Etude de matériaux chalcogénures amorphes et de leurs propriétés de commutation électrique pour la conception de dispositifs sélecteurs dédiés aux mémoires résistives

Anthonin Verdy

▶ **To cite this version:**

Anthonin Verdy. Etude de matériaux chalcogénures amorphes et de leurs propriétés de commutation électrique pour la conception de dispositifs sélecteurs dédiés aux mémoires résistives. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALT096 . tel-03882065

HAL Id: tel-03882065
https://theses.hal.science/tel-03882065

Submitted on 2 Dec 2022

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano-Electronique et Nano-Technologie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Anthonin VERDY

Thèse dirigée par **Véronique SOUSA, CEA/LETI**

préparée au sein du **Laboratoire des composants mémoires du CEA/LETI**
dans **l'École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

Etude de matériaux chalcogénures amorphes et de leurs propriétés de commutation électrique pour la conception de dispositifs sélecteurs dédiés aux mémoires résistives

Thèse soutenue publiquement le **05 Juin 2020**,
devant le jury composé de :

M. Christophe VALLEE
Professeur, Université de Grenoble Alpes, Président
Mme. Andrea PIARRISTEGUY
Maître de conférences, Université de Montpellier, Rapporteur
M. Marc BOCQUET
Maître de conférences, Université d'Aix-Marseille, Rapporteur
M. Abdelkader SOUIFI
Professeur, INSA de Lyon
M. Damien DELERUYELLE
Professeur, INSA de Lyon
Mme. Véronique SOUSA
Ingénieure de recherche, CEA/LETI, Directrice de thèse
M. Gabriele NAVARRO
Ingénieur de recherche, CEA/LETI, Invité, Encadrant de thèse
M. Pierre NOE
Ingénieur de recherche, CEA/LETI, Invité
M. Philippe BOIVIN
Responsable R&D, STMicroelectronics, Invité

Remerciements

Ici commence certainement la plus importante des parties d'une thèse, personnelle, celle qui fait qu'un individu est une histoire et qu'il est avant tout une partie prenante d'un ensemble, et qu'un travail de doctorat est rarement réalisé seul. Sans une intéraction avec la société qui l'entoure, un individu n'est rien, et comme le dirait Alain Alivon : "Je crois beaucoup aux valeurs du groupe et à la respiration collective. Je sais que l'on est meilleur à plusieurs." En avant propos, je souhaite exposer toutes mes excuses aux personnes que j'aurais oublié de remercier et qui auraient leur place ici. Malgré mes plusieurs années de recherches dans la mémoire, ma propre mémoire est bien trop souvent défaillante !

Cette thèse sest déroulée au sein du Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, sous l'encadrement quotidien de Gabriele Navarro. Mes premiers remerciements lui sont dédiés. Je tiens également à remercier chaleureusement Pierre Noé pour sa présence tout au long de cette thèse, son apport scientifique ainsi que sa bienveillance.
De cette lignée, je remercie également Philippe Kowalczyck pour son initiation à la caractérisation des matériaux chalcogénures, à Jean Baptiste Dory pour notre coopération sur ces matériaux communs à nos thèses différentes (et dont je ne pourrais égaliser l'après soutenance !), à Rebecca Chahine pour son aide aux manip à l'ESRF ;).

Je souhaite également remercier les membres de mon Jury d'avoir accepté d'en faire partie, et notamment Andréa Piarristeguy et Marc Bocquet d'avoir accepté d'en être rapporteurs.

Je remercie grandement Elsa pour la correction approfondie du Français de mon manuscrit de thèse ! Ainsi que Véronique pour sa relecture et ses commentaires.

Cette thèse ne serait rien sans l'apport technique de nombreuses personnes avec qui j'ai eu un grand plaisir de travailler.
Un merci à Jean Baptiste Jager pour son aide à ESRF et à la préparation des échantillons dédiés, ainsi qu'à son acolyte Eric Delamadeleine sans qui l'*in situ* à l'ESRF aurait été difficilement envisageable.
Un grand merci à Niccolo Castellani pour le support des tests électriques. Un merci à Francesco d'Acapito pour sa rigueur et sa pédagogie sur une grosse manip d'optique sous vide : le synchrotron !
Un merci à Jean Yves Raty, pour les échanges sur la structure des matériaux chalcogénures et les simulations *ab initio*.
Un merci à Mathieu Bernard pour l'élaboration des films minces.
Un merci à Denis Rouchon pour les manip Raman, les discussions et les salons de vin !

Un merci à Christophe Licitra pour la réalisation des mesures ellipsométriques.

Historiquement, je me dois de remercier Frédérique de Fornel, Benoit Cluzel et l'ensemble de l'équipe d'optique de champ proche du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne pour m'avoir accepté dès mon premier stage de BTS et m'avoir enseigné les bonnes pratiques de la recherche ;)
D'ailleurs, je remercie tous les anciens (l'élite comme dirait certains ...) du BTS de Morez : Etienne, Quentin, Jean Loup, Loïc, Thibaut, Mélanie, Chloé et tous les autres
Des remerciements pour les enseignants du Lycée Victor Bérard, de l'IUT de Villetaneuse et de l'Université de Bourgogne.

Un ensemble de remerciements aux collègues du laboratoire des composants mémoires : Aux compagnons de voyages : Denys, Luc, Gilbert, Nicolas, Giuseppe, Diego, Anna-Lisa, Terry.
Une réussite à ceux qui vont continue de travailler sur les OTS : Camille, Joel, Yohann
Et à tous les autres, Kostas, Julia, Thilo, Maria, Marios, Mouhamad, Mourad, Guillaume, Eric, Alain, Jean François, Gabriel ...

Un clin d'oeil aux Sauveteurs Secouristes Grenoblois !
A l'équipe du Paie Ta Bière pour décompresser.
Une pensée aux copains des Doctoriales.

A ma famille.

Et la meilleure pour la fin : Ja ;)

Introduction générale

Dans le domaine des mémoires pour la microélectronique, il apparait que les performances des technologies traditionnelles se font de plus en plus dépasser par les performances de l'unité de calcul : le processeur attend l'information. Le développement de nouvelles technologies mémoires devient donc nécessaire pour supporter l'évolution de la microélectronique. Les mémoires résistives représentent des candidates pertinentes pour développer de nouveaux systèmes permettant de booster les performances d'un ordinateur. De plus, elles bénéficient d'une longue recherche les rendant suffisamment matures pour être industrialisées. Cependant, elles demandent un dispositif de sélection, également appelé dispositif d'accès ou sélecteur, qui est traditionnellement réaliser par un transistor ou une diode. Afin de supporter le courant de programmation élevé des mémoires résistif, le dispositif sélecteur a des dimensions très larges, supérieures à celle de la mémoire. Ainsi, bien que la mémoire résistive puisse être miniaturisée à des dimensions de l'ordre de la dizaine de nanomètres, sa densité se retrouve limitée par les grandes dimensions du dispositif d'accès, et par l'incapacité à intégrer le dispositif d'accès en trois dimensions. Il convient alors de développer une technologie de substitution aux technologies traditionnelles de dispositifs d'accès.

L'objectif de cette thèse est d'étudier la commutation ovonique (appelée Ovonic Threshold Switching, OTS) dans les matériaux chalcogénures amorphes. Démontrée à la fin des années 1960, elle repose sur la commutation électrique volatile du matériau entre un état de haute résistance et un état de basse lorsque la tension appliquée atteint la tension de seuil. Lorsque le courant injecté dans l'état de basse résistance devient inférieur au courant de maintien, alors le matériau retrouve son état de haute résistance. Cette propriété de certains matériaux chalcogénures amorphes peut alors être utilisée pour remplacer efficacement les dispositifs d'accès basés sur une technologie silicium. Elle permet de concevoir des dispositifs d'accès ayant les mêmes dimensions que la mémoire tout en autorisant l'empilement en trois dimensions d'ensemble « sélecteur + mémoire », décuplant la densité de mémoire intégrée. Au cours de cette thèse, les propriétés physico-chimiques et électriques ont pu être étudiées dans un certain nombre de matériaux des systèmes $Ge_{30}Se_{70}$-Ge, $Ge_{30}Se_{70}$-Sb(-N/C), $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3(-N) et As_2Te_3-Al-N. L'étude des matériaux s'appuie sur des analyses structurales par spectroscopie infrarouge, raman et d'absorption de rayons X (EXAFS) ainsi que par diffraction de rayons X. Les propriétés électroniques sont étudiées par ellipsométrie spectroscopique et par des mesures de résistivité en fonction de la température. Les propriétés électriques sont représentées par les tensions de commutation, les courants de fuite et de commutation, l'endurance et le drift.

Cette thèse a été l'occasion d'étudier un large panel de matériaux, permettant une meilleure compréhension des matériaux chalcogénures amorphes pour la conception de dispositifs sélecteurs utilisant la commutation ovonique. La mesure systématique d'un certain nombre de paramètres comme la tension d'initialisation et de seuil, le courant de fuite et de avant et après l'initialisation, le paramètre de drift ou encore l'endurance des dispositifs, a permis de réaliser un comparatif pertinent mettant en avant les avantages et les inconvénients de chaque composition. En parallèle de l'étude des propriétés électriques des dispositifs, une analyse approfondie des propriétés des matériaux, comme la micro-structure, le gap optique, ou la stabilité de la phase amorphe en fonction de la température, a permis de mieux comprendre l'impact de chaque élément et de dicter des règles de conception de matériaux OTS. Nous avons montré la corrélation directe entre le gap optique, la tension de commutation et le courant de fuite montre une première limite au développement de matériaux OTS : la modification de la composition ne permet pas de diminuer la tension de seuil sans augmenter le courant de fuite. Enfin, la stabilité thermique des matériaux OTS ne réside pas uniquement dans la cristallisation de sa phase amorphe, mais également dans sa fusion. Les éléments utilisés peuvent induire une fusion, au moins partielle, du matériau à des températures inférieures à celles rencontrées lors de l'intégration des dispositifs. Ainsi, ce travail de thèse permet de proposer une méthodologie pour optimiser un matériau OTS.

Les travaux menés au cours de cette thèse ont mené à différentes publications dans des journaux à comité de lecture ainsi qu'à des communications dans des conférences internationales. Ils ont également été présentés par l'auteur au cours de 3 présentations invitées en conférence, ainsi qu'à un séminaire chez Toshiba Memory Group (actuellement Kioxia). Les principales publications sont :

[1] P. Noé, A. Verdy, *et al.*, **Towards ultimate non-volatile resistive memories : the mechanism behind Ovonic Threshold Switching revealed**, *Science Advances*, 2020, vol.6(9), eaay2830.

[2] A. Verdy *et al.*, **Effect of nitrogen on the amorphous structure and sub-threshold electrical conduction of GeSeSb-based OTS thin films** , *Phys. Status Solidi-RRL*, 2019, p. 1900548.

[3] A. Verdy *et al.*, **Tunable Performances in OTS Selectors Thanks to Ge_3Se_7-As_2Te_3**, in *2019 IEEE 11th International Memory Workshop (IMW)*, 2019, p. 1-4.

[4] A. Verdy *et al.*, **Optimized Reading Window for Crossbar Arrays Thanks to Ge-Se-Sb-N-based OTS Selectors**, in *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 2018, p. 37.4.1-37.4.4.

[5] A. Verdy *et al.*, **High Temperature Stability and Performance Analysis of N-doped Ge-Se-Sb Based OTS Selector Devices**, in *2018 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, 2018, p. 1-4.

[6] A. Verdy *et al.*, **Carbon electrode for Ge-Se-Sb based OTS selector for ultra low leakage current and outstanding endurance**, in *2018 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, 2018, p. 6D.4.1-6D.4.4.

[7] A. Verdy *et al.*, **Improved Electrical Performance Thanks to Sb and N Doping in Se-Rich GeSe-Based OTS Selector Devices**, in *2017 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, 2017, p. 1-4.

[8] G. Navarro, A. Verdy *et al.*, **Innovative PCM+OTS device with high subthreshold non-linearity for non-switching reading operations and higher endurance performance**, in *2017 Symposium on VLSI Technology*, 2017, p. T94-T95.

[9] J. Kluge, A. Verdy *et al.*, **Innovative GeS2/Sb2Te3 based phase change memory for low power applications**, in *2017 17th Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS)*, 2017, p. 1-4.

Durant cette thèse, différentes collaborations ont été réalisées. Elles portent notamment sur la co-intégration d'un sélecteur OTS avec une mémoire résistive, et de l'utilisation de certains matériaux chalcogénures pour des applications d'optique non-linéaire. La participation à ces travaux ont mené aux publications suivantes :

[10] J.-B. Dory *et al.*, **Ge-Sb-S-Se-Te amorphous chalcogenide thin films towards on-chip nonlinear photonic devices**, *Scientific Reports*, en révision.

