.2 – Fonctions de courant en fonction du temps associées aux opérations SET (en bleu) et RESET (en rouge)

rouge et bleu de la figure 5.2. Rappelons que ces deux types d'impulsions permettent de contrôler par effet Joule l'état de la cellule et que l'impulsion de type SET, dont la décroissance est lente, est associée à l'état final cristallin, tandis que l'impulsion de type RESET dont la décroissance est brusque implique l'amorphisation de la cellule. Ces simulations sont réalisées avec le logiciel Comsol MultiphysicsTM qui utilise la méthode des éléments finis. Les résultats de cette simulation au cours de l'opération sont données sur la figure 5.3 pour l'opération SET et sur la figure 5.4 pour l'opération RESET. La géométrie utilisée dans ces simulations est celle de la structure Wall présentée au chapitre 1, figure 1.11. Ces simulations sont réalisées en deux dimensions.

5.2 Simulation de la recristallisation associée à un courant d'écriture de type SET

5.2.1 Étude de la recristallisation à partir d'un état initial sans mûrissement

État initial

Initialement, on utilise les champs de phase et de concentration issus de la simulation de la cristallisation d'une couche d'alliage germanium-antimoine-tellure riche en germanium initialement déposée amorphe puis cristallisée de manière isotherme selon le modèle décrit aux chapitres 3 et 4. Dans cette sous-partie, l'état initial est obtenu à l'issue d'un recuit iso-

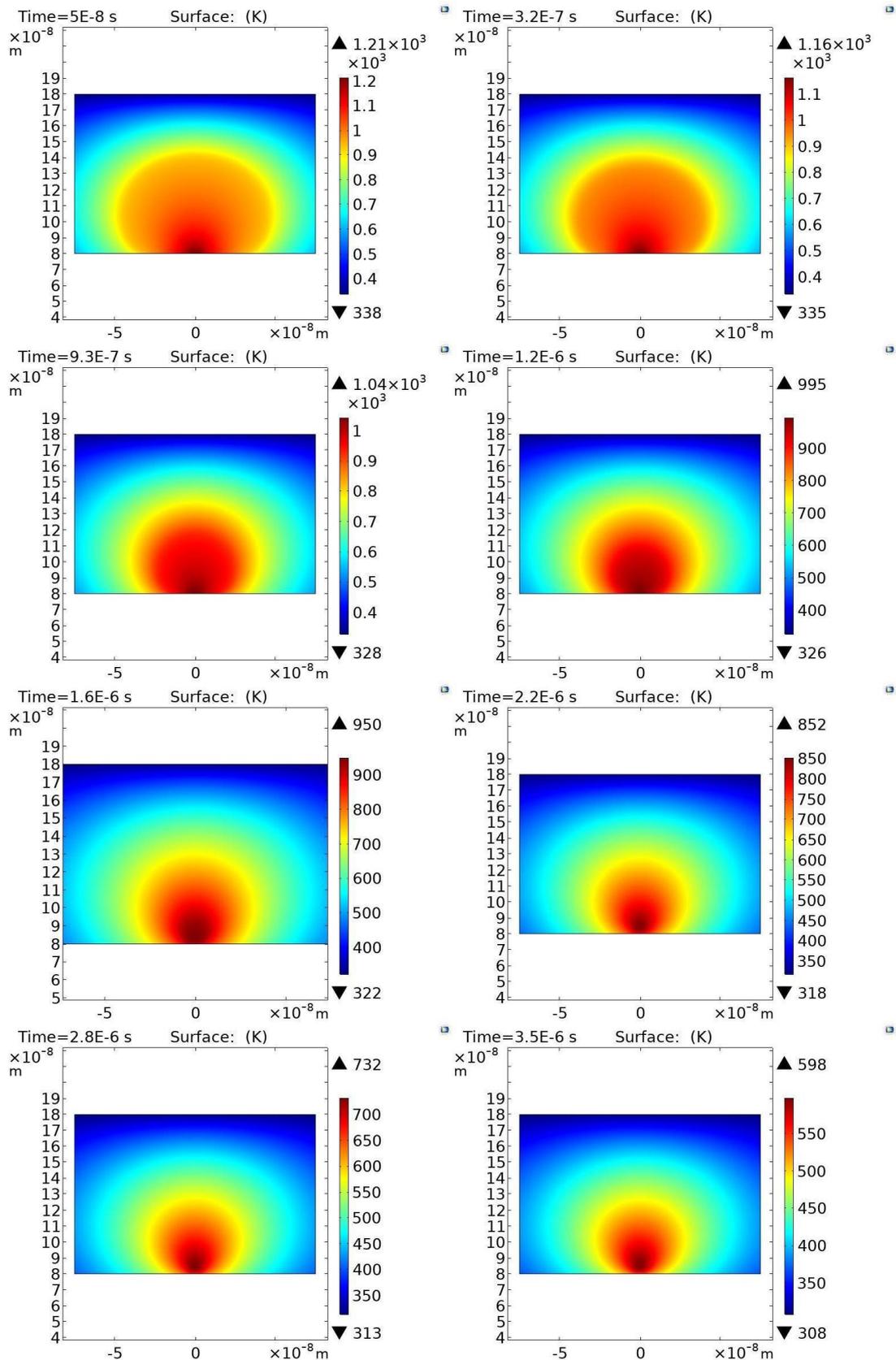


FIGURE 5.3 – Champs thermiques associés à l'opération SET obtenus par le modèle développé par O. Cueto pour les PCM utilisant le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Ces champs sont donnés aux temps 50 ns, 320 ns, 930 ns, 1.2 μs , 1.6 μs , 2.2 μs , 2.8 μs et 3.5 μs . Les temps sont écrits en haut à gauche de chaque champ. À $t = 0$, le matériau est à la température de 300 K.

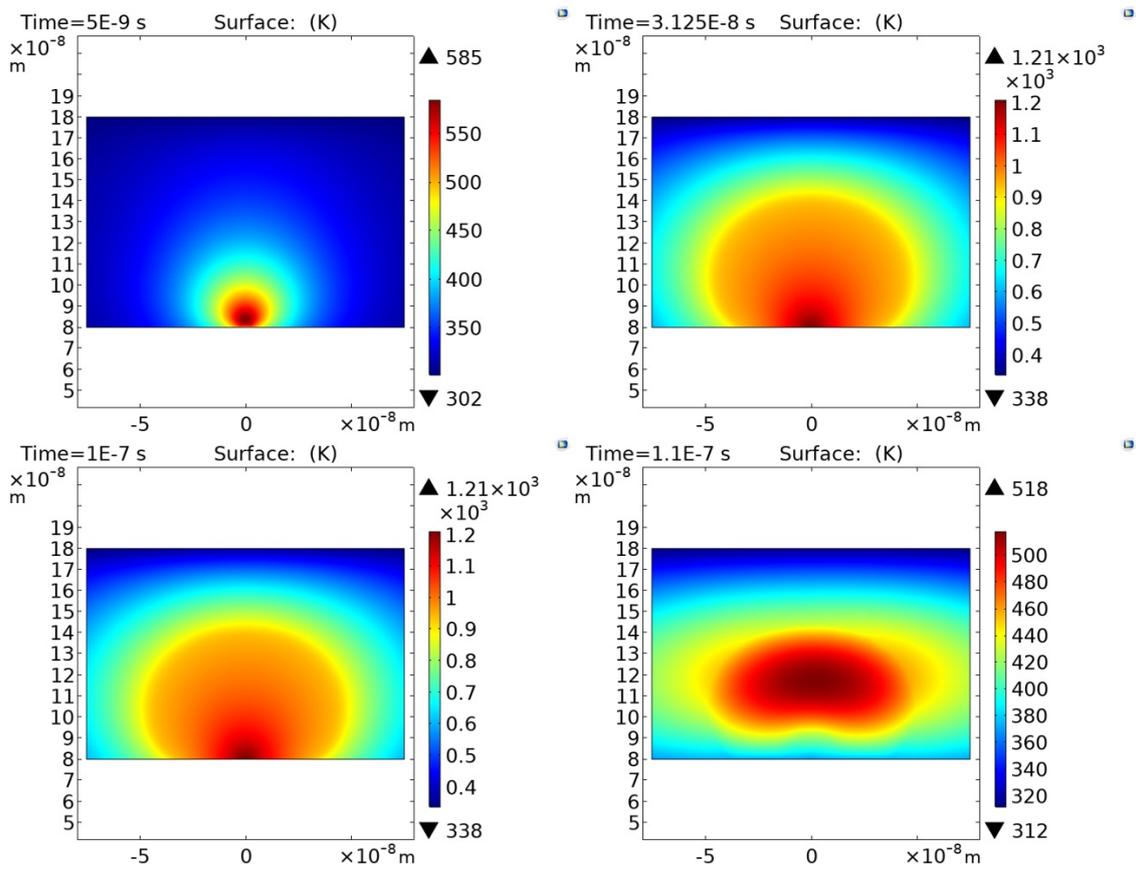


FIGURE 5.4 – Champs de température obtenus par le modèle développé par O. Cueto pour les PCM utilisant le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ aux temps 5 ns, 31.25 ns, 100 ns et 110 ns au cours de l'opération RESET. À $t = 0$, le matériau est à la température de 300 K.

therme à 450°C durant 1.9 μ s. Cet état est représenté sur la figure 5.5. La figure 5.5, comme toutes les autres figures de ce chapitre représentant l'état cristallin du système simulé, est au même format que les résultats du chapitre 4 : à gauche est représenté le champ de concentration en germanium où les zones les plus claires sont les plus enrichies en germanium et, à droite, est représenté l'état cristallin du système ; en nuances de rose-rouge sont représentés les grains de phase Ge et en nuances de bleu-vert les grains de phase GST.

De même que la cristallisation doit être initialisée par l'ajout de nuclei cristallins - le modèle de champ de phase utilisé étant déterministe - la fusion doit être initialisée par l'ajout d'une zone liquide. Cette zone est choisie en contact avec l'électrode *heater* et décrite par un demi disque de rayon 15 nm. La composition dans cette zone est inchangée par rapport à l'état final dans la simulation de cristallisation isotherme.

Le champ thermique utilisé entre 0 et 50 ns est identique à celui obtenu avec la simulation électrothermique à 50 ns.

Fusion de la zone active

Après ajout de la zone de phase liquide, le matériau fond. D'après la figure 5.6, c'est d'abord la phase GST qui fond, sa fonte est suivie par celle de la phase Ge. Ceci est conforme au diagramme de phase et aux températures de fusion des phases Ge et GST, la température de fusion du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ étant inférieure à celle du germanium. À 23 ns, on constate, comme on peut s'y attendre puisque les grains de germanium sont en train de fondre, que le champ de composition est hétérogène. À 320 ns, comme on peut le voir sur la figure 5.7, une zone liquide homogène s'est formée. Il est cohérent avec la diffusivité choisie de 10^{-9} m^2/s qu'en quelques centaines de nanosecondes le liquide soit homogène : pour une diffusivité $D = 10^{-9}$ m^2/s et un temps caractéristique $t_0 = 10^{-7}$ s, la longueur caractéristique de diffusion est de $\sqrt{Dt_0} = 10^{-8}$ m ce qui correspond à l'échelle associée aux grains et donc aux hétérogénéités de concentration.

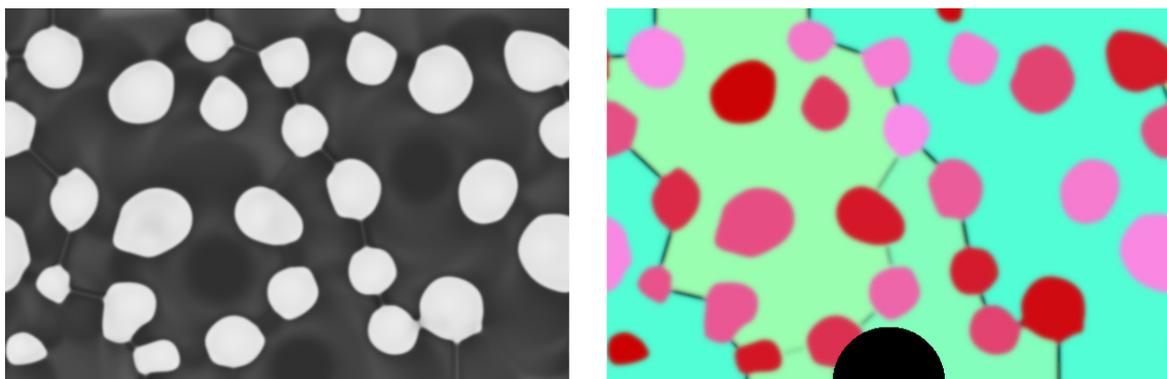


FIGURE 5.5 – État initial pour l'étude de la recristallisation lors de l'opération SET, état issu de la cristallisation d'une couche amorphe pendant 1.9 μ s à 450°C.