[11] D. Alfaro Robayo *et al.*, **Reliability and Variability of 1S1R OxRAM-OTS for High Density Crossbar Integration**, in *2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 2019, p. 35.3.1-35.3.4.

[12] D. Alfaro Robayo *et al.*, **Integration of OTS based back-end selector with HfO2 OxRAM for crossbar arrays**, in *2019 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, 2019, p. 132-135.

[13] M. Alayan *et al.*, **In-depth investigation of programming and reading operations in RRAM cells integrated with Ovonic Threshold Switching (OTS) selectors**, in *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, 2017, p. 2.3.1-2.3.4.

[14] G. Navarro *et al.*, **Phase-Change Memory : Performance, Roles and Challenges**, in *2018 IEEE International Memory Worshop (IMW)*, 2018, p. 1-4.

Enfin, les travaux réalisés au cours de cette thèse ont également fait l'objet de récompenses :

Best Student Award pour *High Temperature Stability and Performance Analysis of N-doped Ge-Se-Sb Based OTS Selector Devices*, présenté à 2018 IEEE International Memory Workshop, 2018.

Best Poster Award pour *Structural characterization of chalcogenide glasses used in Ovonic Threshold Switching devices*, présenté à 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, 2018.

3rd Oral Presentation pour *Engineering of Ovonic Threshold Switching Selector : A Link from the Material Properties to the Electrical Performances*, présenté à European Phase Change and Ovonics Symposium, 2019.

Sommaire

Remerciements **iii**

Introduction générale **v**

I Contexte, état de l'art et objectif de la thèse **1**
I.1 Problématiques actuelles 2
I.1.1 Limite de l'architecture Von Neumann : le mur de la mémoire . . . 2
I.1.2 Les solutions mises en place avec les technologies actuelles 4
I.1.2.1 High Bandwidth Memory (HBM) pour doper la DRAM . 4
I.1.2.2 Revoir l'architecture de la Flash 3D 5
I.2 Une opportunité pour les technologies émergentes 7
I.2.1 Principes de fonctionnement des mémoires résistives 7
I.2.1.1 Les mémoires à changement de phase (PCM) 8
I.2.1.2 Les mémoires à pont conducteur 9
I.2.1.3 Les mémoires magnétiques 11
I.2.1.4 Caractéristiques I-V des mémoires résistives et mécanismes de conduction 12
I.2.2 Performances des mémoires résistives 13
I.2.2.1 Capacité de miniaturisation 15
I.2.2.2 Vitesse et courant de programmation 15
I.2.2.3 Endurance 15
I.2.2.4 Intégration dans le Back-End 15
I.2.2.5 Un inconvénient : une densité finale limitée par le dispositif sélecteur 16
I.2.3 Du Front-End au Back-End : la structure crossbar 17
I.2.3.1 Polarisation d'une matrice crossbar 18
I.2.3.2 Quels impacts des courants de fuite sur les performances de la matrice 19
I.3 Les dispositifs sélecteurs Back-End : technologies, fonctionnement et spécificités 21
I.3.1 Les mémoires auto-limitantes ne nécessitant pas de sélecteur 21
I.3.2 Les dispositifs sélecteurs à diode 22
I.3.3 Les dispositifs sélecteurs utilisant une Transition Metal-Isolant . . . 22
I.3.4 Les dispositifs sélecteurs à conduction ionique et électronique (MIEC) 23
I.3.5 Les dispositifs sélecteur à filaments métalliques (TS) 24
I.3.6 Les dispositifs sélecteurs à commutation Ovonique (OTS) 25

I.3.7 Stratégie de lecture 28
I.3.8 Sélectivité et courant total de lecture 31
I.4 Les sélecteurs OTS 33
I.4.1 Principe de fonctionnement : la commutation et son mécanisme . . 33
I.4.2 La conduction électrique à l'état OFF et ON, et première commutation 34
I.4.3 La dynamique temporelle des sélecteurs OTS : Drift et stress électrique 36
I.4.4 L'influence de la température sur le sélecteur OTS 38
I.5 Les matériaux chalcogénures : leurs structures et leurs contraintes sur le dispositif sélecteur 40
I.5.1 Structure du matériau et propriété de changement de phase 40
I.5.2 Les matériaux OTS 43
I.5.2.1 L'énergie de gap de chalcogénures binaires IV-VI_2 et V_2-VI_3 44
I.5.2.2 La stabilité thermique 44
I.6 Les objectifs de la thèse 47

II Techniques expérimentales et méthodologies 49
II.1 Elaboration du matériau OTS 49
II.1.1 Dépôt du matériau par pulvérisation cathodique 49
II.1.2 Encapsulation du matériau 50
II.2 Techniques de caractérisation des matériaux 50
II.2.1 Spectroscopie Infrarouge et Raman 50
II.2.2 Diffraction de rayons X 52
II.2.3 Résistivité-vs-Température 53
II.2.4 Ellipsométrie spectroscopique 54
II.2.5 Absorption de Rayons X - XANES/EXAFS 55
II.3 Caractérisation électrique des dispositifs 56
II.3.1 Intégration des dispositifs électriques 56
II.3.2 Equipements et méthodes de caractérisations électriques 58
II.3.3 Représentation graphique des résultats électriques 60

III Etude du système Ge-Se-Sb-N-C 63
III.1 Etude de l'alliage $Ge_{30}Se_{70}$-Ge(-N) 63
III.1.1 La littérature antérieure 63
III.1.2 Etude des propriétés du matériau 65
III.1.3 Effet du dopage N 69
III.1.4 Evolution des paramètres électriques 72
III.1.5 Endurance de $Ge_{58}Se_{42}$ et analyse de la défaillance 73
III.1.6 Récapitulatif de l'étude du système $Ge_{30}Se_{70}$-Ge(-N) 76
III.2 Etude de l'alliage $Ge_{30}Se_{70}$-Sb 77
III.2.1 Evolution du matériau $Ge_{30}Se_{70}$ lors de l'ajout de Sb 77
III.2.2 Propriétés électriques des alliages $Ge_{30}Se_{70}$-Sb 80
III.3 Amélioration de la stabilité de $Ge_{24}Se_{56}Sb_{20}$ (dopage C et N) 82
III.3.1 Le dopage C 82
III.3.1.1 Etude de l'incoporation de C dans la structure du matériau 82
III.3.1.2 Impact de C sur les propriétés électriques 83
III.3.2 Le dopage N 83

III.3.2.1 Etude de l'incoporation de N dans la structure du matériau 84
III.3.2.2 Evolution des paramètres électriques 87
III.3.3 Récapitulatif de l'étude du dopage C et N dans GSS 88
III.4 Etude de fiabilité du matériau GSSN 90
III.4.1 Effet d'un recuit thermique à 400 °C 90
III.4.1.1 Modifications structurales sous l'effet d'un recuit à 400 °C 90
III.4.1.2 Evolution des paramètres électriques après un recuit à 400 °C 91
III.4.2 Influence de la température de fonctionnement sur les performances électriques 94
III.4.3 Endurance et drift de GSSN 96
III.4.4 Récapitulatif de l'étude de fiabilité de GSSN 98
III.5 Conclusion 99

IV Etude des systèmes As_2Te_3-Al-N et As_2Te_3-$Ge_{30}Se_{70}$(-N) 101
IV.1 Etude du système As_2Te_3-Al-N 101
IV.1.1 La littérature antérieure et les matériaux étudiés 101
IV.1.2 Etude du matériau et de sa stabilité thermique 103
IV.1.2.1 Etude de la structure du matériau vierge 103
IV.1.2.2 Etude de la stabilité thermique 104
IV.1.3 Etude des caractéristiques électriques du dispositif 107
IV.1.3.1 Evolution des paramètres électriques en fonction de l'épaisseur 108
IV.1.3.2 Tests d'endurance 110
IV.1.3.3 Tests de drift 110
IV.1.4 Récapitulatif de l'étude du système As_2Te_3-Al-N 112
IV.2 Matériaux OTS dans le système As_2Te_3-$Ge_{30}Se_{70}$(-N) 113
IV.2.1 La littérature antérieure et les matériaux étudiés 113
IV.2.2 Etude de la structure du matériau 113
IV.2.2.1 Evolution de la structure en fonction de la composition . . 113
IV.2.2.2 Etude de la stabilité thermique du matériau 115
IV.2.2.3 Impact du dopage N sur la structure du matériau 118
IV.2.3 Comportement électrique des alliages du système As_2Te_3-$Ge_{30}Se_{70}$(-N) 119
IV.2.3.1 Evolution des paramètres électriques 119
IV.2.3.2 Tests d'endurance 122
IV.2.3.3 Tests de drift 124
IV.2.3.4 Impact du dopage N sur les propriétés électriques 126
IV.2.4 Récapitulatif de l'étude du système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3(-N) 126
IV.3 Effet mémoire dans $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3 :
Non Volatile Threshold Switching (NVTS) 128
IV.3.1 Influence de la composition et de l'épaisseur 129
IV.3.2 Etude de la rétention et de l'endurance 130
IV.3.3 Optimisation du pulse de programmation de l'état SET 131
IV.3.4 Récapitulatif sur l'étude de l'effet mémoire dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3 133
IV.4 Conclusions sur l'étude des systèmes As_2Te_3-Al-N et As_2Te_3-$Ge_{30}Se_{70}$(-N) . 135

V Synthèse, conclusions et perspectives 137

V.1 Corrélation entre gap optique, tension de seuil et courant de fuite 137
V.2 Comparaison des paramètres électriques des différents matériaux 139
V.3 Comparaison du drift en fonction du matériau 140
V.4 Réflexions sur la stabilité thermique des matériaux OTS 141
V.5 Intérêt du dopage avec un élément léger (N/C) 141
V.6 Conclusions 143
V.7 Perspectives 146
V.7.1 Vers le développement de matériaux OTS et de dispositifs sélecteurs 146
V.7.2 Vers l'étude du mécanisme de commutation et de l'état ON 147
V.7.2.1 Etude du mécanisme de commutation par simulation *ab initio* 147
V.7.2.2 Etudes expérimentales du mécanisme de commutation . . 151
V.7.2.3 Etudes expérimentales de dispositifs intégrés 152

Bibliographie **155**

Chapitre I^{er}

Contexte, état de l'art et objectif de la thèse

La plupart des hommes ne veulent pas nager avant d'avoir appris à le faire.

Herman Hesse, *Le loup des steppes*

Dans ce chapitre, un cheminement progressif dépeint tout d'abord le contexte actuel de la microélectronique et des mémoires en particulier en proposant un aperçu des limitations des technologies en production ainsi que les solutions envisagées à court terme. Des solutions se basant sur de nouvelles technologies, les mémoires résistives sont approchées. La description de leurs spécificités et de leurs performances montre qu'elles sont capables de s'imposer dans les prochaines générations de systèmes mémoires pour combler le gap de performances entre la Flash NAND et la DRAM : les applications Storage Class Memory. Cependant, pour y arriver, il est nécessaire d'utiliser des architectures crossbar intégrées dans le Back-End-of-Line et pour lesquelles un élément technologique est manquant : le dispositif de sélection Back-End. Une revue rapide des différentes technologies de dispositifs sélecteur est exposée, justifiant l'étude des sélecteurs de type OTS réalisée au cours de cette thèse. Le fonctionnement détaillé de cette technologie et les propriétés particulières des matériaux utilisés sont finalement décrits dans les derniers paragraphes de ce chapitre.

Ce chapitre est plus qu'un simple état de l'art des technologies actuelles, il est également ponctué de réflexions personnelles menées tout au long de cette thèse, permettant de mettre en avant les points clés et les tendances des technologies et des matériaux étudiés au cours de cette thèse.

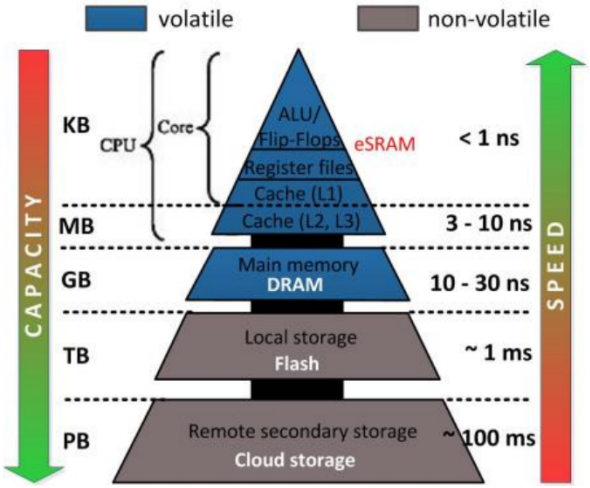


Figure I.1: Hiérarchie des systèmes mémoires. Plusieurs technologies de mémoires occupent des fonctions particulières : la SRAM embarquée dans le processeur et la DRAM déportée sont dédiées au calcul et ont un temps d'accès très court, alors que pour le stockage à long terme des données, la technologie Flash des SSD ou le disque dur HDD sont préférés pour leur grande densité mais souffrent d'un temps d'accès long[1].

I.1 Problématiques actuelles

I.1.1 Limite de l'architecture Von Neumann : le mur de la mémoire

Au milieu des années 1940, John Von Neumann propose une nouvelle architecture de fonctionnement d'un ordinateur dans laquelle la mémoire est explicitement et physiquement séparée de l'unité de calcul. Succédant au premier ordinateur entièrement électronique ENIAC (pour Electronic Numerical Integrator And Computer), l'EDVAC (pour Electronic Discrete Variable Automatic Computer) est le premier ordinateur à intégrer cette nouvelle architecture en 1949. L'organisation et le fonctionnement des ordinateurs actuels reposent encore sur cette architecture dite de "Von Neumann".

Les choix pionniers réalisés lors de la conception de cet ordinateur ne sont pas sans conséquences sur les problèmes auxquels sont confrontées l'électronique et l'informatique aujourd'hui. A l'époque où Von Neumann dessinait sa nouvelle architecture, il n'imaginait pas que l'augmentation exponentielle des performances de calcul du processeur, dictée quelques 20 ans plus tard par Gordon Moore, allait devenir l'une des ses principales limitations. En effet, son efficacité repose essentiellement sur sa capacité à échanger un flux de données entre le cœur de calcul et la mémoire, physiquement séparés. Ainsi, deux principaux noeuds bloquants ont fait leur apparition : la vitesse d'accès du processeur à la mémoire, et la consommation énergétique nécessaire au déplacement continuel de ce flux entre ces 2 parties maîtresses.

Une mémoire universelle qui serait à la fois très dense, avec un accès rapide et pouvant être intégrée sur la même puce que le processeur n'existant pas, différentes technologies ont été développées pour remplir des fonctions spécifiques. Cette hiérarchisation

est illustrée par la **Figure I.1** :

Static Random Access Memory (SRAM) : réalisée à partir de 6 transistors, elle est embarquée sur la même puce que le processeur. C'est une mémoire volatile dont le temps d'accès très rapide est de l'ordre du temps de cycle de l'horloge du processeur.

Dynamic Random Access Memory (DRAM) : composée d'un transistor et d'une capacité, c'est une mémoire rapide également utilisée par le processeur pour ses calculs, mais déportée sur une autre puce. C'est également une mémoire volatile.

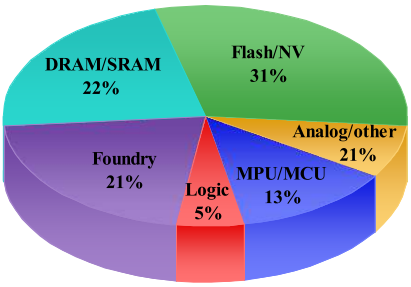
Flash NAND : technologie des SSD (Solid State Drive) basée sur le stockage d'électrons dans la grille d'un transistor. Elle permet la conception de mémoires très denses grâce à des architectures 3D impossibles avec les autres technologies. Elle est non-volatile ce qui la rend adaptée au stockage de masse à long terme. Le temps d'accès y est par contre particulièrement long.

Hard Drive Disk (HDD) : basé sur l'enregistrement des données sur des disques magnétiques, c'est l'ancêtre du SSD. Il pemet la production de mémoires non-volatiles à bas coût, le temps d'accès à la mémoire est également plus long que pour un SSD.

L'amélioration perpétuelle de la puissance de calcul du processeur, dont la loi de Moore en est le meilleur exemple, a été bien plus rapide que l'amélioration des performances des mémoires. Alors que globalement les performances du processeur augmentaient d'environ 50% chaque année, les performances de la mémoire proche du processeur n'augmentaient que de 7%[2]. Ainsi, chaque année, le gap de performances entre l'unité de calcul et la mémoire s'agrandit : le processeur attend l'information. Ce phénomène, désigné généralement en anglais par "Von Neumann Bottleneck" ou encore "Memory Wall", est particulièrement marqué si l'information est stockée dans la mémoire de stockage principale, la mémoire de masse composée de SSD ou HDD. Cette dernière est en général d'une grande capacité, mais d'une lenteur extrême comparée à la vitesse du processeur.

L'histoire de la microélectronique est jalonnée d'évolutions constantes des technologies mémoires. Cependant, d'une façon assez contrastée, les mémoires volatiles ont très peu évolué. Dans les années 1950, la mémoire vive à base de tore de ferrite a été remplacée par deux nouvelles technologies : la DRAM et la SRAM. Ces dernières sont toujours utilisées actuellement, et leurs performances ont été accrues grâce à l'utilisation de nouveaux matériaux et de l'amélioration des procédés de fabrication. Elles ont donc connu principalement des innovations de continuité dans le sens où il n'y a eu que des améliorations successives d'un même principe de fonctionnement. A contrario, les mémoires non-volatiles ont constamment été marquées par des innovations de rupture, remplaçant continuellement une technologie par une autre pour suivre l'évolution des performances du processeur : la carte perforée sur les premiers ordinateurs à la fin des année 1920 a été remplacée par les bandes magnétiques et les disquettes au milieu du XX$^{\text{ème}}$ siècle, puis par les disques durs magnétiques HDD dans les années 1980, eux même étant remplacés maintenant depuis les années 2000 par les SSD. A l'heure actuelle, les limitations des SSD deviennent une barrière à la croissance des performances générales d'un ordinateur. Trois choix s'offrent ainsi à l'industrie pour répondre à cette problématique :

- repenser l'architecture et les paradigmes de fonctionnement d'un ordinateur et réaliser le calcul dans la mémoire : il s'agit du in-memory computing et du calcul neuromorphique,



Product	2018F ($B)	18/17 %Chg	% of Total
MPU/MCU	$13.0	+19%	13%
Logic	$5.5	-14%	5%
Foundry	$21.7	-11%	21%
DRAM-SRAM	$22.9	+41%	22%
Flash/NV	$31.1	+13%	31%
Analog/Other	$7.9	0%	8%
Total	$102.0	+9%	-

Figure I.2: Dépenses d'investissements de l'industrie des semi-conducteurs en 2018 en milliards de dollars. L'ensemble des mémoires volatiles et non volatiles (DRAM/SRAM et Flash) concentrent à elles seules 50% des investissements [3].

- repousser les limites des technologies actuelles en repensant leurs architectures. Les récents développements dans ce sens, tel qu'un nouveau packaging pour la DRAM ou la réorganisation de l'architecture d'une puce Flash, seront développés dans le prochain paragraphe.
- développer une nouvelle technologie dépassant les performances de la Flash des SSD, dans le prolongement de l'histoire des mémoires non-volatiles. Il s'agit notamment d'une technologie dont les performances, à mi-chemin entre celles de la DRAM et de la Flash, seraient compatibles pour les applications "Storage Class Memory" (SCM), et dont seul Intel propose actuellement un produit commercial avec sa gamme Optane™. L'objet d'étude de cette thèse s'insère dans cette dernière solution.

I.1.2 Les solutions mises en place avec les technologies actuelles

Comme le montre la **Figure I.2**, les montants d'investissements que l'industrie des semi-conducteurs consent à injecter dans le domaine des mémoires ont représenté plus de 50% du total de leurs investissements en 2018. En 2013, soit 5 ans auparavant, la part des mémoires dans ces investissements ne représentait que 27% [3]. L'explosion des investissements dans les mémoires depuis 2017 s'explique principalement par un déficit de production par rapport à la demande, engendrant une augmentation du prix des puces mémoires ces dernières années [4]. Cette explosion des investissements dans le domaine des mémoires atteint son paroxisme avec la création d'une méga-usine chinoise pour un montant de 24 milliards de dollars, dédiée à la fabrication de mémoire flash 3D, marquant également l'entrée de la Chine dans la fabrication de cette technologie [5]. L'émergence de nouvelles technologies se retrouve ainsi fortement concurrencée par le nécessaire amortissement et la rentabilité de tels investissements. Ainsi, nous allons voir les principales solutions adoptées par l'industrie, qui tente d'améliorer au maximum les technologies existantes.

I.1.2.1 High Bandwidth Memory (HBM) pour doper la DRAM

L'une des limitations de la technologie DRAM est son intégration en deux dimensions (2D) limitant sa densité. La seule solution pour l'augmenter est donc d'améliorer les

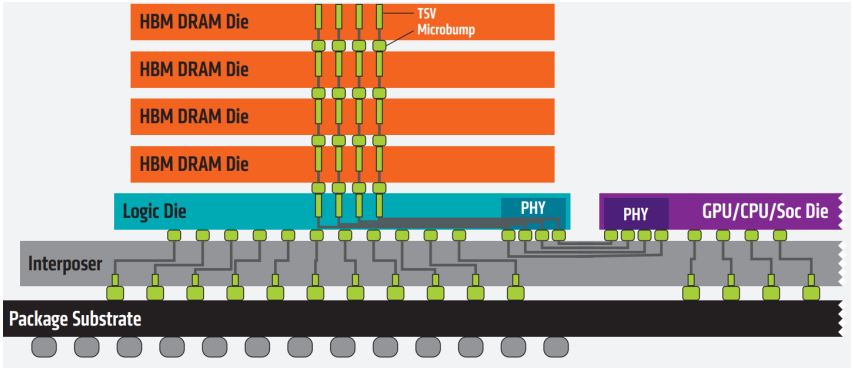


Figure I.3: Principe de la technologie High Bandwidth Memory. Les puces DRAM sont superposées les unes sur les autres pour augmenter la densité. Le processeur et la DRAM sont assemblés sur la même puce, appelée "interposer", afin de disposer du maximum de bande passante entre les 2 composants[7].

procédés de fabrication pour diminuer la taille du point mémoire. Il existe également une deuxième limitation à la DRAM : son bus de communication peut limiter sa bande passante. En effet, à l'intérieur d'un ordinateur le processeur et la DRAM sont physiquement séparés et reliés par un bus de communication qui a lui même ses limites. En 2008, AMD propose une solution dans laquelle des puces DRAM sont superposées et connectées les unes au-dessus des autres, permettant d'augmenter la densité tout en préservant son encombrement. Avec cette technologie, une importante augmentation de la bande passante est également permise grâce à l'intégration de ces mémoires au plus proche du processeur sur la même puce-mère (également appelée "interposer" en anglais). Cette intégration 2.5D, schématiquement représentée dans la **Figure I.3** et désignée par System-in-Package (SiP) permet d'intégrer plusieurs composants sur une même puce décuplant ainsi les performances du système[6].

I.1.2.2 Revoir l'architecture de la Flash 3D

La technologie Flash NAND présente une densité très élevée. D'une part son architecture 3D permet d'empiler au moins 96 points mémoires dans des structures verticales, d'autre part il est également possible d'écrire de 1 à 4 bits par cellule mémoire (programmation multi-niveaux), décuplant d'autant sa densité totale[8]. Cependant, son principal inconvénient réside dans son temps de latence particulièrement long de l'ordre de $10 - 1000$ µs. En réalité, un tel temps de latence résulte de la recherche de la densité maximale : l'utilisation de grandes matrices de points mémoires afin de limiter l'encombrement de la circuiterie et de maximiser la surface effectivement utilisée pour la mémoire induit également une baisse du nombre d'accès en parallèle, limitant ainsi la vitesse de fonctionnement de la puce mémoire. Egalement, la programmation multi-niveaux requiert des temps de lecture et d'écriture longs.

En réponse à la commercialisation des produits Optane™ par Intel, les principaux fabricants de Flash NAND ont développé une nouvelle architecture Flash 3D avec pour objectif d'optimiser non pas la densité mais les temps d'accès. Nommés XL-Flash™ par

Comparaison de différentes mémoires Flash 3D NAND de Samsung				
Paramètre \ Génération	48L SLC Z-NAND	48L TLC	64L TLC	9xL TLC
Capacité de la puce (nominale)	8 Go	32 Go	64 Go	32 Go
Latence de lecture	3 µs	45 µs	60 µs	50 µs
Latence de programmation	100 µs	660 µs	700 µs	500 µs
Taille de la matrice de base	2 ko, 4 ko	16 ko	16 ko	16 ko

Table I.1: Table comparative des performances des dernières technologies de Flash 3D NAND de Samsung. TLC ("Triple Level Cell") indique que 3 bits sont stockés dans chaque point mémoire. Les temps de latence se définissent ici comme le temps nécessaire au transfert de l'information entre la matrice mémoire et les buffers de transfert de la puce vers le contrôleur du SSD. La réduction de la taille de la matrice de base et le retour de la programmation à un niveau (SLC) de la Z-NAND permet de diminuer de façon importante les temps de latence[11].