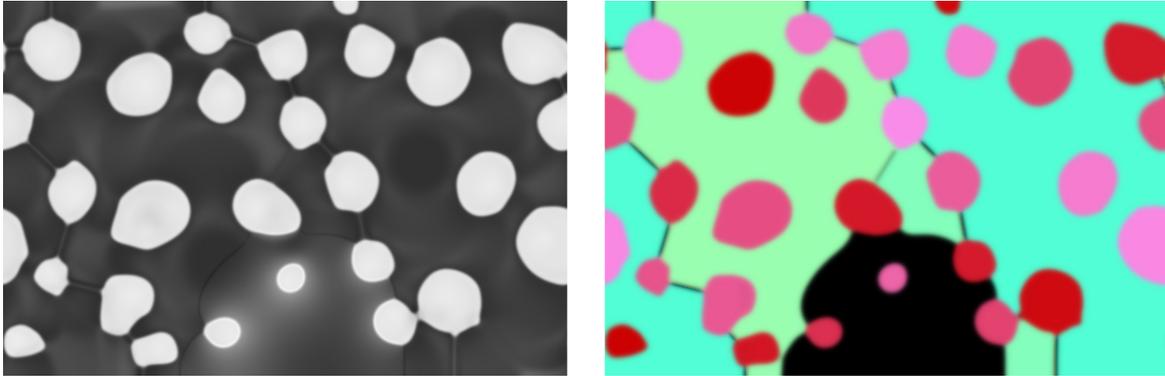


FIGURE 5.6 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.5 lors de l'opération SET 23 ns après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

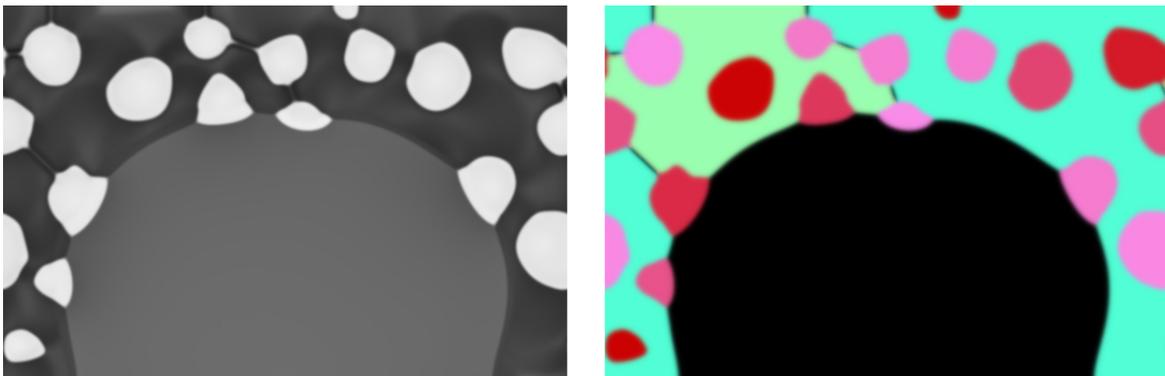


FIGURE 5.7 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.5 lors de l'opération SET 320 ns après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

Recristallisation - croissance conjointe des phases Ge et GST

Dans la modélisation thermodynamique, deux phases sont considérées, l'une riche, l'autre pauvre en germanium ; en croissant ces deux phases vont, respectivement, absorber et rejeter du germanium. Les constantes cinétiques et les énergie interfaciales entre ces deux phases cristallines et la phase liquide étant les mêmes à température égale, la recristallisation de ces deux phases est essentiellement guidée par la différence entre les taux de rejet et d'absorption du germanium dans ces deux phases ; si trop peu de germanium est présent au voisinage de l'interface Ge-liquide, l'avancée du front de cristallisation sera fortement ralentie.

Entre les temps 320 ns et 930 ns, respectivement représenté aux figures 5.7 et 5.8, on constate que le front de cristallisation a avancé autant pour la phase Ge que pour la phase GST ; la cristallisation associée à chacune de ces phases s'est donc produite à la même vitesse. Par contre, entre les temps 930 ns et 1.2 μ s, respectivement représenté aux figures 5.8 et 5.9, il apparaît que la phase GST a crû davantage que la phase Ge.

Recristallisation - croissance exclusive de la phase GST

La réduction de la vitesse de croissance de la phase Ge devient telle que le front de cristallisation de la phase GST finit par recouvrir celui de la phase Ge : à partir de 1.6 μ s, un nouveau régime durant lequel seule la phase GST croît apparaît alors. Ce régime de croissance exclusive de la phase GST peut être observé sur la figure 5.10. Deux nouveaux joints de grains issus de la réunion des deux grains de phase GST initialement séparés par des grains de phase Ge se forment.

Recristallisation - germination de la phase Ge et disparition de la phase liquide

Durant la croissance exclusive de la phase GST, la zone liquide s'enrichit en germanium. Cette enrichissement provoque la germination spontanée, c'est-à-dire sans utilisation d'une routine extérieure à celle de résolution des équations du modèle, de la phase Ge, voir la figure 5.11. A priori, les modèles multi-champ de phase sont construits de telle façon que la troisième phase ne puisse pas apparaître spontanément dans une interface de laquelle elle est absente ; on explique donc dans le paragraphe suivant la raison de cette germination spontanée.

Cette germination a lieu au joint de grain. Cependant, si on effectue une simulation dans laquelle on supprime le terme de couplage entre les champs de phase et le modèle d'orientation dans les équations du champ de phase, on constate de même une apparition de phase Ge dans la phase liquide, comme en témoignent les résultats présentés sur la figure 5.13 ; ceci prouve que cette germination spontanée de Ge n'est pas induite par le terme de couplage entre le champ d'orientation et les champs de phase. La germination spontanée de la phase Ge est due à la forte décroissance du grand potentiel de la phase Ge à mesure que la phase liquide est enrichie en germanium par la croissance de la phase GST. En terme de fonction grand potentiel, le paysage énergétique local hors champ d'orientation, i.e. la somme de la fonction de triple puits et de la fonction d'interpolation des grands potentiels avec les champs de phase, devient fortement inclinée vers le puit de potentiel $p_1 = 1$, cette

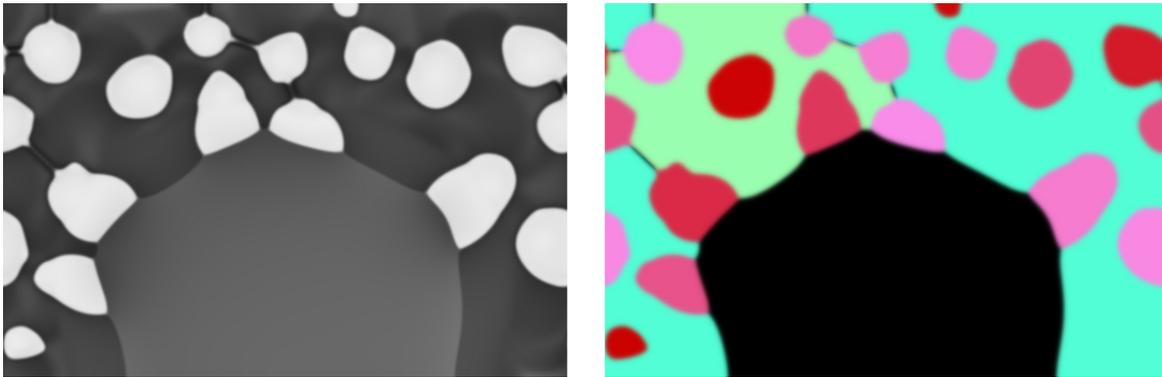


FIGURE 5.8 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.5 lors de l'opération SET 930 ns après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

forte inclination fait perdre la convexité locale dans la direction orthogonale à l'arête reliant les points du simplex $p_2 = 1$ et $p_3 = 1$. La figure 5.14 illustre la perte de convexité locale à p_3 constant et à forte force motrice : en reprenant les notations du chapitre 3, où

$$\omega_p = \sum_i p_i^2 (1 - p_i)^2$$

et

$$g(p_i, p_j, p_k) = \frac{p_i^2}{4} \{15(1 - p_i) [1 + p_i - (p_k - p_j)^2] + p_i (9p_i^2 - 5)\},$$

on observe que la fonction, représentée au graphe (b),

$$\omega_p(x, 1/2 - x, 1/2) - 0.01g(x, 1/2 - x, 1/2)$$

est convexe en 0, ce qui signifie que la phase Ge n'apparaîtra pas, en revanche la fonction, représenté au graphe (c),

$$\omega_p(x, 1/2 - x, 1/2) - 0.2g(x, 1/2 - x, 1/2)$$

est concave en 0 et strictement décroissante entre 0 et 1/2, dans ce second cas de figure la phase Ge apparaît naturellement dans l'interface au détriment de la phase GST. On constate donc que, pour des forces motrices élevées, la construction du modèle n'empêche plus l'apparition d'une phase étrangère à une interface. Physiquement, même s'il est impossible de prédire, par une autre façon qu'avec le modèle développé, le moment de l'apparition de la phase Ge, il est cohérent qu'elle apparaisse puisque le domaine liquide s'enrichit fortement en germanium à mesure que la phase GST croît.

Répartition du germanium après l'opération SET

Sur la figure 5.12, on peut constater que la microstructure finale présente des différences notables avec la microstructure initiale. En périphérie de la zone active - là où ont simultanément crû la phase Ge et la phase GST - des grains de phase Ge de taille supérieure à

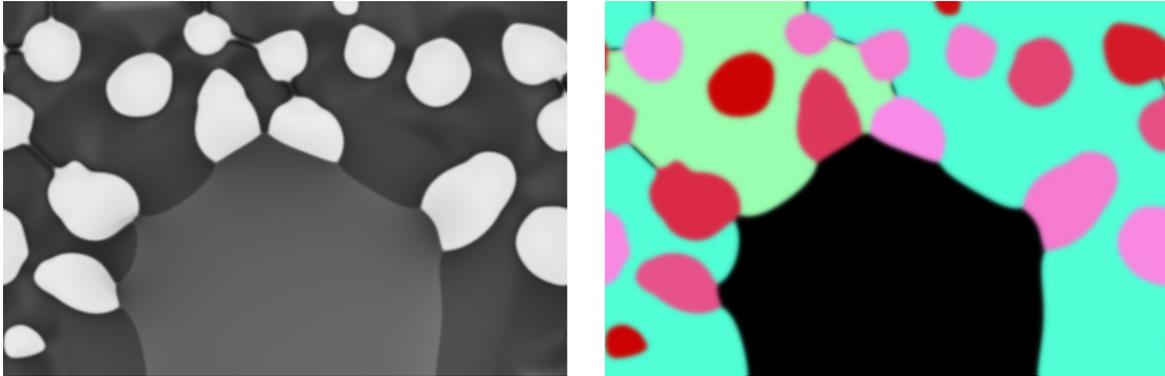


FIGURE 5.9 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.5 lors de l'opération SET $1.2 \mu s$ après début de l'impulsion électrique d'écriture.