Toshiba[9] ou Z-NAND™[10] par Samsung, ces architectures marquent un retour vers une programmation à 1 niveau, plus rapide et endurante, et une diminution de la taille de la matrice de base afin d'augmenter l'accès en parallèle aux points mémoires[9]. Le **Table I.1** compare les différentes générations de Flash 3D de Samsung[11]. La réorganisation de l'architecture permet un saut de performances entre la Flash traditionnelle et la Z-NAND, mais elle induit également une baisse importante de la capacité de stockage.

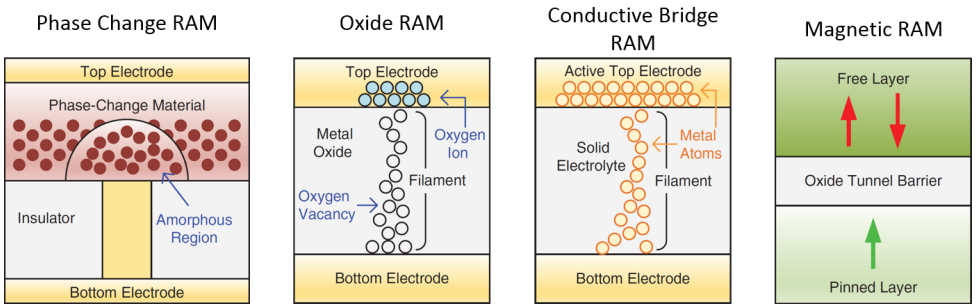


Figure I.4: Schéma de principe décrivant le fonctionnement de différentes mémoires résistives dans lesquelles l'information est codée dans le niveau de résistance d'un matériau : entre la phase amorphe et cristalline dans la mémoire PCM, par la création ou la dissolution d'un filament conducteur dans les OxRAM et CBRAM, dans l'orientation de l'aimantation d'une couche magnétique dans le cas de la MRAM [12].
(Top Electrode : électrode supérieure, Bottom Electrode : électode inférieure, Phase-Change Material : matériau à changement de phase, Insulator : isolant, Amorphous Region : région amorphe, Metal Oxide : oxyde métallique, Oxygen Vacancy : lacune d'oxygène, Solid Electrolyte : électrolyte solide, Metal Atoms : atomes métalliques, Free Layer : couche d'aimantation libre, Oxide Tunnel Barrier : barrière tunnelle à base d'oxyde, Pinned Layer : couche d'aimantation de référence.)

I.2 Une opportunité pour les technologies émergentes

Les solutions proposées dans les paragraphes précédents restent cependant assez limitées : la DRAM ne bénéficie toujours pas d'une vraie intégration 3D permettant d'augmenter sa densité et réduire son coût, et l'amélioration des vitesses de fonctionnement de la Flash reste confrontée à ses limites intrinsèques. Ces solutions ne permettent pas de faire bondir les performances des systèmes mémoires à des ordres de grandeurs supérieurs aux technologies actuelles. Il existe donc une réelle opportunité de voir émerger une nouvelle technologie de mémoire non-volatile : les mémoires résistives. Dans celles-ci, l'information n'est plus stockée dans la rétention d'électrons, comme pour la Flash ou la DRAM, mais dans le niveau de résistance d'un matériau. Elles étaient considérées jusqu'à présent comme des outsiders du fait de leur exotisme : manque de compréhension sur leurs principes de fonctionnement, utilisation de matériaux considérés comme contaminants par l'industrie, procédés de fabrications peu compatibles avec ceux utilisés pour le CMOS. La prédiction de la fin annoncée de la technologie Flash a engendré un important travail de recherche et développement portant sur les mémoires résistives au cours des années précédentes, à tel point qu'elles représentent maintenant la plus sérieuse des solutions technologiques face aux défis de la microélectronique.

I.2.1 Principes de fonctionnement des mémoires résistives

Les mémoires résistives, généralement qualifiées d'émergentes bien que leurs premières commercialisations aient déjà eu lieu, sont basées sur un principe commun : la modification du niveau de résistance d'un matériau, entre un niveau de basse résistance appelé

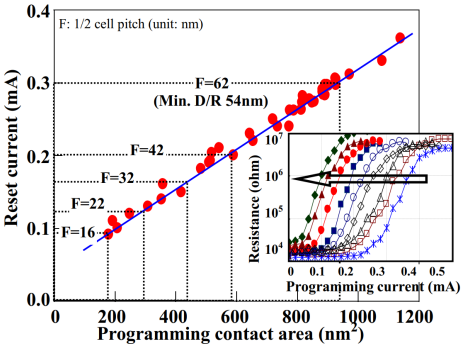


Figure I.5: Dans une mémoire PCM, le volume de matériau à amorphiser étant directement proportionnel à la surface de contact des électrodes (Programming contact area), le courant de programmation (Reset/programming current) d'une mémoire PCM est proportionnel à cette surface, à structure donnée[16].

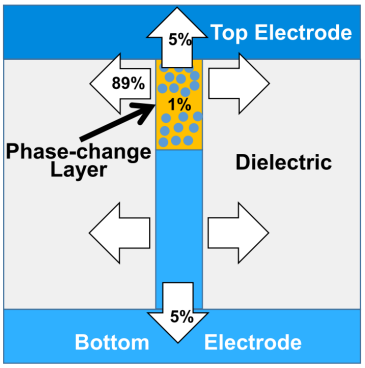


Figure I.6: Représentation des pertes thermiques lors de la programmation d'une mémoire PCM. Seul 1% de l'énergie de programmation est effectivement utilisé pour la programmation du matériau PCM (Phase-change Layer). Le reste de l'énergie est dissipé dans les électrodes supérieures et inférieures (Top/Bottom électrode) et le matériau isolant l'entourant (Dielectric). L'amélioration du confinement thermique permet la réduction des courants de programmation.[17] .

SET ou LRS (Low Resistance State) et un niveau de haute résistance RESET ou HRS (High Resistance State). Cependant, le mécanisme physique à l'origine de la transition de propriétés de résistivité peut être fondamentalement différent entre les différentes solutions proposées. Dans cette partie, seules les technologies les plus matures sont exposées comme les mémoires à changement de phase (PCM, Phase Change Memory), les mémoires à pont conducteur (OxRAM, Oxide Random Access Memory, ou CBRAM, Conductive Bridge Random Access Memory) ou les mémoires magnétiques (MRAM, Magnetic Random Access Memory). Leurs principes de fonctionnement sont présentés dans les prochains paragraphes et schématisés dans la **Figure I.4**. D'autres technologies mémoires émergent actuellement dans la littérature : les mémoires à isolant de Mott[13,14], reposant sur une transition métal-isolant, et les mémoires ferroélectriques reposant sur la modification de la polarisation rémanente d'un matériau ferroélectrique[15].

I.2.1.1 Les mémoires à changement de phase (PCM)

L'information est stockée grâce à l'importante différence de résistivité entre la phase amorphe et la phase cristalline d'un matériau dit à changement de phase. Une description plus détaillée de cette propriété est réalisée dans la partie I.5.1. Un contraste important de résistivité entre la phase amorphe et la phase cristalline, de plus de 1 à 2 ordres de grandeurs, se rencontre dans certains matériaux chalcogénures à changement de phase. Dans ces derniers, l'élément chalcogène est en général le tellure, qui permet d'obtenir des matériaux cristallins avec un caractère métallique à de basses températures ($T_x < 200$ °C),

auxquel on ajoute des éléments des colonnes IV et V comme Ge et Sb. Les matériaux les plus utilisés sont ceux des alliages pseudo-binaires $[GeTe]_x$-$[Sb_2Te_3]_y$ [18], dont l'alliage $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST 225) est une référence. D'autres alliages de chalcogénures comme Ga-Sb-Te [19], Ag-In-Sb-Te [20,21], ou sans élément chalcogène comme Ge-Sb [22,23], Ga-Sb [24,25] ont également été étudiés. De même que les dopages de ces matériaux [1] avec des atomes légers comme N [26], C [27] et O [28] permettant de diminuer les courants de programmation ou d'augmenter la température de cristallisation du matériau.

Le changement de phase est engendré thermiquement en faisant traverser du courant au travers du matériau, celui-ci va s'échauffer par effet Joule permettant soit d'atteindre la température de cristallisation, soit la température de fusion du matériau à changement de phase. Une trempe permet de générer la phase amorphe à partir du liquide. Le courant de programmation dépend du volume de matériau à chauffer et est directement proportionnel à la dimension du point mémoire, à structure donnée, comme le montre la **Figure I.5**. De plus, le courant de programmation est également fortement impacté par les propriétés thermiques du point mémoire qui peuvent être améliorées grâce une optimisation du confinement thermique et de la chaleur à l'intérieur du matériau. Comme le montre la **Figure I.6**, seul 1% de l'énergie de programmation est utilisée pour le changement de phase, le reste étant dissipé dans les matériaux environnants. Cette technologie a été mise sur le marché dans un premier temps par Micron en 2012 pour des téléphones mobiles de Nokia [29], puis plus récemment par Intel dans sa famille Optane™ qui s'adresse aux applications Storage Class Memory.

I.2.1.2 Les mémoires à pont conducteur

Un filament conducteur est créé au travers d'un matériau diélectrique lors de son claquage. Un choix judicieux de l'électrode métallique, du diélectrique, de l'énergie d'écriture et de la polarisation appliquée rend possible la dissolution de ce filament. Plusieurs mécanismes peuvent intervenir, cette classe de mémoire peut être séparée entre les OxRAM (Oxyde RAM) et les CBRAM (Conductive-Bridging RAM). Dans les deux cas, il s'agit de former et de dissoudre un filament métallique à l'aide d'un champ électrique et d'une électrode active. Dans le cas des OxRAM, le filament se formera en faisant migrer les atomes d'oxygène du diélectrique vers l'électrode active. Dans le cas de la CBRAM, le filament se formera en faisant migrer cette fois-ci les atomes métalliques de l'électrode active à l'intérieur de l'électrolyte. Le diélectrique des OxRAM est en général un oxyde métallique tel que HfO_x [32,33], TaO_x [34] ou TiO_x [35]. L'électrolyte des CBRAM est généralement composé d'un élément chalcogène (S ou Se), d'un élément structurant la phase amorphe (Ge ou As), et/ou d'un dopant métallique (Cu, Ag ou Sb). Parmi les matériaux utilisés comme électrolyte, on peut citer Ag-AsS_x, Cu-GeS_x, Cu-$GeSe_x$, Cu-GeTe mais aussi des oxydes comme Al_2O_3, WO_3, GeO_x [36,37]. L'électrode active est réalisée à base d'éléments métalliques comme Cu ou Ag. La migration des atomes se réalisant sous l'effet d'un champ électrique, la programmation de ces mémoires est bipo-

1. Il est à noter que dans les matériaux chalcogénures pour les PCM, le dopage est défini comme l'ajout d'un élément dans un matériau de base, dans des concentrations pouvant largement dépasser le % atomique. Il ne se définit pas ici dans le sens communément utilisé en micro-électronique comme l'ajout d'un élément dans des concentrations inférieures au % atomique.

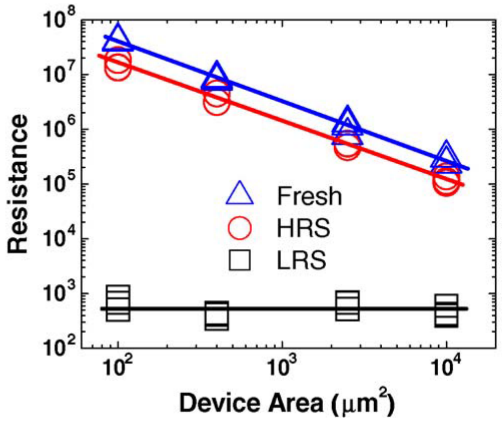


Figure I.7: La nature filamentaire de la commutation d'une OxRAM rend l'état SET indépendant de la surface de contact avec les électrode Device Area). Elle engendre également une forte dispersion de l'état RESET du fait de la rupture aléatoire du filament.[30].