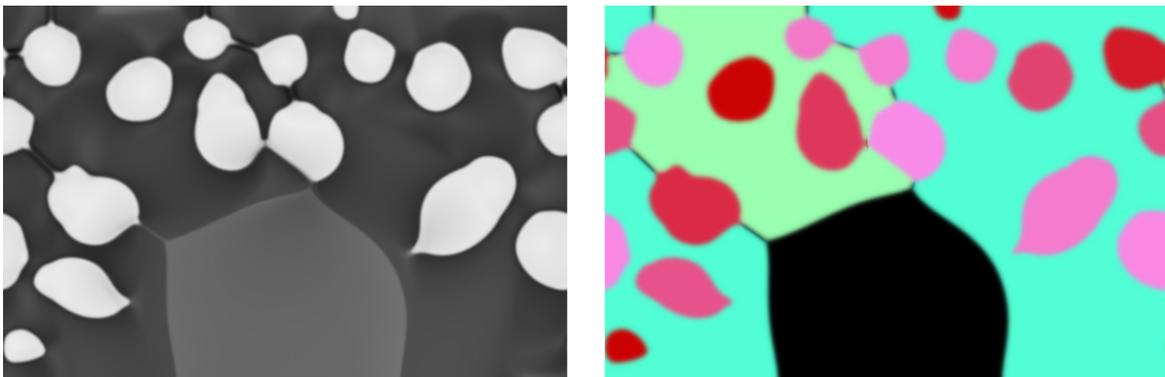


FIGURE 5.10 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.5 lors de l'opération SET $1.6 \mu s$ après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

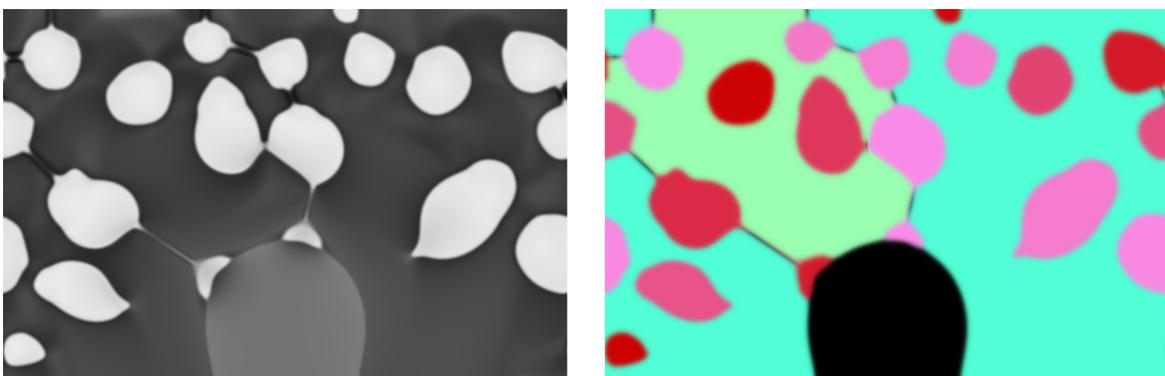


FIGURE 5.11 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.5 lors de l'opération SET $2.2 \mu s$ après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

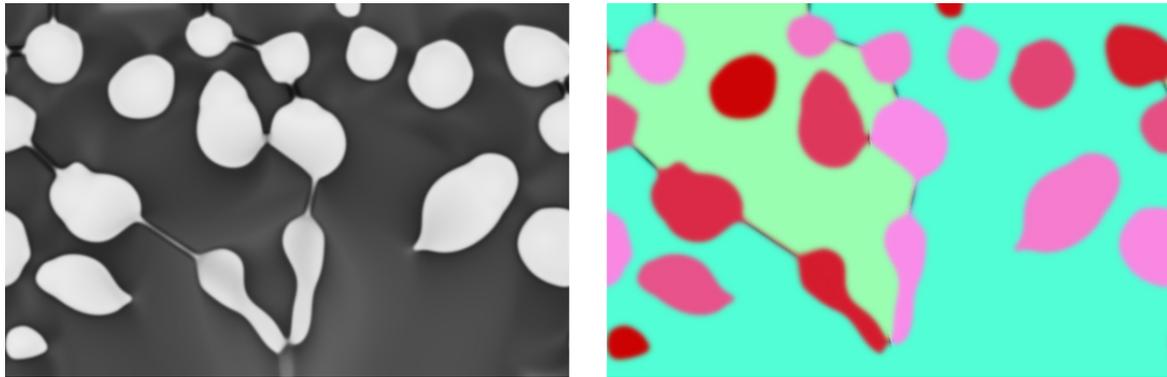


FIGURE 5.12 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.5 lors de l'opération SET $2.8 \mu s$ après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

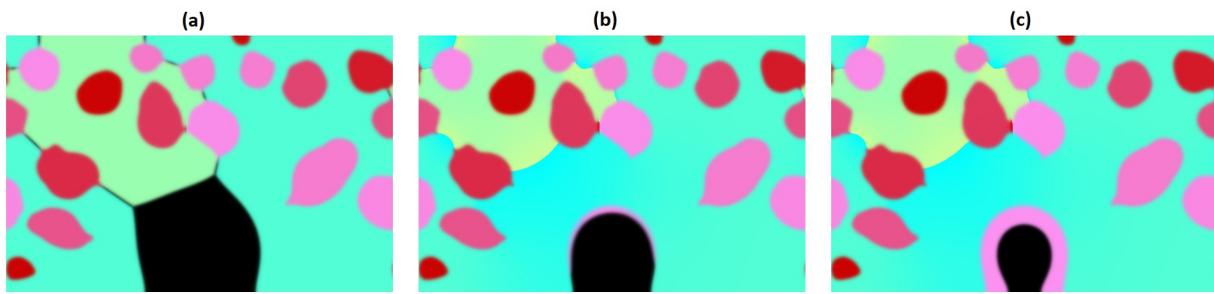


FIGURE 5.13 – Résultats de simulation où le terme de couplage entre les champs de phase et les champs d'orientation est supprimé. La figure (a) représente l'état initial du système. Les figures (b) et (c) représentent son état, respectivement 490 ns et 670 ns après l'état donné sur la figure (a).

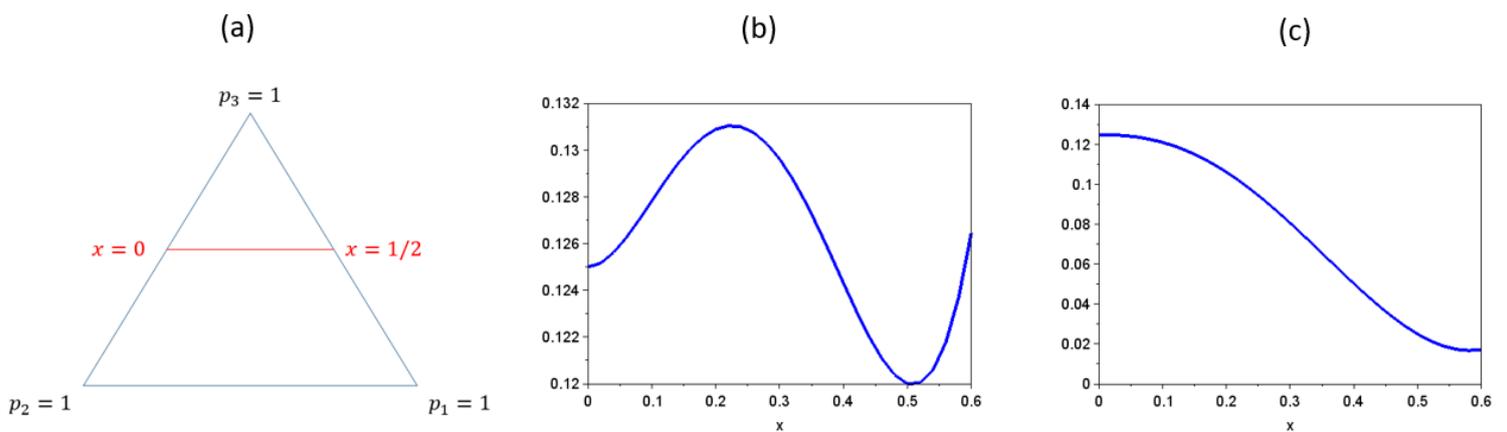


FIGURE 5.14 – Coupe de la fonction $\omega_p(p_1, p_2, p_3) - \alpha g(p_1, p_2, p_3)$ à $p_3 = 1/2$, i.e. selon le segment rouge du simplex de Gibbs, représenté sur la figure (a), paramétré par la variable x variant de 0 à $1/2$. Dans les figures (b) et (c), α vaut respectivement 0.01 et 0.2.

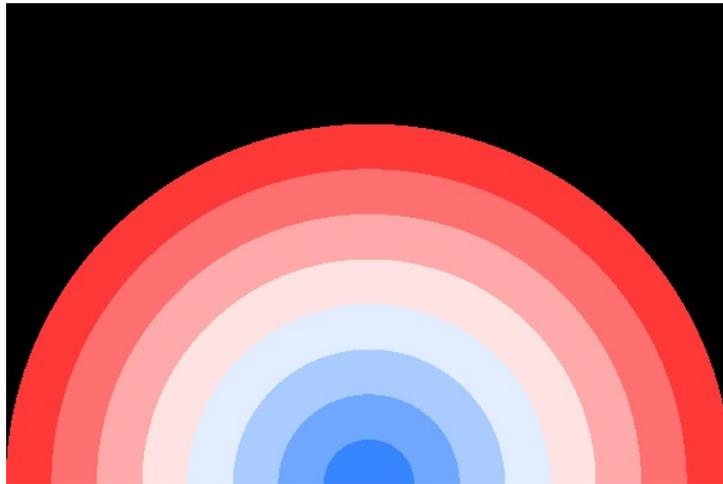


FIGURE 5.15 – Dans cette figure sont représentées les huit couronnes sur lesquelles les moyennes des concentrations données sur la figure 5.16 sont réalisées ; à chaque zone de couleur unie correspond une zone sur laquelle est réalisée une moyenne. L'espacement entre chaque couronne est de 9,375 nm. La zone centrale correspond au contact avec l'électrode *heater*.

la taille initiale des grains de phase Ge dans le système peuvent être observés. La présence de la zone où a crû exclusivement la phase GST ainsi que les grains de phase Ge de forme allongée constituent également une différence caractéristique avec la structure initiale.

Les modifications de répartition des phases impliquent une nouvelle répartition du germanium dans la cellule. Pour sept simulations de recristallisation issues d'états initiaux différents - ceux-ci étant obtenus, selon la modélisation présentée au chapitre 4, par germination aléatoire des phases Ge et GST - la concentration moyenne sur des couronnes centrées sur le milieu du contact entre la zone active et l'électrode *heater* a été extraite des simulations. La différence entre les deux rayons définissant chaque couronne est de 9,375 nm. Ces couronnes sont représentées sur la figure 5.15.

La moyenne de ces concentrations pour les sept simulations de recristallisation est représentée sur la figure 5.16. La concentration moyenne initiale avant l'application des champs thermiques associés à l'opération SET est de 0.43. Dans le profil de concentration en fonction du rayon, quatre régions distinctes peuvent être distinguées. La première, celle représentant les 15 nm les plus proches de l'électrode *heater* est une zone où la concentration en germanium est très légèrement inférieure à la concentration moyenne dans la cellule, la concentration moyenne dans cette zone est environ de 0.42. La seconde zones qui s'étend de 15 nm à 35 nm est une zone où la concentration moyenne en germanium décroît linéairement par rapport à l'éloignement au centre des couronnes : la concentration moyenne dans cette zone décroît de 0.42 à 0.35. La troisième région qui s'étend de 35 nm à 55 nm est une région d'appauvrissement maximale où la concentration est presque homogène autour de 0.35. Enfin on note la présence d'une quatrième zone qui correspond à une région fortement enrichie en germanium, sa concentration moyenne s'élève environ à 0.5.

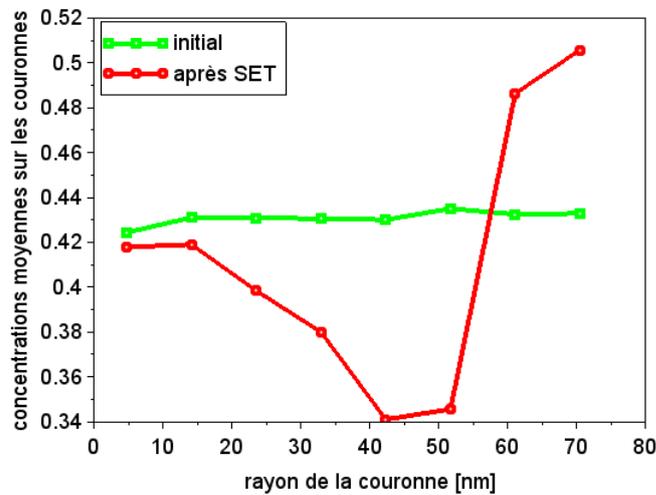


FIGURE 5.16 – Répartition du germanium selon des couronnes centrées au milieu de l'électrode *heater* dans le cas des simulations obtenues avec un état initial sans mûrissement, en vert, intégrale du champ c sur les couronnes pour l'état initial; en rouge, intégrale du champ c sur les couronnes après recristallisation. La différence de rayon entre les deux cercles définissant une couronne est de 9,375 nm.