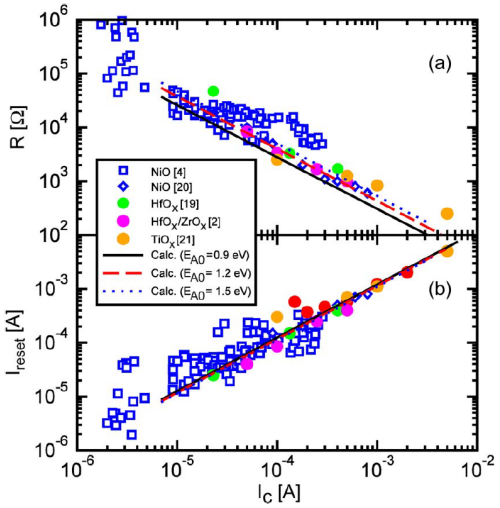


Figure I.8: a) La nature métallique du filament d'une OxRAM induit une relation proportionnelle entre la résistance de l'état SET et le courant de programmation. b) Relation entre les courants de programmation d'un état SET (I_{SET}) et d'un état RESET (I_{RESET})[31].

laires, une polarisation positive ou négative devant être utilisée selon l'état à programmer.

Du fait de l'origine filamentaire du claquage, le courant de programmation n'est pas dépendant de la surface de contact des électrodes. Comme le montre la **Figure I.7**, l'état de faible résistance SET dépend des dimensions du dispositif, la taille du filament étant bien inférieure à cette dernière. L'état de haute résistance RESET est dépendant de la surface, car une fois le filament dissout, la conduction électrique se fait par l'ensemble du volume du matériau entre les électrodes. Le caractère filamentaire et aléatoire du mécanisme de commutation engendre également une importante dispersion de l'état RESET. Ces mémoires ont en général besoin d'une étape d'initialisation qui permet la formation du filament lors du premier claquage, également appelé forming. Elle nécessite une tension supérieure à celle utilisée lors de la programmation une fois l'initialisation réalisée. Comme indiqué dans la **Figure I.8**b, la résistance de l'état SET est proportionnelle au courant de programmation et traduit le caractère métallique du filament (plus le courant de programmation est important et plus le filament sera large). De même, le courant nécessaire à la programmation d'un état RESET (I_{RESET}) est proportionnel au courant d'écriture d'un état SET (I_{SET}). Il existe un compromis important entre l'endurance d'écriture, la fenêtre de résistance et la rétention de l'information[38]. Ainsi, l'un des challenges des OxRAM est d'obtenir une fenêtre de résistance entre SET et RESET suffisante (prenant en compte l'importante dispersion de l'état RESET), avec un courant de programmation le plus faible possible et une endurance en écriture la plus élevée possible. Alors que les OxRAM sont présentes sur le marché avec quelques produits isolés[39], plusieurs grands acteurs de la microélectronique ont annoncé une production de masse de

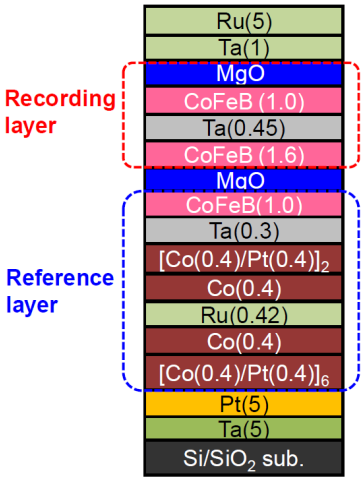


Figure I.9: Exemple d'un empilement complexe des couches magnétiques formant la couche magnétique de stockage (Recording layer) et la couche magnétique de référence (Reference layer) dans une MRAM. L'épaisseur en nanomètre est indiquée entre paranthèse à côté des matériaux utilisés[43].

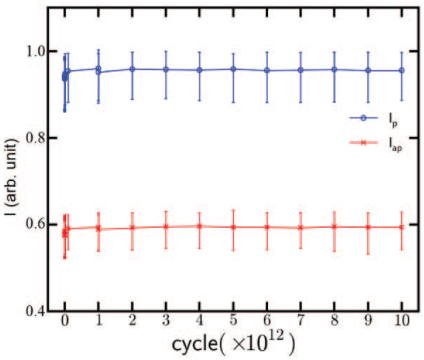


Figure I.10: Démonstration d'une endurance d'écriture d'une MRAM atteignant 10^{13} cycles d'écriture avec des pulses électriques de 10ns[44].

cette technologie, tels que Panasonic[40] ou le fondeur TSMC[41]. Concernant les mémoires CBRAM, celles-ci sont actuellement commercialisées par Adesto pour des applications à très basse énergie[42].

I.2.1.3 Les mémoires magnétiques

Les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic RAM) reposent sur l'aimantation relative entre une couche magnétique de référence (aimantation fixe) et une couche magnétique de stockage (aimantation variable). La résistance de la mémoire dépendra de l'orientation de l'aimantation entre les deux couches. Une MRAM consiste en un empilement complexe de plus de dix de couches de matériaux magnétiques d'une épaisseur très fine allant de quelques Å à quelques nm[45,43]. Une telle complexité a longtemps limité l'industrialisation des MRAM. De nombreux verrous technologiques ont dû être débloqués par les fabricants de machines de dépôts afin de garantir l'homogénéité de dépôts aussi complexes à une échelle industrielle[46]. Un exemple d'empilement est donné en **Figure I.9**, où est indiqué l'empilement des couches magnétiques dédié à la couche de référence (reference layer) et à la couche de stockage (recording layer). L'un des avantages majeurs de cette technologie repose sur l'endurance exceptionnelle des MRAM ainsi que sur les vitesses d'écriture de l'ordre de la nanoseconde[44], comme le montre la **Figure I.10**. Cependant la fenêtre mémoire des MRAM est souvent assez petite, inférieure à un ordre de grandeur. Everspin Technologies est leader dans la commercialisation de cette technologie. Tout comme les mémoires à claquage de diélectrique, les MRAM sont bipolaires et une tension positive ou négative doit être appliquée en fonction de l'état à programmer.

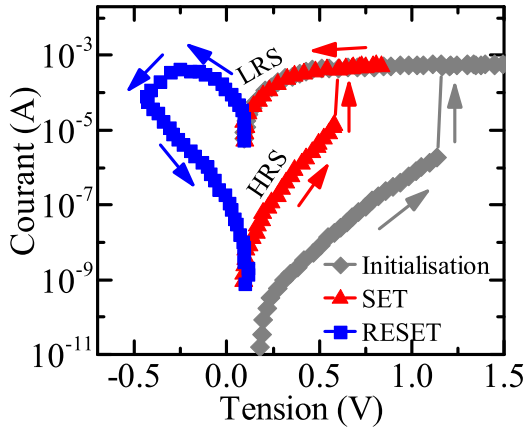


Figure I.11: Caractéristique I-V typique d'une OxRAM. L'étape d'initialisation s'effectue à une tension plus importante que les tensions de programmation SET et RESET. nécessitant une tension positive ou négative pour créer ou dissoudre le filament métallique [47].

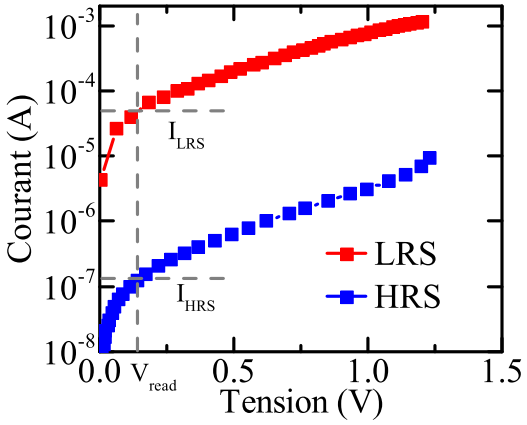


Figure I.12: Caractéristique I-V typique d'une mémoire PCM. Un exemple de lecture à faible tension permet de distinguer aisément l'état faiblement résistif (LRS) de l'état hautement résistif (HRS) [48].

I.2.1.4 Caractéristiques I-V des mémoires résistives et mécanismes de conduction

La **Figure I.11** représente la caractristique I-V typique d'une OxRAM. L'étape d'initialisation, ou de forming, comme indiqué dans la partie I.2.1.2, s'effectue à une tension plus importante que les tensions de programmation utilisées après l'initialisation. L'écriture d'un SET, c'est à dire le passage de l'état hautement résistif HRS à l'état faiblement résistif LRS, se fait de façon abrupte, correspondant au claquage du diélectrique lorsque la tension appliquée atteint la tension de seuil du matériau. A l'inverse, l'opération de RESET, c'est à dire le passage de LRS vers HRS, est progressive et correspond à la dissolution progressive du filament. La caractéristique I-V d'une mémoire PCM, illustrée en **Figure I.12** est semblable à celle d'une OxRAM. Le passage entre l'état RESET et l'état SET est également abrupte lorsque la tension appliquée atteint la tension de seuil de la mémoire PCM. Cependant, la valeur de résistance de l'état HRS est généralement plus importante pour une PCM, et peut notamment être modifiée en fonction de la composition du matériau. L'étape de lecture correspond en général à une lecture de courant en appliquant une faible tension aux bornes du dispositif. L'important contraste de courant, de l'ordre de plusieurs ordres de grandeur comme indiqué sur la **Figure I.12**, permet une détermination aisée de l'état programmé.

L'état SET des mémoires OxRAM, CBRAM et PCM présente un caractère ohmique, témoignant du caractère métallique du filament (OxRAM et CBRAM) ou de la phase cristalline (PCM).

Concernant l'état HRS, la littérature présente plusieurs de plusieurs mécanismes de conduction, comme une émission Schottky, une conduction de type "Space Charge

Limited", une conduction de type tunnel assistée par des pièges électroniques ou une conduction de type Poole-Frenkel[49?]. Cependant, il est usuellement accepté que dans la majorité des mémoires OxRAM, CBRAM[49] et PCM[50] c'est le mécanisme de type Poole-Frenkel qui gouverne la conduction électrique.

Dans une conduction de type Poole-Frenkel, le transport des électrons se fait de proche en proche, d'un état électronique localisé à un autre en "sautant" par la bande de conduction. Du fait du désordre des matériaux amorphes, de nombreux défauts structuraux et/ou chimiques existent, tels qu'une sur- ou une sous-coordination des atomes ou la formation de liaisons homopolaires comme Ge-Ge ou des liaisons Ge-Sb normalement non favorables dans le cas des matériaux chalcogénures[51]. Ces défauts vont créer des états électroniques à l'intérieur du gap, qui peuvent être peuplés ou non suivant leur position relative par rapport au niveau de Fermi. Ces états étant localisés, les électrons les peuplant ne peuvent se déplacer au travers du matériau. L'énergie requise pour que l'électron quitte son puits de potentiel est apportée par l'agitation thermique du réseau, rendant la conduction Poole-Frenkel fortement dépendante de la température (**Figure I.13**). Une fois que l'électron atteint la bande de conduction, il est libre de se déplacer dans le matériau jusqu'à ce qu'il se retrouve une nouvelle fois piégé dans un autre puits de potentiel. Lorsqu'un champ électrique est appliqué au matériau, sa structure de bandes électroniques se retrouve courbée, abaissant la barrière d'énergie que l'électron doit franchir pour s'échapper de son état localisé (**Figure I.14**). La conduction de type Poole-Frenkel a donc deux composantes : l'une dépendant du champ électrique et l'autre de la température, et peut être formalisée par l'équation I.1[52] :

$$J_{P-F} = q\mu N_C \, E \, \exp\left(\frac{-E_a}{K_b T}\right) \exp\left(\beta_{P-F}\sqrt{E}\right) \tag{I.1}$$

Avec $J_{P\text{-}F}$ la densité de courant électrique, E le champ électrique, T la température absolue, K_b la constante de Boltzmann, q la charge de l'électron, μ la mobilité électronique, N_C la densité d'état participant à la conduction, E_a l'énergie d'activation de la conduction (c'est à dire la barrière d'énergie que l'électron doit franchir à champ nul) et β_{P-F} le paramètre de Poole-Frenkel représentatif de l'influence du champ électrique sur l'abaissement de la barrière d'énergie et pouvant être considérée comme $\sqrt{\frac{q}{\pi\epsilon}}$. Dans le cas des chalcogénures amorphes, le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande interdite et on observe alors que l'énergie d'activation E_a correspond environ à la moitié du gap optique E_g du matériau[53].

I.2.2 Performances des mémoires résistives

Dans cette partie, les performances des mémoires résistives sont comparées entre elles et avec les technologies actuelles (résumé dans le **Table I.2**). Pour rappel, seules les mémoires résistives matures (PCM, OxRAM et MRAM) sont considérées. Cependant, le paysage des technologies mémoires est bien plus grand et complexe que celui dépeint ici et dont une partie est représenté sur l'arbre technologique de la **Figure I.15**.