Autres morphologies obtenues avec d'autres conditions initiales

Parmi les 7 simulations de recristallisation utilisées pour étudier la répartition du germanium après l'opération SET, des morphologies aux caractéristiques différentes peuvent être observées. Ces morphologies sont données sur la figure 5.17.

Dans l'état après recristallisation (a), on constate la présence, contrairement aux autres états finaux, d'un grain de germanium partant de la zone active et ayant cru jusqu'au centre de la cellule.

Dans l'état de cristallisation (b), la germination spontanée de la phase Ge survient au niveau de toute l'interface entre la phase GST et la phase liquide, empêchant la phase GST de croître et le système de cristalliser pleinement.

Dans l'état de cristallisation (c), un grain fin en forme de couronne est apparu lors de la germination spontanée de la phase Ge mais celui-ci n'a pas empêché que partiellement la phase GST de croître et le système a pu cristalliser entièrement.

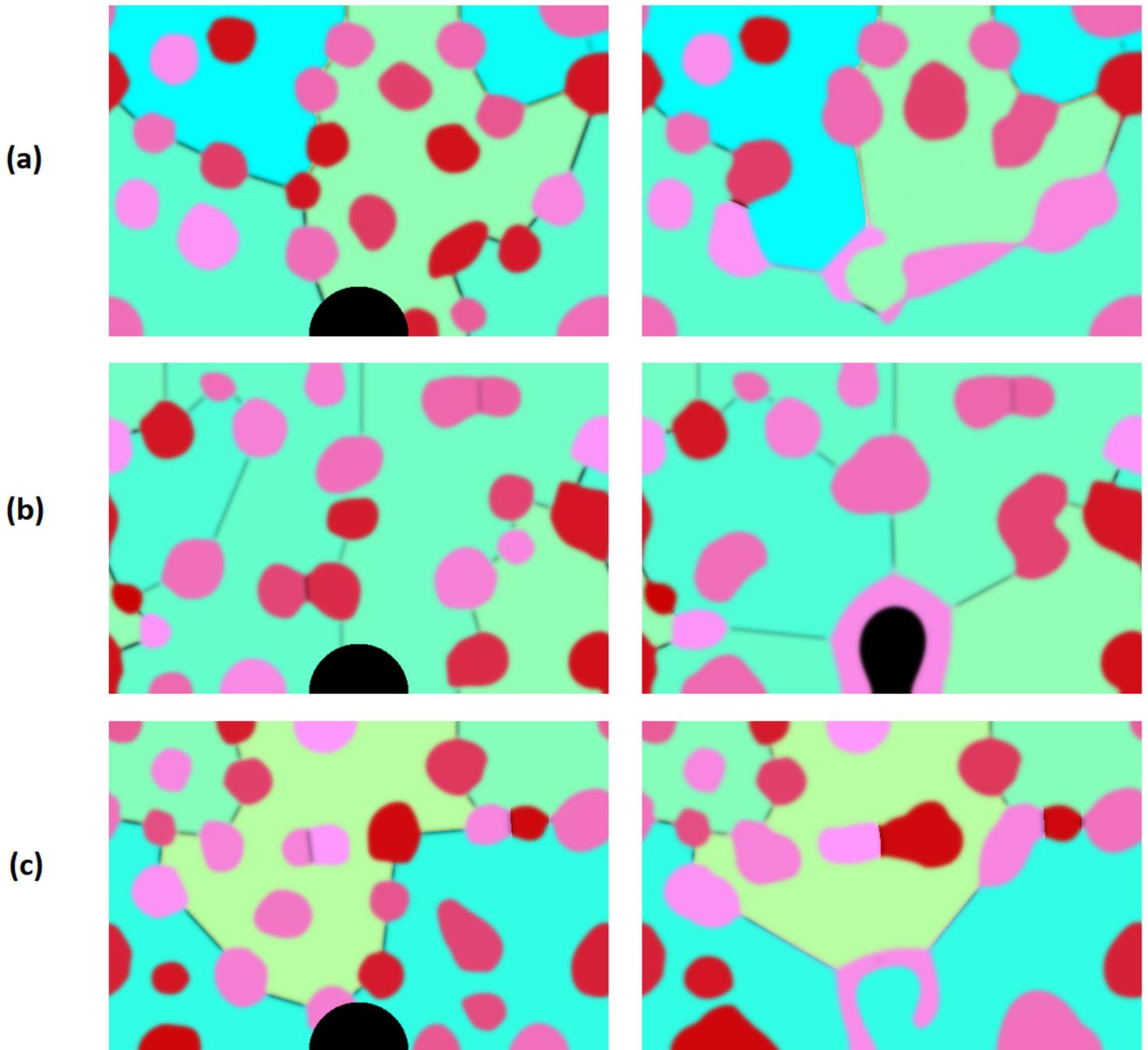


FIGURE 5.17 – Trois autres types de morphologies (a), (b) et (c) observées à partir d'état initiaux différents sans mûrissement. À gauche est représenté l'état de cristallisation initial et à droite son état après cristallisation. Trois types de morphologies (a), (b) et (c) obtenues par simulation à partir d'états initiaux différents sans mûrissement. À gauche est représenté l'état de cristallisation initial et à droite est représenté l'état obtenu après la simulation de la recristallisation causée par une impulsion de type SET.

5.2.2 Étude de la recristallisation à partir d'un état initial dans un état de mûrissement avancé

Exemple de simulation

Dans cette section, les états initiaux sont issus de simulations durant un temps tel que des phénomènes de mûrissement aient lieu : la simulation présentée provient de la cristallisation isotherme à 450°C d'une couche amorphe durant 5.7 ms.

On note que la forme de la zone fondue est globalement la même que pour la simulation issue d'un état initial sans mûrissement, hormis en bas à gauche de celle-ci où un grain de phase Ge, plus lent à fondre, reste présent au moment où la recristallisation commence. Ce même grain continue de croître durant la recristallisation, mais il y a aussi un deuxième grain de phase Ge qui apparaît spontanément.

La morphologie obtenue est proche de celles présentées dans la sous-section précédente : dans la zone qui a fondu, on constate la présence de grains de phase Ge de taille plus importante qu'initialement en sa périphérie et une région fortement appauvrie en germanium en son centre.

On peut noter que la phase GST ne croît pas avec la même concentration que la phase GST qui n'a pas fondu durant l'opération : durant la phase de mûrissement la phase GST adopte sa concentration d'équilibre avec la phase Ge alors que, durant la recristallisation, la phase GST croît à sa concentration d'équilibre avec la phase liquide. On a donc une différence de concentration entre la phase GST qui a fondu puis recristallisé et celle qui n'a pas fondu.

Répartition du germanium après l'opération SET

Comme dans le cas des simulations dont l'état initial est issu d'une simulation sans mûrissement, on étudie la concentration moyenne du germanium sur des couronnes dont le centre est celui de l'électrode *heater*. Les états initiaux, aux temps de recuit près, sont les mêmes que pour les simulations sans mûrissement : les événements de germination ayant induit la cristallisation sont les mêmes entre les états finaux avec et sans mûrissement.

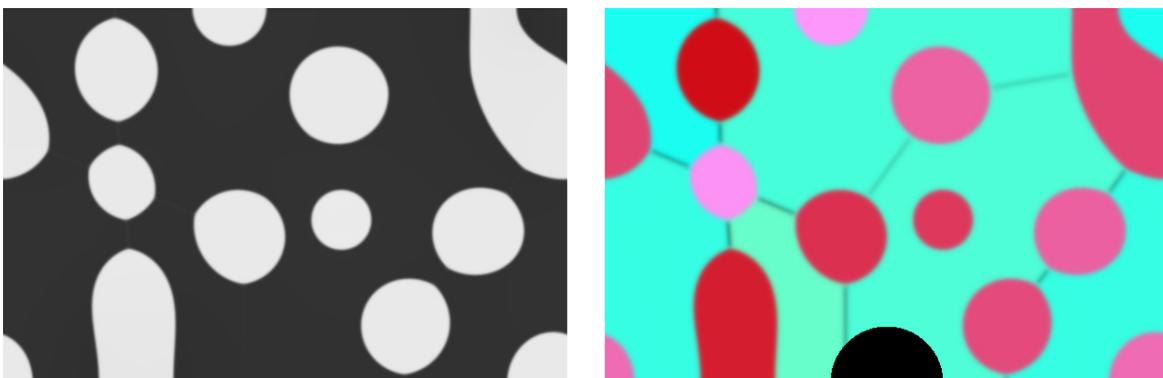


FIGURE 5.18 – État initial pour l'étude la recristallisation lors de l'opération SET, état issu de la cristallisation d'une couche amorphe pendant 5.7 ms à 450°C.

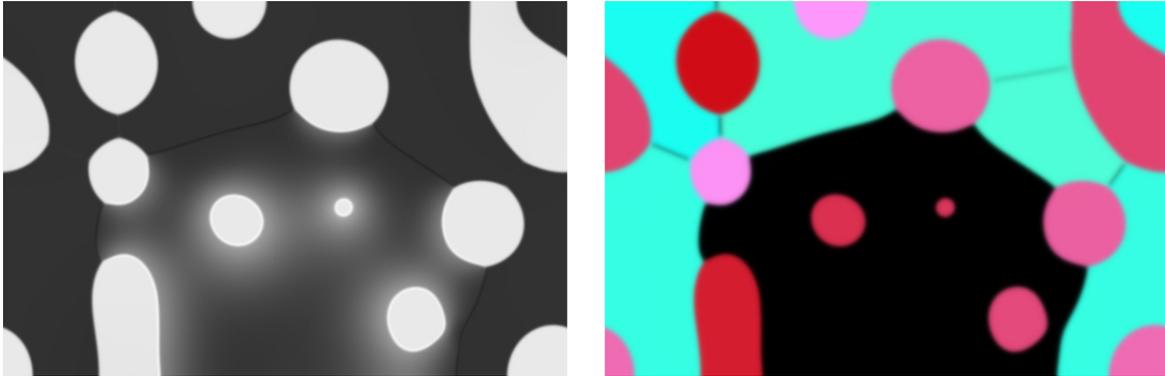


FIGURE 5.19 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.18 lors de l'opération SET, 55 ns après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

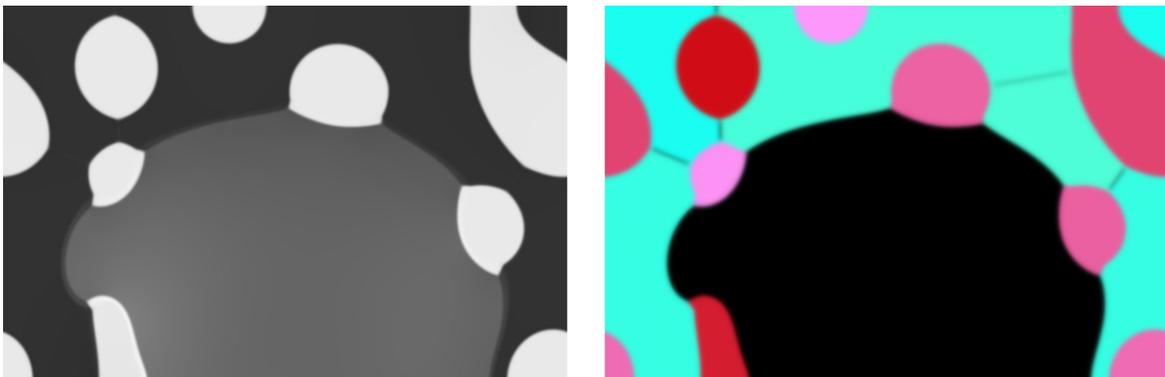


FIGURE 5.20 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.18 lors de l'opération SET, 256 ns après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

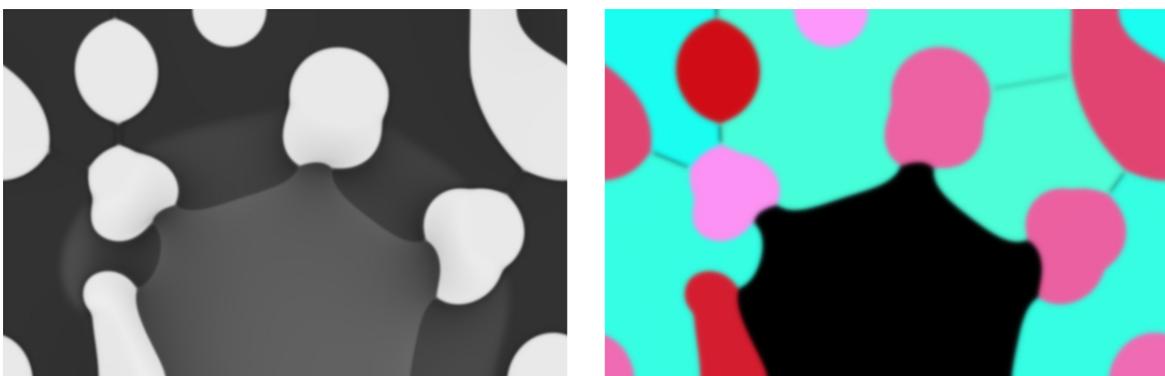


FIGURE 5.21 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.18 lors de l'opération SET, 1.3 μ s après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

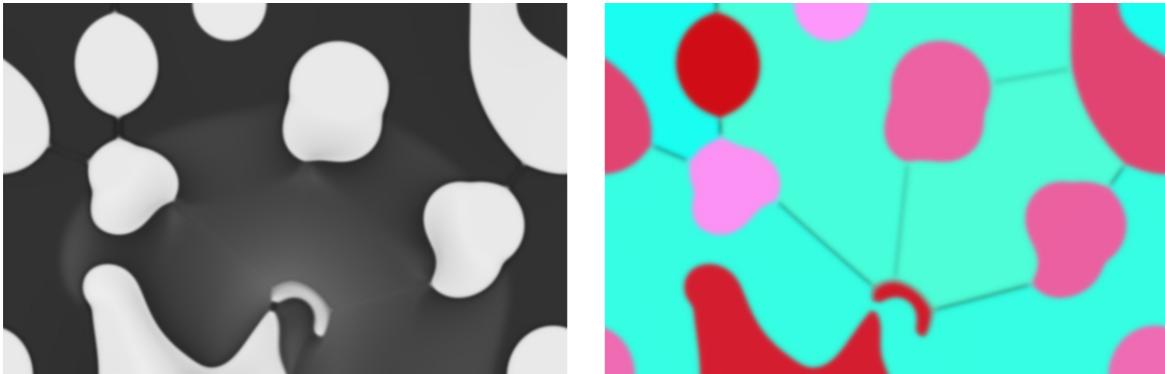


FIGURE 5.22 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.18 lors de l'opération SET, $2.7 \mu\text{s}$ après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

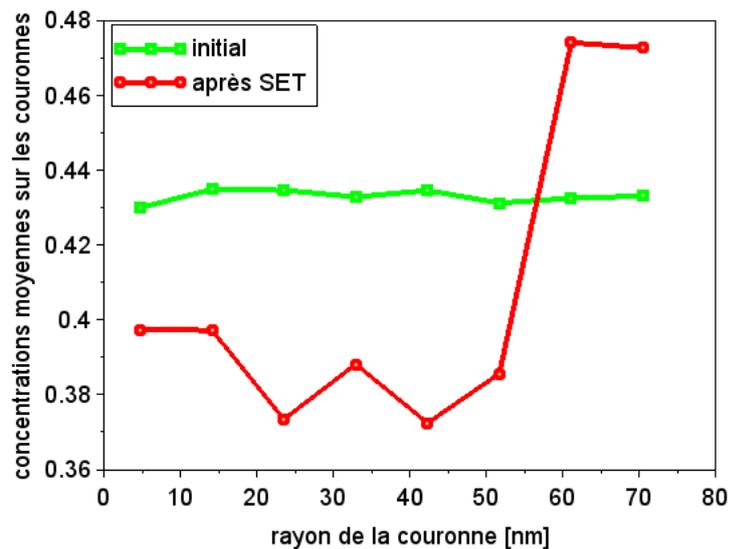


FIGURE 5.23 – Répartition du germanium selon des couronnes centrées au milieu du heater, dans le cas des simulations obtenus avec un état initial avec mûrissement, en vert, intégrale du champ c sur les couronnes pour l'état initial; en rouge, intégrale du champ c sur les couronnes après recristallisation. La différence de rayon entre les deux cercles définissant une couronne est de $9,375 \text{ nm}$.

Plusieurs zones distinctes peuvent être observées sur le graphe obtenue sur la figure 5.23. La première, celle représentant les 20 nm les plus proche de l'électrode *heater* est une zone faiblement appauvrie en germanium, la concentration moyenne dans cette zone est d'environ 0.4. La seconde zone, qui s'étend de 20 nm à 55 nm, est une zone où il y a un appauvrissement plus net en germanium : la concentration moyenne dans cette zone est d'environ 0.38. Enfin, la troisième région qui s'étend au delà de 55 nm correspond à une région enrichie en germanium, sa concentration moyenne est d'environ 0.47.

On constate que, comme à la sous-section 5.2.1, la zone qui a fondu présente, exceptée en sa périphérie, un appauvrissement significatif en germanium. On constate que l'appauvrissement dans le cas d'une structure initiale ayant davantage mûrie est moindre. Par ailleurs, la zone appauvrie est plus homogène dans le cas d'une structure initiale avec mûrissement.

5.3 Simulation de l'amorphisation lors de l'opération RESET

On procède pour l'étude des changements de phase se produisant lors de l'opération RESET comme pour l'étude associé à l'opération SET : on utilise les champs thermiques associés à l'impulsion de courant représenté sur le graphe en rouge de la figure 5.2. Il s'agit d'une impulsion dont l'intensité en fonction du temps est un plateau de 100 ns suivi d'une rampe de descente très abrupte. Les champs thermiques servant d'entrée à la simulation sont représentés sur la figure 5.4.

5.3.1 Simulation de l'opération RESET à partir d'un état initial avec une structure n'ayant pas mûri

L'état initial du système est un état obtenu par simulation de la cristallisation d'un film amorphe durant $1.9 \mu\text{s}$ à 450°C . Une zone amorphe au contact de l'électrode *heater* est ajoutée afin d'initialiser la fusion de la zone active.

Après une phase de fusion de la zone active durant les 100 ns où la cellule est traversée par un courant, une très brève phase de recristallisation est observée : 110 ns après le début de l'opération, cette recristallisation est terminée. À l'issue de cette phase, les champs de phase sont figés à des valeurs intermédiaires entre 0 et 1 à l'interface entre la partie cristallisée et la partie liquide. Ceci est dû aux très grandes forces motrices qui font sortir le modèle de son cadre usuel d'application et induisent un léger artefact numérique. Après cette modification des interfaces cristal-liquide, la cellule est inerte et son état à des temps plus avancés est la même que 110ns après le début de l'impulsion électrique d'écriture. Ceci est en cohérence avec le choix de la constante d'évolution des champs de phase $\tau(T)$ définie au chapitre 3 : lorsque la température diminue celle-ci tend vers l'infini, rendant l'évolution du champ de phase infiniment lente ; l'interface verre-cristal est ainsi modélisée comme une interface liquide-cristal avec une cinétique d'évolution infiniment lente.

On peut noter que le champ de concentration est inhomogène à l'issue de l'amorphisation de la zone active. En outre, en périphérie de celle-ci, un reliquat d'un grain de phase Ge est

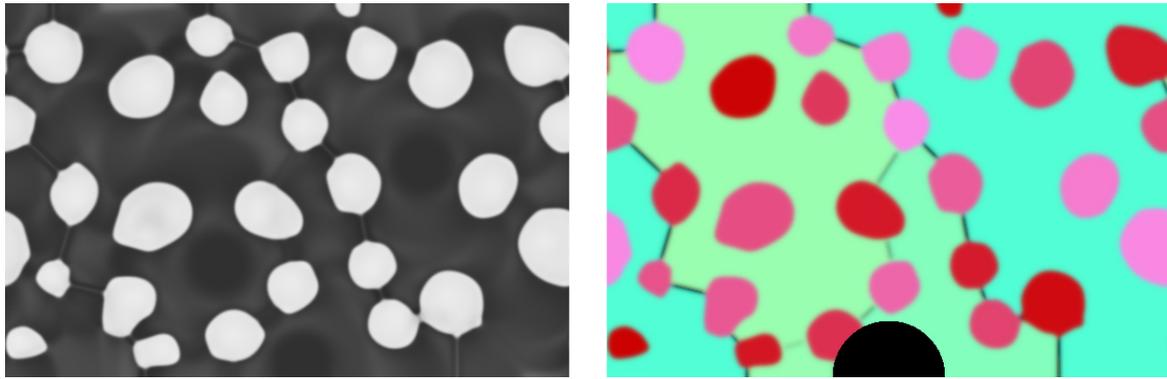


FIGURE 5.24 – État initial pour l'étude la recristallisation lors de l'opération RESET avec une structure n'ayant pas mûri; cet état issu de la cristallisation d'une couche amorphe pendant $1.9 \mu s$ à $450^\circ C$.

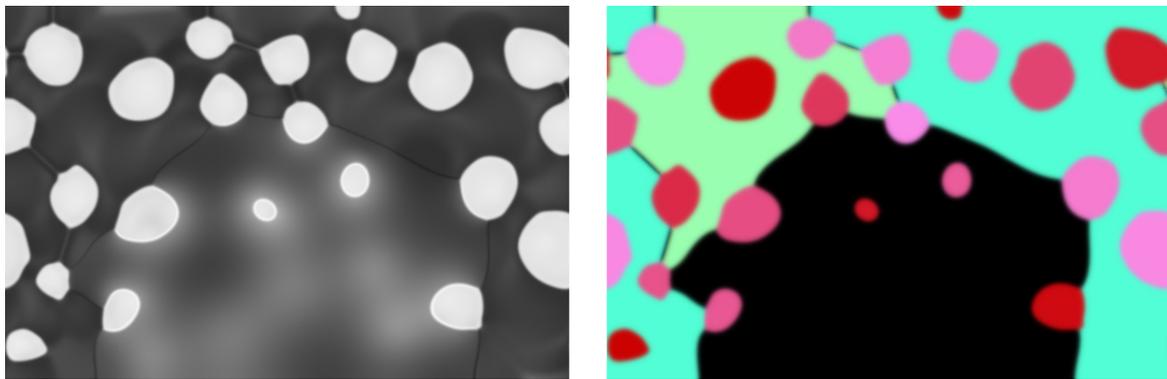


FIGURE 5.25 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.24 lors de l'opération RESET 31 ns après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

encore présent à 110ns qui est l'état final du système, tant que celui-ci n'a pas été chauffé de nouveau. L'état du système est représenté aux temps 0, 31 ns, 100 ns et 110 ns respectivement aux figures 5.24, 5.25, 5.26 et 5.27.

5.3.2 Simulation de l'opération RESET à partir d'un état initial avec une structure ayant mûri

On procède aussi, selon le même mode opératoire que dans la section précédente, à l'étude de l'amorphisation qui se produit durant l'opération RESET d'un système dont l'état initial est issu d'une simulation où le recuit a duré plus longtemps, 5.7 ms à $450^\circ C$. L'état initial du système avant l'application des champs thermiques est donné sur la figure 5.28. Les états du système, respectivement après 100 ns et 120 ns, peuvent être observés aux figures 5.29 et 5.30.