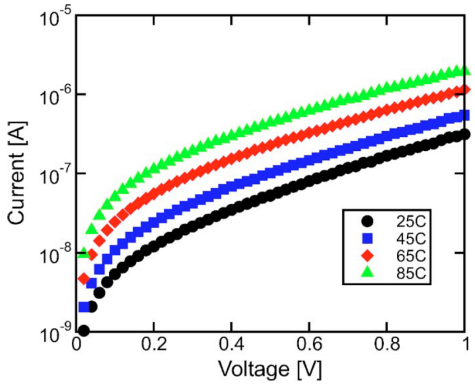


Figure I.13: La conduction de type Poole-Frenkel est assistée thermiquement. Une augmentation de la température induit une augmentation du courant mesuré[50].

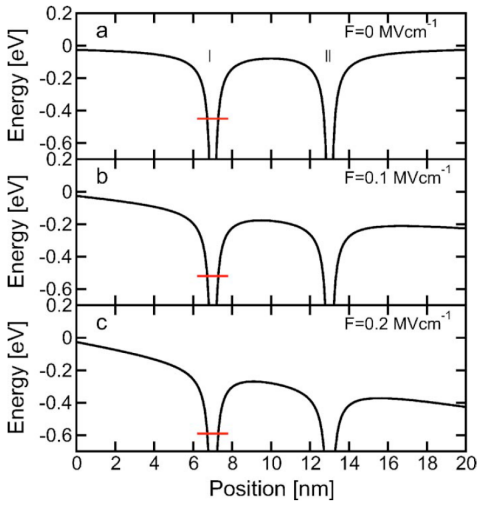


Figure I.14: Evolution du profil d'énergie vu par un électron (positionné sur le niveau symbolisé par le trait rouge) sur un état de défaut électronique localisé pour différents champs électriques F appliqué dans le cas d'une conduction de type Poole-Frenkel. La barrière d'énergie pour aller du puits de potentiel I à II décroit avec le champ électrique[50].

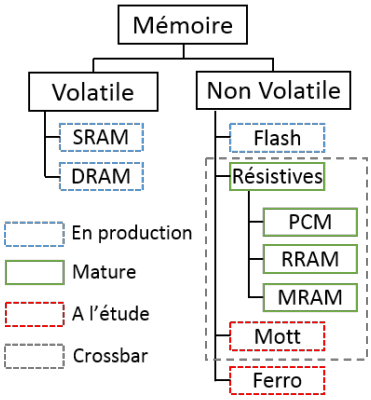


Figure I.15: Arbre technologique des principales technologies de mémoires.

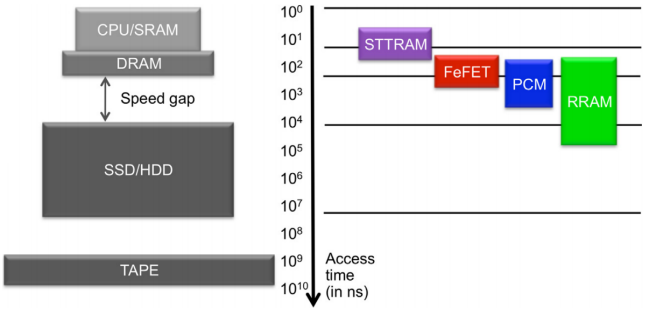


Figure I.16: Comparaison des performances d'accès entre les différentes technologies. Les PCM et RRAM (OxRAM/CBRAM) peuvent combler le gap de performances. Les mémoires magnétiques (MRAM, STTRAM) et ferroélectriques (FeFET) visent le remplacement des DRAM/SRAM[54].

I.2.2.1 Capacité de miniaturisation

De par leurs mécanismes de fonctionnement, ces technologies peuvent être miniaturisées à des dimensions ultimes. Des dispositifs fonctionnels, dont les dimensions sont de l'ordre de 10nm, ont été démontrés à la fois pour la PCM[55] et pour la RRAM[56]. A cause de sa nature magnétique, la MRAM requiert davantage d'effort pour la miniaturiser aux échelles ultimes. Cependant, la faisabilité de dispositifs avec des dimensions inférieures à 20nm[57], voir inférieures à 10nm[58] a été démontrée. Du fait de la nature filamentaire de la RRAM, la miniaturisation du point mémoire n'impacte pas beaucoup ses performances, au contraire de la PCM pour laquelle plus les dimensions sont faibles et plus les courants de programmation sont faibles.

I.2.2.2 Vitesse et courant de programmation

Ces deux paramètres ne peuvent pas être dissociés l'un de l'autre dans les mémoires résistives. Le courant de programmation d'une mémoire résistive est relativement important, de quelques dizaines à quelques centaines de micro-ampère. Cela nécessite une attention particulière sur le design du circuit qui devra supporter des densités de courant supérieures au MA/cm^2. Cette intensité élevée doit être pondérée par le temps de programmation particulièrement court, de l'ordre de la dizaine à la centaine de nanosecondes. Ainsi, il en résulte une énergie de programmation de quelque dizaines de pico-joules par bit[59]. Cependant, l'énergie de programmation des mémoires résistives reste supérieure à celle requise pour une Flash NAND qui est de l'ordre de 10 fJ[12]. Un compromis doit être réalisé entre courant et temps de programmation : il est possible d'obtenir un contraste de résistance correct en appliquant un pulse électrique très court, mais très intense. Au contraire, diminuer l'intensité du pulse de programmation demandera en contrepartie d'augmenter sa durée pour obtenir la même fenêtre de résistance. Cependant, ces temps de programmation restent très inférieurs à ceux utilisés pour la programmation d'une mémoire Flash qui sont de l'ordre de quelques dizaines de micro-secondes. Il s'agit là d'un avantage important des mémoires résistives sur les mémoires Flash.

I.2.2.3 Endurance

Il s'agit, là encore, d'un avantage important des mémoires résistives. Le nombre de cycles SET/RESET d'une mémoire Flash est relativement limité : d'environ 100K cycles pour une Flash à 1 niveau, il devient inférieur à 10K cycles lors d'une programmation multi-niveaux à 3 ou 4 bits par cellule[60]. A contrario, l'endurance des mémoires résistives est bien supérieure, avec des démonstrations dépassant 10^{10} cycles d'écritures[61,62].

I.2.2.4 Intégration dans le Back-End

Du fait des matériaux utilisés, d'une architecture spécifique du point mémoire et des contraintes sur leurs procédés de fabrication, les mémoires résistives sont très généralement intégrées dans le Back-End car non compatibles avec la fabrication d'un circuit CMOS.

	Technologies traditionnelles				Technologies émergentes		
Paramètre	SRAM	DRAM	NOR	NAND	MRAM	PCRAM	OxRAM
Surface	$> 100F^2$	$6F^2$	$10F^2$	$< 4F^2$	6-50F^2	$< 4F^2$	$< 4F^2$
Multi-niveau	1	1	2	3	1	2	2
Tension	< 1 V	< 1 V	> 10 V	> 10 V	< 1.5 V	< 3 V	< 3 V
Temps de lecture	~ 1 ns	~ 10 ns	~ 50 ns	~ 10 µs	< 10 ns	< 10 ns	< 10 ns
Temps d'écriture	~ 1 ns	~ 10 ns	10 µs - 1 ms	100 µs - 1 ms	< 10 ns	~ 50 ns	< 10 ns
Rétention	N/A	~ 64 ms	>10 ans	>10 ans	>10 ans	>10 ans	>10 ans
Endurance	$>10^{16}$	$>10^{16}$	$>10^5$	$>10^4$	$>10^{15}$	$>10^9$	$>10^6$
Energie d'écriture (/bit)	~ 1 fJ	~ 10 fJ	~ 100 pJ	~ 10 fJ	~ 100 pJ	~ 10 pJ	~ 100 fJ

Table I.2: Comparaison des performances des différentes technologies mémoires. Les valeurs indiquées sont données à titre représentatif. F correspond à la finesse de la gravure. La consommation énergétique s'entend au niveau du point mémoire et non à l'échelle d'une matrice.

La mémoire résistive peut être intégrée à différents niveaux de métal [2], comme au niveau de métal 4 tel que présenté sur la **Figure I.17** qui permet de ne pas avoir à modifier la fabrication du circuit logique. Une autre possibilité, est d'intégrer la mémoire résistive juste au dessus de son transistor d'accès, comme sur la **Figure I.18**. Dans ce cas, une plus grande densité et un temps d'accès plus court sont obtenus.

I.2.2.5 Un inconvénient : une densité finale limitée par le dispositif sélecteur

Nous l'avons vu, les avantages des mémoires résistives sont nombreux et ouvrent la voie à la réalisation de nouveaux systèmes mémoires pouvant répondre à des spécifications que les technologies actuelles ne peuvent atteindre. Cependant, le plein potentiel de ces mémoires n'est pas encore atteint. En effet, alors que la cellule mémoire en elle même peut être réduite à des dimensions ultimes, ce n'est pas le cas de son sélecteur d'accès réalisé dans une technologie silicium Front-End comme une diode ou un transistor. Ces derniers sont caractérisés par une faible densité de courant dans leur état passant, ce qui nécessite donc de larges dispositifs afin de pouvoir injecter suffisament de courant pour permettre la programmation des mémoires résistives. Ainsi, la densité de mémoire se retrouve limitée

2. Les différents niveaux de métal sont les niveaux topologiques de l'intégration sur lesquels ont retrouve les lignes de métal permettant de réaliser les interconnections entre tous les éléments de la puce.

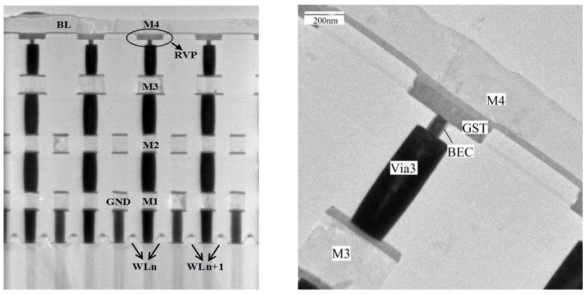


Figure I.17: Cliché TEM d'une intégration par SMIC d'une mémoire PCM dans le Back-End entre les niveaux de métaux 3 et 4[62].

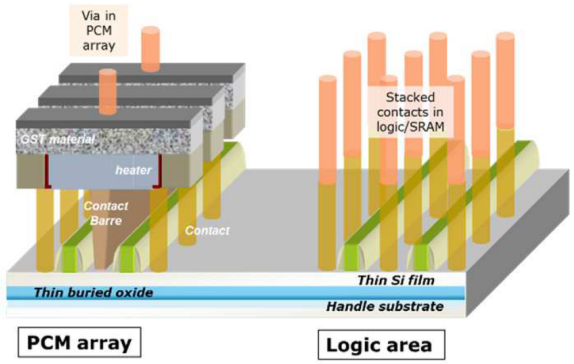


Figure I.18: Schéma de l'intégration d'une mémoire PCM par STMicroelectronics sur un substrat SOI. Le niveau mémoire est intégré juste au dessus du CMOS[63].

par la taille du sélecteur. De plus, les dispositifs sélecteurs Front-End ne permettent pas la réalisation de structures 3D en empilant des matrices sélecteur+mémoire les unes sur les autres. Ainsi, la conception de systèmes mémoires denses est fortement limitée par une intégration 2D qui requiert des dispositifs de sélection de grande dimension pour pouvoir supporter le courant de programmation des mémoires résistives.

Atteindre une haute densité avec des mémoires résistives ne peut se faire qu'avec le développement de nouvelles technologies de sélecteurs, dont la rupture technologique repose sur deux points principaux :

- elles doivent être capable de délivrer des densités de courants plus importantes que ce qu'une technologie Front-End permet. Elles doivent permettre d'obtenir un dispositif sélecteur avec les mêmes dimensions que celles de la mémoires,
- elles doivent être compatibles avec une intégration dans le Back-End et permettrent une intégration 3D en superposant les couches mémoires les unes sur les autres. Ce dernier point, l'un des plus important, doit ouvrir la voie à l'intégration 3D verticale des mémoires résistives, permettant de multiplier la densité de mémoire par le nombre de niveaux mémoire superposés, à l'image des très hautes densités obtenues avec la Flash 3D.

Pouvoir approcher des densités intermédiaires entre la Flash et la DRAM est une condition nécessaire pour la conception de nouveaux systèmes mémoires s'insérant entre ces deux technologies comme les Storage Class Memory. Cette condition peut être remplie grâce au développement d'un sélecteur Back-End, qui ouvre la voie à une nouvelle architecture : la structure Crossbar.