Les mêmes constatations que dans le cas sans mûrissement peuvent être faites : la phase amorphe est obtenue dans toute la zone active. Malgré la taille plus importante des grains

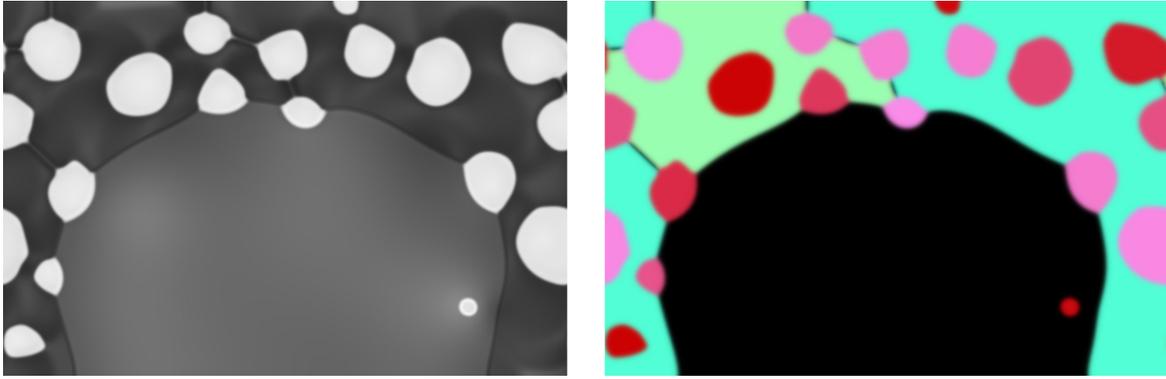


FIGURE 5.26 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.24 lors de l'opération RESET 100 ns après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

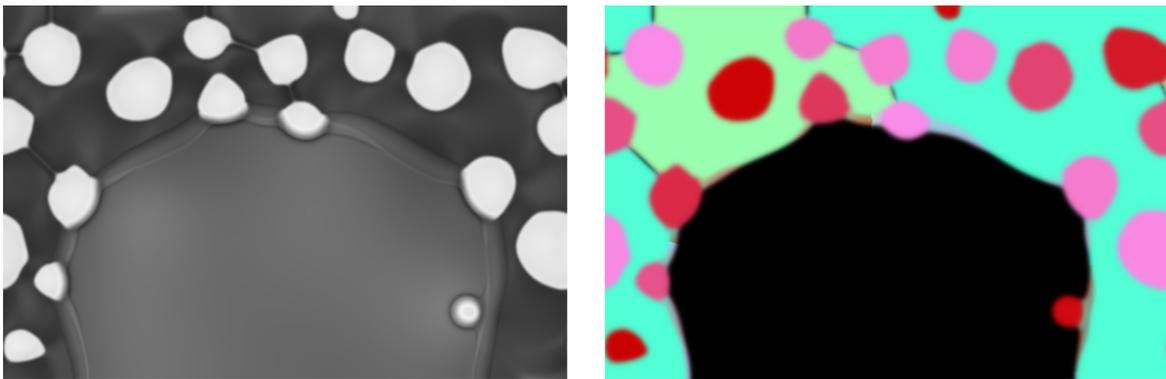


FIGURE 5.27 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.24 lors de l'opération RESET 110 ns après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

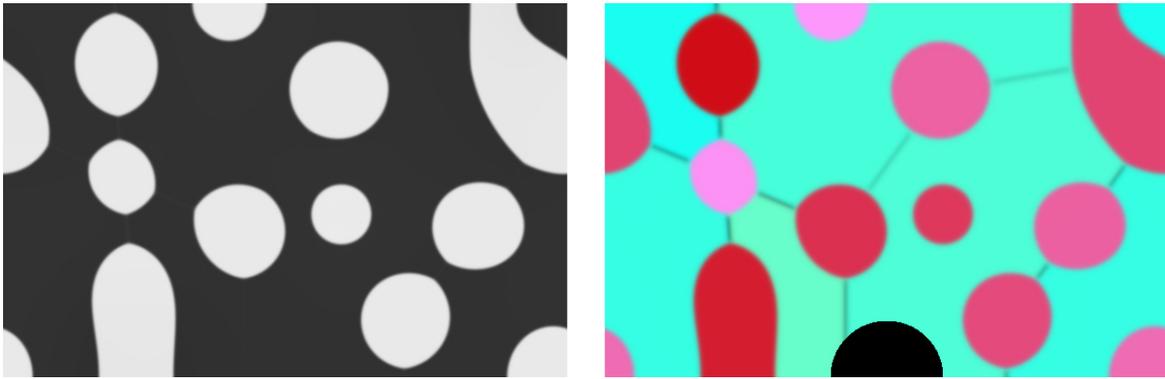


FIGURE 5.28 – État initial pour l'étude de la recristallisation lors de l'opération RESET avec une structure ayant mûri; cet état issu de la cristallisation d'une couche amorphe pendant 5.7 ms à 450°C.

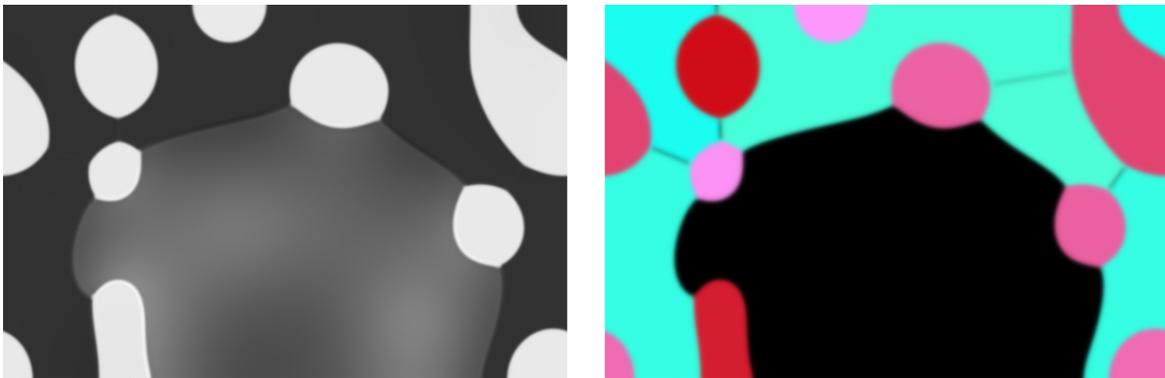


FIGURE 5.29 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.28 lors de l'opération SET 100 ns après le début de l'impulsion électrique d'écriture.

ceux-ci ont fondu. En revanche, le champ de composition à l'état final possède des hétérogénéités de concentration plus importantes; comme les grains de phase Ge ont mis plus de temps à fondre, la concentration dans la cellule n'a pas pu être pleinement homogénéisée par diffusion au cours de l'opération.

5.4 Comparaison aux expériences

La simulation des opérations des mémoires à changement de phase réalisée dans ce chapitre est en accord avec les observations expérimentales : dans ces observations, on constate que la zone active, celle qui change de phase lors des opérations d'écriture, est appauvrie en germanium. P. Zuliani et al. ont mis en évidence expérimentalement cette appauvrissement dans les mémoires à changement de phase utilisant un alliage GeSbTe enrichi en germanium [9]. En particulier, dans le travail de P. Zuliani et al., des images de microscopie électronique et des analyses chimiques par diffusion de rayon X, EDX, ont été réalisées. Ces images sont données sur la figure 5.31. Le modèle fournit une explication, par la thermodynamique et la

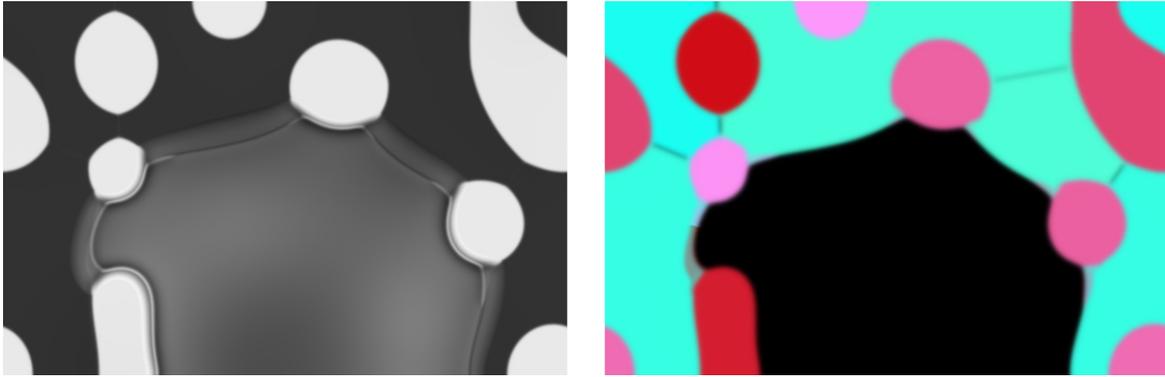


FIGURE 5.30 – État du système dont l'état initial est représenté sur la figure 5.28 lors de l'opération SET 120 ns après le début de l'impulsion électrique d'écriture. À partir de 120 ns, le système n'évolue plus.

cinétique de cristallisation, à cet appauvrissement. Une différence apparaît entre les images de la figure 5.31 et les résultats de simulations. Bien que l'on puisse noter la présence d'une zone centrale appauvrie en germanium et d'une zone enrichie en germanium autour, la structure en grain observée dans les simulations n'apparaît pas : dans les images obtenues par les expériences les zones appauvries et enrichies semblent de composition homogène, à l'inverse de ce que l'on constate dans les simulations. Une hypothèse à propos de cette différence est que les images expérimentales sont obtenues à partir de lames ayant une épaisseur finie ; la structure en grains, en trois dimensions, moyennée sur la profondeur de la lame peut impliquer un lissage des images de concentration.

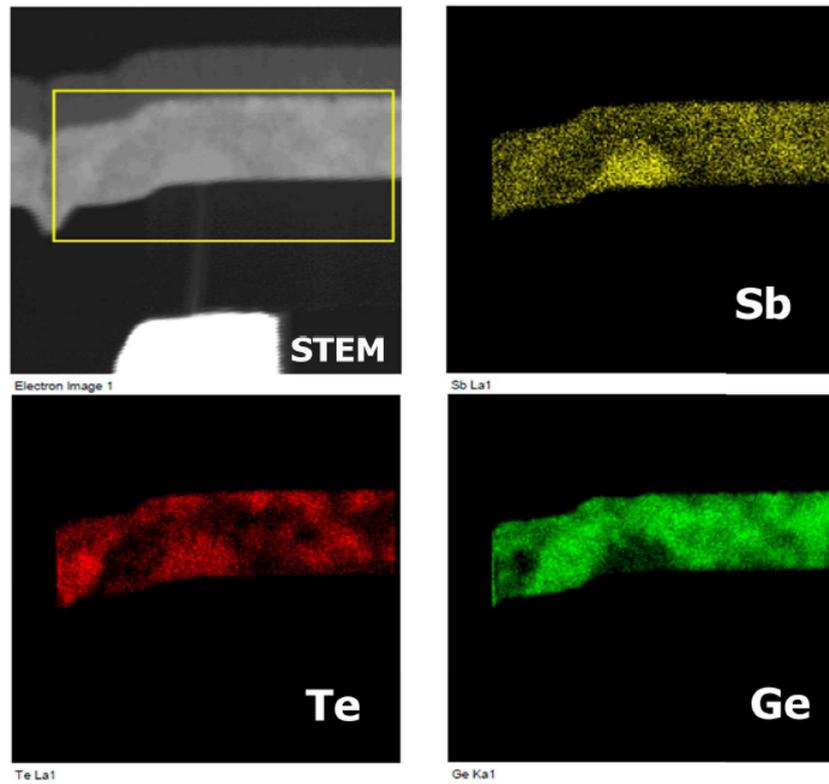


FIGURE 5.31 – Images de microscopie électronique et analyse chimique par EDX après écriture d'une cellule mémoire [9]. Dans ces images, on constate l'appauvrissement en germanium de la zone au contact de l'électrode *heater* et la formation d'une couronne enrichi en germanium au-delà de cette zone appauvrie.