I.2.3 Du Front-End au Back-End : la structure crossbar

La structure crossbar est relativement simple : chaque point mémoire est constitué d'une mémoire résistive et de son sélecteur Back-End intégré en série et se situant au croisement de lignes métalliques, les wordlines et les bitlines. La structure crossbar est

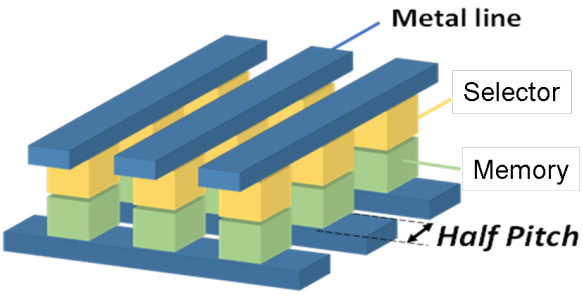


Figure I.19: Schéma d'une matrice crossbar. Les points mémoires sont situés au croisement de lignes métalliques (Metal line) et peuvent être adressés individuellement avec une polarisation judicieuse de la matrice[64].

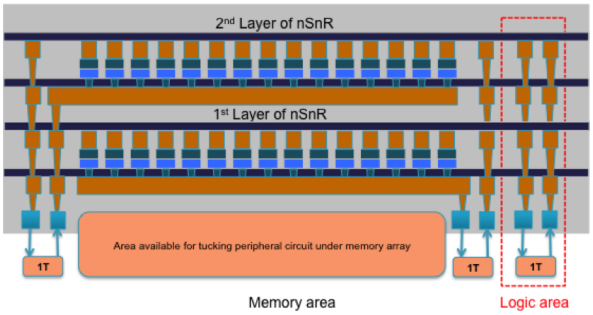


Figure I.20: Schéma de l'intégration dans laquelle une superposition de matrices crossbar (LAyer of nSnR) se situe au dessus de sa circuiterie. Chaque point mémoire est intégré avec son propre dispositif sélecteur Back-End[65].

schématiquement représentée à la **Figure I.19**. L'ensemble de ces points mémoires se retrouvent donc connectés en parallèle le long de ces lignes métalliques. L'adressage individuel d'un point mémoire s'effectue en appliquant une différence de potentiel sur sa bitline et sa wordline. De telles matrices peuvent être superposées les unes sur les autres, comme sur la **Figure I.20**, augmentant ainsi la densité de mémoires sans affecter la surface utilisée sur la puce.

I.2.3.1 Polarisation d'une matrice crossbar

Les lignes métalliques des mémoires non sélectionnées ne pouvant être laissées à un potentiel flottant, la sélection d'un point mémoire nécessite la polarisation de l'ensemble de la matrice. En fonction du nombre de programmation ou de lecture en parallèle réalisé ou des dimensions de la matrice, deux stratégies principales de polarisation sont proposées dans la littérature[66] :

Stratégie "V/2" : dans cette stratégie, la tension de lecture ou de programmation V est appliquée sur la wordline du point sélectionné alors que la masse est appliquée sur sa bitline, comme indiqué sur la **Figure I.21a**. L'ensemble des autres lignes électriques est polarisé à V/2. Avec une telle polarisation, une tension résiduelle équivalente à V/2 s'applique aux bornes des dispositifs partageant la même bitline et la même wordline que le point sélectionné. Les autres points mémoires ont une différence de potentiel nulle à leurs bornes. Cette stratégie est adaptée pour obtenir de grandes tailles de matrices avec peu d'écritures en parallèle,

Stratégie "V/3" : comme précédemment, la tension V est appliquée sur la wordline alors que la bitline du point sélectionné est à la masse. Dans ce cas, une tension V/3 est appliquée au reste des bitlines, alors qu'une tension de 2V/3 est appliquée sur l'ensemble des wordlines non sélectionnées, comme indiqué sur la **Figure I.21a**. Il en résulte que l'ensemble des points non sélectionnés se voient appliquer une tension correspondant à V/3. Ainsi, l'ensemble des points mémoires va participer à la création des courants de fuites. Ainsi, cette stratégie est particulièrement adaptée

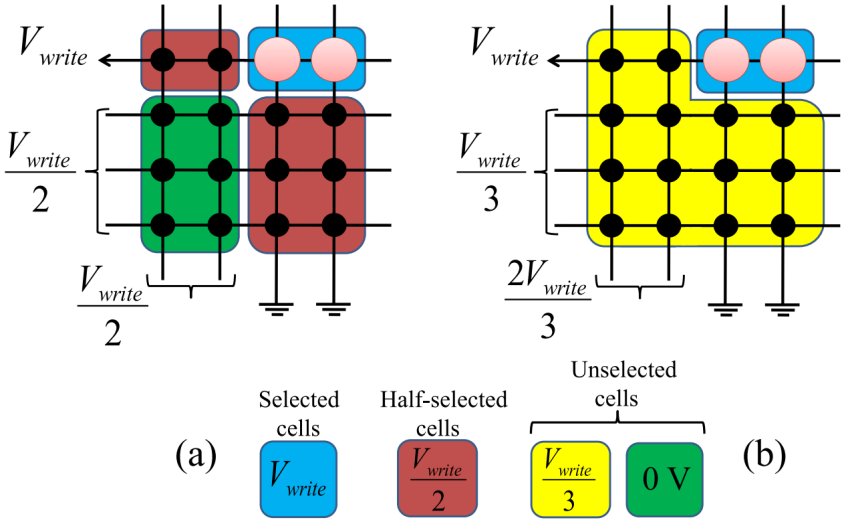


Figure I.21: Principe de polarisation d'une matrice crossbar. Les exemples sont donnés lors de l'application d'une tension d'écriture V_{write}. a) Stratégie "V/2" et b) Stratégie "V/3" [66]. Les couleurs indiquent les cellules sélectionnées (selected cells), les cellules subissant $V_{write}/2$ (half-selected cells) et les cellules non sélectionnées ou subissant une faible différence de potentiel à leurs bornes (unselected cells).

dans le cas d'une matrice de petite taille et/ou lorsque plusieurs points mémoires sont adressés en même temps dans la matrice.

Il est important de préciser que du fait du parallèlisme de la matrice et du caractère passif du sélecteur, une lecture ou une programmation de plusieurs points mémoires en instantané ne peut se réaliser que sur la même wordline. Dans le cadre d'une matrice carrée de $n \times n$ éléments, dans laquelle on accède à N dispositifs en même temps, le nombre de dispositifs participant aux courants de fuite est de $(n - N) + N(n - 1)$ pour une stratégie V/2 et de $(n^2 - N)$ pour une stratégie V/3. Dans la suite du manuscript, nous nous intéresserons uniquement à la polarisation V/2 qui permet d'obtenir de grandes dimensions de matrices.

I.2.3.2 Quels impacts des courants de fuite sur les performances de la matrice

La structure crossbar, du fait de son parallèlisme, est marquée par la présence de courants de fuite très importants comme détaillé au paragraphe précédent. Ils ne sont pas anodins et influencent très fortement les performances d'une matrice crossbar sur les points suivants :

Lecture d'une mémoire à l'état RESET : sans dispositif sélecteur, la lecture d'un point mémoire programmée dans l'état RESET peut être faussée si elle est entourée de mémoires dans l'état SET, un chemin de fuite s'établiera au travers de ces mémoires faiblement résistives, et seules leurs résistances seront lues. Ainsi, le contraste de résistance entre l'état SET et RESET est l'un des points les plus importants qui justifie la présence d'un dispositif sélecteur permettant d'isoler électriquement chaque point mémoire,

Dimensions maximales de la matrice : les dimensions maximales de la matrice sont principalement dictées par la valeur du courant de fuite. Lors de la lecture d'un point mémoire, le courant mesuré correspond à la valeur du courant de lecture du point sélectionné additionné à l'ensemble des courants de fuites de la matrice. Ainsi, si la somme des courants de fuite est équivalente au courant de lecture, alors il est difficile de discerner dans quel état est la mémoire. Ainsi, la dimension maximale de la matrice est dictée par l'écart entre le courant de lecture et le courant de fuite, et plus ce dernier sera petit et plus la matrice pourra être grande,

Consommation d'énergie : chaque courant de fuite s'accumule au courant qui doit être fourni au système lors de la programmation d'un point mémoire ou de sa lecture. Ainsi, la consommation totale du circuit est impactée par le courant de fuite de chaque point mémoire. Selon l'application, des spécifications plus ou moins contraignantes peuvent s'appliquer sur la consommation énergétique du système, et donc se répercuter sur la spécification du courant de fuite.

Nous avons vu les principes de fonctionnement d'une matrice crossbar, ainsi que les enjeux qui reposent sur le dispositif sélecteur. Nous allons maintenant voir les différentes technologies de sélecteur BackEnd qui ont été développées dans la littérature : leur fonctionnement et leur spécificité.

I.3 Les dispositifs sélecteurs Back-End : technologies, fonctionnement et spécificités

I.3.1 Les mémoires auto-limitantes ne nécessitant pas de sélecteur

Une solution utilisant uniquement des mémoires résistives consiste à placer tête-bêche deux mémoires de type CBRAM[67] ou OxRAM[68–71]. Une telle configuration est appelée Complementary Resistive Switching, CRS. L'électrode commune aux deux mémoires est l'électrode active, permettant de programmer les 2 mémoires de façon opposées, c'est à dire que lorsqu'une mémoire est dans l'état SET, l'autre mémoire est dans l'état RESET. Ainsi, au moins l'une des deux mémoires est dans son état RESET permettant *in fine* de limiter les courants de fuite du point mémoire. La programmation consiste à inverser l'ordre SET/RESET. En fonction de l'état de la mémoire, la lecture peut être destructive et une étape de ré-écriture est nécessaire. Cette solution souffre cependant de 3 points bloquants propres à l'utilisation des OxRAM et des CBRAM :

- l'addition de la forte dispersion de l'état RESET de ces mémoires peut devenir problématique à l'échelle d'une matrice,
- les mémoires utilisées ont une endurance limitée, de l'ordre de 10^6 cycles de programmation. Or, d'une part la lecture est destructive car l'une des deux mémoires peut switcher en fonction l'état à lire, et d'autre part une reprogrammation après la lecture doit être envisagée en cas de commutation durant la lecture. Ainsi, l'endurance du dispositif s'en retrouve très fortement limitée,
- bien que l'état RESET soit résistif, il ne l'est pas suffisament pour envisager une intégration dans une matrice large, les courants de fuite étant tout de même trop important.

Une autre solution consiste à intégrer une fine couche d'oxyde dans l'empilement de la mémoire. Cette couche, épaisse de quelques Å à quelques nanomètres, joue le rôle de barrière tunnel. Ainsi, pour des tensions faibles, le courant sera limité par cette couche d'oxyde selon un mode de conduction de type Fowler-Nordheim. Une telle solution à été démontrée avec des mémoires OxRAM ou CBRAM en utilisant une fine couche d'Al_2O_3[72], TiO_x[73] ou encore un ensemble multi-couche complexe $TiO_2/TaO_x/Ta_2O_5$[74]. La lecture demande une tension importante afin d'atteindre des courants suffisants pour mesurer l'état de la mémoire.

Enfin, dans une PCM, la tension de seuil est proportionnelle à l'épaisseur de matériau actif amorphe entre les deux électrodes. Partant de ce principe, moduler le ratio entre le volume de matériau PCM cristallin et amorphe par l'utilisation de pulses électriques adaptés permet de modifier la tension de seuil du dispositif tout en gardant un matériau résistif. L'information n'est plus stockée dans le niveau de résistance du matériau mais dans sa tension de seuil. Dans les faits, ceci peut être réalisé en utilisant des pulses électriques d'amplitudes différentes[75]. Cependant, cette méthode a le désavantage de présenter des courants sous seuils importants du fait de la conductivité assez élevée des matériaux à changement de phase.

I.3.2 Les dispositifs sélecteurs à diode

De fortes densités de courant de l'ordre de 8 MA/cm^2, suffisant pour la programmation d'une PCM, ont été démontrées avec l'utilisation d'une diode PN à base de silicium polycristalin comme sélecteur[76]. L'un des désavantages d'une diode est qu'elle ne peut être utilisée que dans une seule direction de polarisation, la rendant incompatible avec les mémoires bipolaires comme l'OxRAM ou la CBRAM. Pour y remédier, des diodes bi-polaires de type NPN peuvent être utilisées[77–79]. Cependant, les deux cas nécessitent une température de fabrication (de l'ordre de $700 - 800$ °C) incompatible avec une architecture 3D, cette température étant supérieure à celle que peut accepter la circuiterie Front-End préalablement fabriquée.