Conclusion

L'objectif de cette thèse était de développer une modélisation des mécanismes de changement de phase prenant en compte la diffusion des espèces et l'apparition de plusieurs phases dans l'alliage germanium-antimoine-tellure enrichi en germanium. Ce travail apporte un développement méthodologique à partir de la méthode du champ de phase pour une telle étude. Le modèle de champ de phase développé a été implémenté à l'aide de la méthode des différences finies. A partir de cette implémentation, des simulations de cristallisation, à la fois pour une couche mince recuite à température constante et pour des dispositifs mémoires subissant des opérations d'écriture, ont pu être réalisées. Ce travail montre l'intérêt des modèles de champ de phase pour l'étude des phénomènes physiques intervenant dans les mémoires à changement de phase : qualitativement, les observations expérimentales sont reproduites par les simulations effectuées, en particulier en ce qui concerne l'appauvrissement en germanium de la zone active des cellules après les opérations d'écriture. Certains doutes subsistaient sur la nature des phénomènes physiques impliqués dans la ségrégation observée. Certaines hypothèses étaient avancées [56] à propos du rôle des courants électriques ou des gradients de température dans la migration des espèces, à l'instar de ce qui a été observé dans le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [62] [63] [64] [65]. Si rien ne permet de dire que ces phénomènes n'aient pas lieu, il apparaît tout de même qu'une modélisation basée sur la thermodynamique et la cinétique d'évolution de plusieurs phases permet d'expliquer - ou de reproduire au moins - les observations quant à la ségrégation du germanium à l'issue des opérations d'écriture dans les PCM. D'un point de vue plus fondamental, ce travail propose une modélisation originale de la structure polycristalline dans un modèle multi-champ de phase ; pour autant que nous le sachions, aucun modèle multi-champ de phase n'avait, jusqu'à présent, été couplé à un modèle à un ou plusieurs champs d'orientation.

Cependant, bien que le modèle développé prenne en compte la majorité des phénomènes physiques impliqués dans les changements de phase de l'alliage étudié, qu'ils se produisent de manière isotherme ou lors des opérations d'écriture, certains de ces phénomènes sont considérés sous des hypothèses fortes. La première de ces hypothèses est que l'on considère que le système se comporte comme un binaire composé de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et de germanium. Si une

description thermodynamique exacte de l'alliage existait, celui-ci serait nécessairement décrit comme un ternaire et le modèle devrait être adapté pour prendre un compte le caractère ternaire de l'alliage. Une autre hypothèse forte est que le volume molaire est considéré indépendant de la phase. Cette hypothèse implique entre autre que sont négligés les effets élastiques lors des transformations de phase.

Une limite est que le modèle est écrit en deux dimensions. Hors couplage avec les équations du champ d'orientation, les équations pourraient être directement résolues dans un espace en trois dimensions mais, pour la prise en compte de la structure polycristalline, il serait nécessaire d'ajouter deux champs d'orientation par phase cristalline, un angle en trois dimensions étant décrit par trois réels, et de modifier les termes de couplage entre les champs d'orientation et les champs de phase. Une telle description existe déjà pour des modèles ne faisant intervenir que deux phases au total [50] [66] mais devrait être généralisée au cas des modèles multi-champ de phase.

Par ailleurs, le lien entre le modèle de changement de phase et celui décrivant les phénomènes électro-thermiques est simplifié dans ce travail, l'évolution des champs thermiques étant découplée de l'état de cristallisation du système. Un couplage fort entre les deux modèles devrait, en toute rigueur, être considéré. Le développement d'un tel modèle nécessiterait un modèle de conduction dans l'alliage et ce modèle devrait être résolu numériquement. Cette résolution numérique peut s'avérer complexe au vu des nombreux phénomènes à considérer, d'autant que ceux-ci n'évoluent pas selon les mêmes échelles de temps. Par exemple, la diffusion de la chaleur est typiquement plus rapide que celle des espèces chimiques.

Dans le modèle proposé dans ce travail, le couplage entre les champs d'orientation et les champs de phase est effectué de manière à ce que les interfaces entre deux phases aient le même comportement que celles du modèle HMP [51]. Idéalement, la fonctionnelle de grand potentiel du modèle devrait intégrer le couplage entre les champs de phase et les champs d'orientation, puis les équations d'évolution de ces champs devraient être calculées variationnellement à partir de cette fonctionnelle.

Une caractéristique inhérente au modèle est que l'énergie libre de chaque phase est convexe. A fortiori, celle associée à la phase liquide l'est ; cela signifie qu'il n'y a pas de décomposition possible avec notre modèle à l'état liquide contrairement à ce qui est constaté, à basse température du moins, dans certaines expériences [57]. Une réflexion serait à mener quant à la faisabilité de la prise en compte de cette décomposition dans un modèle reposant sur la définition d'une fonctionnelle de grand potentiel.

Au-delà de ces limites intrinsèques au modèle, on peut noter un manque important de données expérimentales sur l'alliage étudié. Une étude comparative plus poussée entre les paramètres du modèle thermodynamique proposé pour l'alliage dans ce travail et des résultats expérimentaux indiquant la composition des cellules mémoires après les opérations d'écriture serait aussi envisageable et permettrait d'exploiter celui-ci de manière optimale. Par ailleurs, les modèles à l'échelle mésoscopique, dont les modèles de champ phase font partie, reposent sur l'utilisation de grandeurs macroscopiques caractérisant le système étudié : la calibration devrait être basée sur des résultats qui ne sont pas disponibles. En particulier, les coefficients cinétiques impliqués dans la calibration du modèle devraient être déterminés à partir des coefficients de diffusivité dans les diverses phases et de la réponse en vitesse d'une interface à laquelle une force motrice est appliquée. Les paramètres de la fonctionnelle

d'énergie de laquelle sont issues les équations du champ de phase devraient aussi intégrer les tensions de surfaces associées aux interfaces entre les différentes phases impliquées, ainsi que les épaisseurs de ces interfaces. La germination pourrait aussi être traitée plus précisément avec davantage de résultats expérimentaux. Notons également qu'une piste pour obtenir les grandeurs mentionnées dans ce paragraphe est la simulation *ab initio* dans laquelle aucune information extérieure n'est a priori requise. Des simulations de ce type ont déjà été effectuées pour des matériaux chalcogénures, comme par exemple le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeTe ou le Sb_2Te_3 , [67] [68] [69] [70], mais pas pour l'alliage étudié dans ce travail.

Enfin, divers dopages de l'alliage ont été testés, l'alliage GeSbTe peut notamment être dopé avec de l'azote pour obtenir une meilleure fiabilité des mémoires [71]. Le dopage avec de l'azote implique des différences de microstructures par rapport à l'alliage sans azote, notamment en ce qui concerne la taille des grains obtenus à l'issue de recuits isothermes [72]. Cependant, d'après les analyses effectuées sur des dispositifs utilisant l'alliage avec azote, la constatation d'une zone active appauvrie a été faite. On peut en déduire que l'utilisation du modèle reste pertinente pour expliquer, qualitativement du moins, ce type de résultats expérimentaux.

Bibliographie

- [1] C. Pigot. « Caractérisation électrique et modélisation compacte de mémoire à changement de phase ». Thèse de doct. AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ, 2019.
- [2] G. Navarro et al. « Phase-Change Memory : Performance, Roles and Challenges ». en. *2018 IEEE International Memory Workshop (IMW)*. Kyoto : IEEE, 2018, pp. 1-4.
- [3] H.-S. P. Wong et al. « Phase Change Memory ». en. *Proceedings of the IEEE* 98.12 (2010), pp. 2201-2227.
- [4] V. Sousa. « Les matériaux chalcogénures et leur application aux mémoires à changement de phase ». Habilitation à diriger des recherches. Université Grenoble Alpes, 2016.
- [5] J.F. Dewald, W.R. Northover, A.D. Pearson. « Multiple resistance semiconductor elements ». Brev. 1961.
- [6] R.G. Neale, D.L. Nelson, Gordon E. Moore. « First amorphous semiconductor memory. » *Electronics* (1970).
- [7] N. Yamada et al. « High Speed Overwritable Phase Change Optical Disk Material ». *Japanese Journal of Applied Physics* 26.S4 (1987), p. 61.
- [8] F. Arnaud et al. « Truly Innovative 28nm FDSOI Technology for Automotive Micro-Controller Applications embedding 16MB Phase Change Memory ». *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*. 2018, pp. 18.4.1-18.4.4.
- [9] P. Zuliani et al. « Overcoming Temperature Limitations in Phase Change Memories With Optimized GeSbTe ». en. *IEEE Transactions on Electron Devices* 60.12 (2013), pp. 4020-4026.
- [10] G. Navarro. « Reliability Analysis of Embedded Phase-Change Memories Based on Innovative Materials ». Thèse de doct. Université de Grenoble, 2013.
- [11] G. Navarro et al. « Trade-off Between SET and Data Retention Performances Thanks to Innovative Materials for Phase-Change Memory ». *2013 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*.

- [12] D. Lencer et al. « A map for phase-change materials ». en. *Nature Materials* 7.12 (2008), pp. 972-977.
- [13] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira et M. Takao. « Rapid phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory ». en. *Journal of Applied Physics* 69.5 (1991), pp. 2849-2856.
- [14] J. Orava, A. L. Greer, B. Gholipour, D. W. Hewak et C. E. Smith. « Characterization of supercooled liquid Ge₂Sb₂Te₅ and its crystallization by ultrafast-heating calorimetry ». en. *Nature Materials* 11.4 (2012), pp. 279-283.
- [15] A. V. Kolobov et al. « LOCAL STRUCTURE OF Ge-Sb-Te AND ITS MODIFICATION UPON THE PHASE TRANSITION ». en. (2005), p. 4.
- [16] G. C. Sosso, J. Behler et M. Bernasconi. « Breakdown of Stokes-Einstein relation in the supercooled liquid state of phase change materials ». en. *physica status solidi (b)* 249.10 (2012), pp. 1880-1885.
- [17] D. Adler, M. S. Shur, M. Silver et S. R. Ovshinsky. « Threshold switching in chalcogenide glass thin films ». en. *J. Appl. Phys.* 51 (1980), p. 22.
- [18] A. Pirovano, A. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer et R. Bez. « Electronic switching in phase-change memories ». *IEEE Transactions on Electron Devices* 51.3 (2004), pp. 452-459.
- [19] S. R. Ovshinsky. « Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures ». en. *Physical Review Letters* 21.20 (1968), pp. 1450-1453.
- [20] M. Wuttig et N. Yamada. « Phase-change materials for rewriteable data storage ». en. *Nature Materials* 6.11 (2007), pp. 824-832.
- [21] M. Terao, T. Morikawa et T. Ohta. « Electrical Phase-Change Memory : Fundamentals and State of the Art ». en. *Japanese Journal of Applied Physics* 48.8 (2009), p. 080001.
- [22] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz et M. Wuttig. « Structural transformations of Ge₂Sb₂Te₅ films studied by electrical resistance measurements ». en. *Journal of Applied Physics* 87.9 (2000), pp. 4130-4134.
- [23] E. Palumbo, P. Zuliani, M. Borghi et R. Annunziata. « Forming operation in Ge-rich Ge_xSb_yTe_z phase change memories ». en. *Solid-State Electronics* 133 (2017), pp. 38-44.
- [24] V. Sousa et al. « Operation fundamentals in 12Mb Phase Change Memory based on innovative Ge-rich GST materials featuring high reliability performance ». *2015 Symposium on VLSI Technology (VLSI Technology)*. 2015, T98-T99.
- [25] P. Zuliani, E. Palumbo, M. Borghi, G. Dalla Libera et R. Annunziata. « Engineering of chalcogenide materials for embedded applications of Phase Change Memory ». en. *Solid-State Electronics* 111 (2015), pp. 27-31.
- [26] S. Bordas, M. T. Clavaguer-Mora, B. Legendre et C. Hancheng. « Phase diagram of the ternary system Ge-Sb-Te : II. The subternary Ge-GeTe-Sb₂Te₃-Sb ». *Thermochimica Acta* 107 (1986), pp. 239 -265.

- [27] M. Coué. *PhD thesis, Electrical characterization & TEM study of the physical mechanism simplified in reliability issues of Ge-rich GST phase-change memories*. 2016.
- [28] M. Plapp. « Phase-Field Modelling of Solidification Microstructures ». en. 96 (2016), p. 20.
- [29] S. Senkader et C. D. Wright. « Models for phase-change of Ge₂Sb₂Te₅ in optical and electrical memory devices ». en. *Journal of Applied Physics* 95.2 (2004), pp. 504-511.
- [30] N. Provatas et K. Elder. « Phase-Field Methods in Material Science and Engineering ». en. (), p. 264.
- [31] W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann et A. Karma. « Phase-Field Simulation of Solidification ». *Annual Review of Materials Research* 32.1 (2002), pp. 163-194.
- [32] I. Steinbach. « Phase-field models in materials science ». en. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 17.7 (2009), p. 073001.
- [33] Landau L.D. & Lifschitz E.M. « Statistical Physics ». ().
- [34] Makio Uwaha. « Handbook_chapter8.pdf ». *Handbook of Crystal Growth (Second Edition), chapitre 8*. 2015.
- [35] P. C. Hohenberg et B. I. Halperin. « Theory of dynamic critical phenomena ». en. *Reviews of Modern Physics* 49.3 (1977), pp. 435-479.
- [36] S. M. Allen et J. W. Cahn. « A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening ». en. *Acta Metallurgica* 27.6 (1979), pp. 1085-1095.
- [37] M. Plapp. « Remarks on some open problems in phase-field modelling of solidification ». *Philosophical Magazine* 91.1 (2011), pp. 25-44.
- [38] T. Lo, S. Dobler, M. Plapp, A. Karma et W. Kurz. « Two-phase microstructure selection in peritectic solidification : from island banding to coupled growth ». en. *Acta Materialia* 51.3 (2003), pp. 599-611.
- [39] F. Tabatabaei, G. Boussinot, R. Spatschek, E. A. Brener et M. Apel. « Phase field modeling of rapid crystallization in the phase-change material AIST ». en. *Journal of Applied Physics* 122.4 (2017), p. 045108.
- [40] O. Cueto, V. Sousa, G. Navarro et S. Blonkowski. « Coupling the Phase-Field Method with an electrothermal solver to simulate phase change mechanisms in PCRAM cells ». en. *2015 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD)*. Washington DC, USA : IEEE, 2015, pp. 301-304.
- [41] Y. Kwon, D.-H. Kang, K.-H. Lee, Y.-K. Park et C.-H. Chung. « Analysis of Intrinsic Variation of Data Retention in Phase-Change Memory Using Phase-Field Method ». en. *IEEE Electron Device Letters* 34.3 (2013), pp. 411-413.
- [42] S. G. Kim, W. T. Kim et T. Suzuki. « Phase-field model for binary alloys ». en. *Physical Review E* (1999), p. 12.
- [43] M. Plapp. « Unified derivation of phase-field models for alloy solidification from a grand-potential functional ». en. *Physical Review E* 84.3 (2011), p. 031601.

- [44] A. Karma. « Phase-field model of eutectic growth ». en. *Physical Review E* 49.3 (1994), pp. 2245-2250.
- [45] A. A. Wheeler, G.B McFadden, W. J. Boettinger. « Phase-field model for solidification of a eutectic alloy ». en. *Proceedings of the Royal Society A* (1996), p. 31.
- [46] I. Steinbach et al. « A phase field concept for multiphase systems ». en. *Physica D : Nonlinear Phenomena* 94.3 (1996), pp. 135-147.
- [47] R. Folch et M. Plapp. « Quantitative phase-field modeling of two-phase growth ». en. *Physical Review E* 72.1 (2005), p. 011602.
- [48] R. Kobayashi, J. A. Warren et W. Craig Carter. « A continuum model of grain boundaries ». en. *Physica D : Nonlinear Phenomena* 140.1-2 (2000), pp. 141-150.
- [49] L. Gránásy, T. Pusztai et J. A. Warren. « Modelling polycrystalline solidification using phase field theory ». en. *Journal of Physics : Condensed Matter* 16.41 (2004), R1205-R1235.
- [50] J. A. Warren, R. Kobayashi, A. E. Lobkovsky et W. Craig Carter. « Extending phase field models of solidification to polycrystalline materials ». en. *Acta Materialia* 51.20 (2003), pp. 6035-6058.
- [51] H. Henry, J. Mellenthin et M. Plapp. « Orientation-field model for polycrystalline solidification with a singular coupling between order and orientation ». en. *Physical Review B* 86.5 (2012), p. 054117.
- [52] J.A. Dantzig, M. Rappaz. *Solidification*. 2009.
- [53] B. Korbuly et al. « Grain coarsening in two-dimensional phase-field models with an orientation field ». en. *Physical Review E* 95.5 (2017), p. 053303.
- [54] C. Reina, L. Sandoval et J. Marian. « Mesoscale computational study of the nanocrystallization of amorphous Ge via a self-consistent atomistic phase-field model ». en. *Acta Materialia* 77 (2014), pp. 335-351.
- [55] B. Echebarria, R. Folch, A. Karma et M. Plapp. « Quantitative phase-field model of alloy solidification ». en. *Physical Review E* 70.6 (2004), p. 061604.
- [56] G. Novielli, A. Ghetti, E. Varesi, A. Mauri et R. Sacco. « Atomic migration in phase change materials ». en. *2013 IEEE International Electron Devices Meeting*. Washington, DC, USA : IEEE, 2013, pp. 22.3.1-22.3.4.
- [57] M. Agati, F. Renaud, D. Benoit et A. Claverie. « In-situ transmission electron microscopy studies of the crystallization of N-doped Ge-rich GeSbTe materials ». en. *MRS Communications* 8.03 (2018), pp. 1145-1152.
- [58] M. Agati, M. Vallet, S. Joulié, D. Benoit et A. Claverie. « Chemical phase segregation during the crystallization of Ge-rich GeSbTe alloys ». en. *Journal of Materials Chemistry C* 7.28 (2019), pp. 8720-8729.
- [59] M. Agati, C. Gay, D. Benoit et A. Claverie. « Effects of surface oxidation on the crystallization characteristics of Ge-rich Ge-Sb-Te alloys thin films ». en. *Applied Surface Science* 518 (2020), p. 146227.

- [60] T. Pusztai et al. « Phase-field approach to polycrystalline solidification including heterogeneous and homogeneous nucleation ». en. *Journal of Physics : Condensed Matter* 20.40 (2008), p. 404205.
- [61] A. Redaelli, A. Pirovano, A. Benvenuti et A. L. Lacaita. « Threshold switching and phase transition numerical models for phase change memory simulations ». en. *Journal of Applied Physics* 103.11 (2008), p. 111101.
- [62] J.-B. Park et al. « Phase-Change Behavior of Stoichiometric Ge₂Sb₂Te₅ in Phase-Change Random Access Memory ». en. *Journal of The Electrochemical Society* (2007), p. 3.
- [63] S.-W. Nam et al. « Electric-Field-Induced Mass Movement of Ge₂Sb₂Te₅ in Bottleneck Geometry Line Structures ». en. (2009), p. 5.
- [64] Y.-C. Joo, T.-Y. Yang, J.-Y. Cho et Y.-J. Park. « Electromigration in Molten-phase Ge₂Sb₂Te₅ and Effects of Doping on Atomic Migration Rate ». en. *Journal of the Korean Ceramic Society* 49.1 (2012), pp. 43-47.
- [65] A. Padilla et al. « Voltage polarity effects in Ge₂Sb₂Te₅ based phase change memory devices ». en. *Journal of Applied Physics* 110.5 (2011), p. 054501.
- [66] T Pusztai, G Bortel et L Gránásy. « Phase field theory of polycrystalline solidification in three dimensions ». en. *Europhysics Letters (EPL)* 71.1 (2005), pp. 131-137.
- [67] D. Campi, L. Paulatto, G. Fugallo, F. Mauri et M. Bernasconi. « First-principles calculation of lattice thermal conductivity in crystalline phase change materials : GeTe, Sb₂Te₃, and Ge₂Sb₂Te₅ ». en. *Physical Review B* 95.2 (2017), p. 024311.
- [68] M. Schumacher et al. « Structural, electronic and kinetic properties of the phase-change material Ge₂Sb₂Te₅ in the liquid state ». en. *Scientific Reports* 6.1 (2016), p. 27434.
- [69] G. C. Sosso, G. Miceli, S. Caravati, J. Behler et M. Bernasconi. « Neural network interatomic potential for the phase change material GeTe ». en. *Physical Review B* 85.17 (2012), p. 174103.
- [70] W. Zhang et al. « How fragility makes phase-change data storage robust : insights from ab initio simulations ». en. *Scientific Reports* 4.1 (2015), p. 6529.
- [71] H. Y. Cheng et al. « A thermally robust phase change memory by engineering the Ge/N concentration in (Ge, N)_xSb_yTe_z phase change material ». en. *2012 International Electron Devices Meeting*. San Francisco, CA, USA : IEEE, 2012, pp. 31.1.1-31.1.4.
- [72] G. Navarro et al. « N-Doping Impact in Optimized Ge-Rich Materials Based Phase-Change Memory ». en. *2016 IEEE 8th International Memory Workshop (IMW)*. Paris, France : IEEE, 2016, pp. 1-4.

Titre : Simulation des mécanismes de changement de phase dans des mémoires PCM avec la méthode multi-champ de phase

Mots clés : Mémoire à changement de phase ; Simulation numérique ; Modèle de champ de phase

Résumé : Les mémoires à changement de phase sont basées sur la variation de résistance d'un petit volume de matériau à changement de phase, l'information binaire étant codée à travers la phase amorphe ou cristalline du matériau. Le changement de phase permettant leur programmation est induit par effet Joule sous l'application d'un courant électrique. L'alliage Ge₂Sb₂Te₅ est largement utilisé pour les mémoires à changement de phase, car il cristallise rapidement et sans changement de composition. Cependant, pour obtenir la fiabilité requise pour certaines applications à haute température, notamment dans le secteur automobile, un alliage Ge-Sb-Te enrichi en Ge est utilisé par la société STMicroelectronics. La cristallisation de cet alliage s'accompagne d'une ségrégation des espèces et de la formation d'une nouvelle phase cristalline. La répartition spatiale des phases et espèces est décisive pour le bon fonctionnement du point mémoire ; il est ainsi très important de pouvoir la prédire.

Les modèles de champ de phase permettent, notamment aux échelles de temps et d'espace impliquées dans l'étude des mémoires à changement de phase, le suivi d'interface entre plusieurs domaines occupés par des phases différentes. Dans ce travail de thèse, un modèle multi-champ de phase permettant de simuler l'évolution de la répartition des phases et des espèces dans ce nouvel alliage a été développé. Les paramètres du modèle ont été déterminés à partir des données disponibles sur l'alliage. Deux types de simulations ont été réalisées : d'une part, celle de la cristallisation, lors d'un recuit, d'une couche mince de matériau initialement déposé amorphe ; d'autre part, celle portant sur les changements de phase qui se produisent lors de l'application de champs de température typiques des opérations d'écriture des mémoires. La comparaison entre les résultats de simulations et expériences révèle que les caractéristiques principales des microstructures observées dans les expériences sont bien mises en évidence par le modèle.

Title : Modelling of phase change mechanisms in PCM memories using the multi-phase-field method

Keywords : Phase change memory ; Numerical simulation ; Phase field model

Abstract : Phase change memories (PCM) exploit the variation of resistance of a small volume of phase change material: the binary information is coded through the amorphous or crystalline phase of the material. The phase change is induced by an electrical current, which heats the material by the Joule effect. Because of its fast and congruent crystallization, the Ge₂Sb₂Te₅ alloy is widely used for PCM. Nevertheless, to get a better reliability at high temperatures, which is required e.g. for automotive applications, STMicroelectronics uses a Ge-rich GeSbTe alloy. In this alloy, chemical segregation and appearance of a new crystalline phase occur during crystallization. The distribution of phases and alloy components are critical for the proper functioning of the memory cell;

thus, predictive simulations would be extremely useful. Phase field models are used for tracking interfaces between areas occupied by different phases. In this work, a multi-phase field model allowing simulating the distribution of phases and species in Ge-rich GeSbTe has been developed. The parameters of the model have been determined using available data on this alloy. Two types of simulations have been carried out, firstly to describe crystallization during annealing of initially amorphous deposited thin layer; secondly to follow the evolution of phase distribution during memory operation using temperature fields that are typical for those operations. Comparisons between simulations and experiments show that they both exhibit the same features.