Afin de garantir une température de fabrication d'une diode compatible avec ce que la circuiterie CMOS peut supporter, des structures métal/isolant/métal (MIM) peuvent être utilisées. Notamment, des empilements à base d'oxyde comme Ni/TiO_2/Ni permettent d'atteindre des densités de courant de l'ordre de 100 kA/cm^2 avec une caractéristique I-V symétrique selon une polarisation positive ou négative, ce qui est un prérequis pour la co-intégration avec une mémoire de type OxRAM ou CBRAM[80]. Un empilement Pt/TiO_2/Ti permet d'atteindre une plus forte densité de courant à 300 kA/cm^2[81]. Egalement, l'utilisation d'un nitrure comme SiN dans une structure TaN/SiN/TaN atteint une densité de courant de 100 kA/cm^2. Cependant, la densité de courant de leur état passant fait que ces diodes ne sont toujours pas adaptées pour des applications requérant une très haute densité de mémoire.

Enfin, une famille de diodes à effet tunnel a été développée, permettant d'atteindre de très hautes densités de courant, de l'ordre de 10 MA/cm^2, mais reposant sur des structures complexes comme Pt/TaO_x/TiO_2/TaO_x/Pt[82] ou encore W/Ta_2O_5/TaO_x/TiO_2/TiN[83]. De plus, il a été démontré qu'une diode à effet tunnel utilisant une épaisseur de vide de 1 nm entre deux électrodes permet d'atteindre des densités de courant de l'ordre de 100 MA/^{2}[84]. Bien que les performances de ces sélecteurs en terme de densité de courant soient particulièrement intéressantes, il y a cependant quelques freins technologiques pouvant limiter leur utilisation. Pour les premiers, leur structure multi-couche est complexe et requiert l'utilisation de matériaux non-stoechiométriques entre lesquels des échanges atomiques difficilement contrôlables peuvent avoir lieu comme une inter-diffusion au cours des recuits de la fabrication ou une électro-migration au cours du fonctionnement du dispositif. Pour les seconds, le contrôle d'un gap de vide aussi mince que 1 nm peut devenir un challenge lorsqu'il faut le contrôler à l'échelle d'un wafer dans une structure 3D dans le BEOL.

I.3.3 Les dispositifs sélecteurs utilisant une Transition Metal-Isolant

Des technologies de sélecteurs ont été développées sur la base d'une transition métal-isolant de type transition de Mott. Dans certains matériaux, la densité d'électrons libres est telle qu'une répulsion coulombienne apparaît entre les électrons de conduction forçant

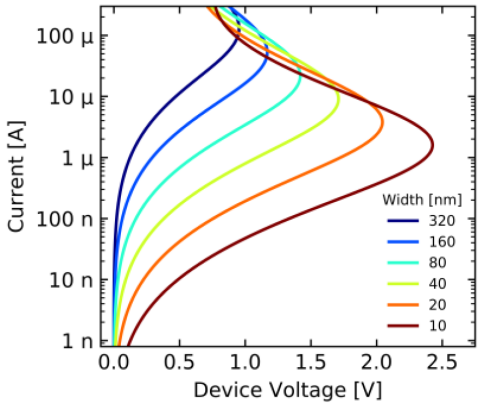


Figure I.22: Caractéristiques I-V d'un dispositif sélecteur utilisant une transition métal-isolant. La caractéristique I-V est fortement dépendante de la dimension du disposit (width)[14].

leur localisation. Ce sont des matériaux à forte corrélation électronique. La localisation résultante crée un gap dans la structure de bande électronique du matériau. Ainsi déplacer un électron, c'est à dire créer un courant électrique, demande de lui apporter une énergie suffisante pour surpasser la répulsion coulombienne entre électrons. Cette énergie peut être apportée de différentes manières : par l'application d'une pression ou par l'augmentation de la température du matériau. Les matériaux connus pour être isolants de Mott et étudiés pour des applications de sélecteurs reposent essentiellement sur les alliage d'oxyde de niobium NbO_2[85–87] ou d'oxyde de vanadium VO_2[88,14,89]. Dans les dispositifs électriques, la transition métal-isolant est induite par une augmentation de la température par effet Joule sous l'effet du passage du courant électrique. On peut définir une tension de seuil V_{th} à partir de laquelle l'emballement thermique a lieu et le dispositif devient conducteur. Cette commutation thermique est un frein important au développement de dispositifs sélecteurs car elle signifie indubitablement que le matériau présente des courants de fuites importants : ce sont ces courants de fuite qui permettent de le chauffer. Même pour des dispositifs avec des dimensions très réduites de 10nm de côté, une valeur importante du courant de fuite à $V_{th}/2$ autour de 100 nA est démontrée[14], illustrée à la **Figure I.22**. Des études tentent d'explorer comment il est possible de diminuer le courant de commutation, c'est-à-dire le courant à partir duquel on atteint la température nécessaire à la transition isolant-métal, en confinant le point chaud à l'intérieur du matériau[90] ou en diminuant les pertes thermiques par les électrodes[14].

I.3.4 Les dispositifs sélecteurs à conduction ionique et électronique (MIEC)

D'intenses recherches ont été menées, notamment par IBM, pour développer un dispositif sélecteur dans lequel le courant électrique est à la fois de nature électronique et ionique, appelé Mixed-Ionic-Electronic-Conduction (MIEC) en anglais. Dans les matériaux MIEC, les ions métalliques ont une grande mobilité permettant la création d'un courant électrique sous l'effet d'un champ électrique. Contrairement à une CBRAM, il n'y a pas la création d'un filament métallique dans les conditions normales d'utilisations. Cependant,

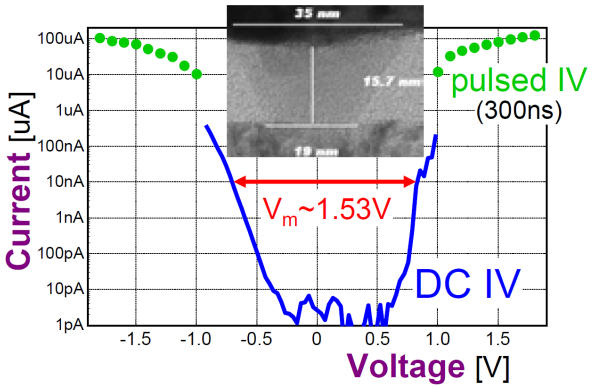


Figure I.23: Caractéristique I-V d'un dispositif MIEC. Il est bipolaire et caractérisé par une pente sous seuil très importante.[91].

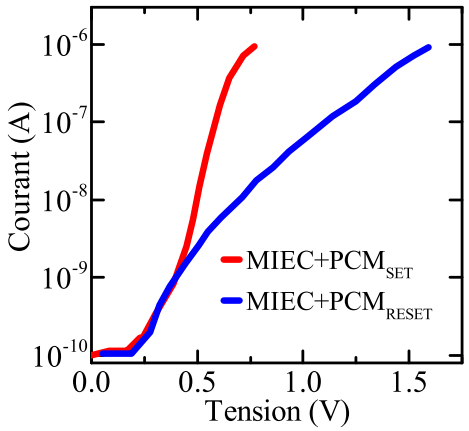


Figure I.24: Caractéristiques I-V de la co-intégration d'un sélecteur MIEC avec une PCM. Une importante fenêtre en courant ou de tension est atteinte[92].

une densité de courant trop élevée ou une trop forte dissymétrie de l'intégration (une électrode bien plus large qu'une autre par exemple) peut engendrer la formation permanente d'un filament métallique entre les deux électrodes lors du cyclage du dispositif[93,92]. La conduction n'étant pas ici filamentaire, le courant mesuré est proportionnel à la dimension du dispositif[94]. La conduction ionique permet d'obtenir une très forte non-linéarité de la caractéristique I-V, tout en atteignant des densités de courant suffisament élevées pour être utilisée avec une mémoire PCM, comme illustré sur les **Figure I.23** et **I.24**[95]. Bien que le matériau MIEC utilisé ne soit pas complètement connu, il est indiqué qu'il est composé de plus de 50% en masse de Cu qui permet d'assurer la conduction ionique[92]. Il est à noter que le cuivre est préféré car il ne favorise pas la formation d'un filament métallique, au contraire de l'argent qui tend à former un filament métallique. L'endurance de ces sélecteurs est cependant très dépendante du courant utilisé[93]. Alors qu'en utilisant un courant de lecture d'environ ~ 5 µA l'endurance est supérieure à 10^{10} cycles de lecture, elle décroît à 10^6 cycles lors de l'utilisation de pulses de programmation à ~ 240 µA[94]. De surcroit, l'établissement du courant n'est pas instantané avec l'application du champ électrique, de même que le dispositif a également besoin d'un certain délai après l'arrêt de l'application du champ électrique pour retrouver pleinement son état résistif. Alors que la transition OFF/ON peut se dérouler sur un délai inférieur à 50 ns, la transition ON/OFF est plus longue et nécessite un délai de l'ordre de ~ 1 µs[96]. Ces délais de fonctionnement sont importants et limitent la vitesse de fonctionnement (lecture et programmation) des produits qui les intégrent. Ils ne sont donc pas adaptés à des applications nécessitant des vitesses de lecture et d'écriture rapides.

I.3.5 Les dispositifs sélecteur à filaments métalliques (TS)

Au croisement entre un sélecteur MIEC et une mémoire de type CBRAM, ces sélecteurs utilisent la diffusion d'une électrode active dans un électrolyte afin de former un filament métastable sous l'effet d'un champ électrique. Ils sont également appelés Thre-

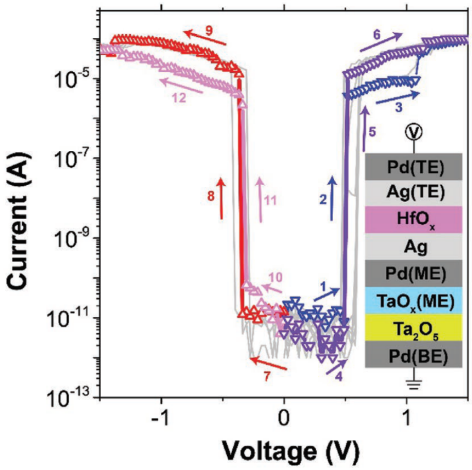


Figure I.25: Caractéristique I-V d'un ensemble sélecteur (HfO_x/Ag) avec une mémoire OxRAM (TaO_x/Ta_2O_5)[97].

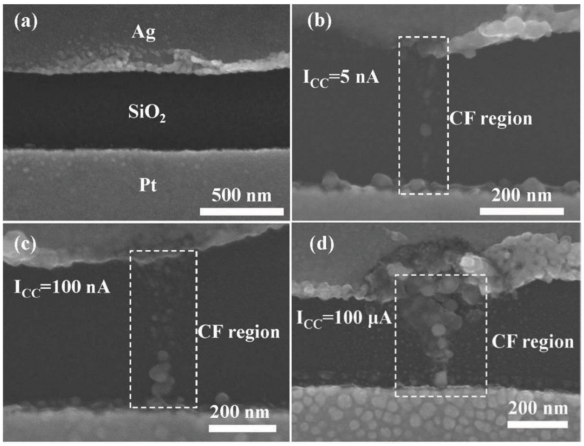


Figure I.26: Observation en microscopie électronique d'un sélecteur à filaments métalliques (CF, Conductive Filament) SiO_2/Ag. a) Dispositif vierge. b-c) courant de compliance (I_{CC}) faible. d) courant de compliance trop important dégradant le dispositif[98].

shold Switch (TS) en anglais. Lorsque le champ n'est plus appliqué, le filament métallique se dissout, au contraire d'une CBRAM dans laquelle le filament est stable même en l'absence d'excitation électrique. Tout comme une CBRAM, ils sont constitués d'une électrode active en argent ou en cuivre, ainsi qu'un électrolyte dans lequel les ions métalliques de l'électrode active peuvent se déplacer et former un filament. L'électrolyte peut être un oxyde tel que TiO_x[99], HfO_x[100,97], TaO_x[101,102], CuO_x[103,104], SiO_x[105], SiN_x[106], mais il peut également être constitué d'un chalcogénure tel que CuS_x[107], AgS_x[108] ou $SiTe_x$[109]. L'électrode active est en général à base d'argent. Ces sélecteurs ont la particularité d'avoir une tension de commutation entre l'état résistif et l'état conducteur particulièrement basse, inférieure à 1 V, tout en ayant des courants de fuite également très bas, inférieurs à ~ 1 nA, comme illustré à la **Figure I.25**. L'état résistif est retrouvé lorsque la tension appliquée est inférieure à la tension de maintien, proche d'une tension nulle. Cependant, tout comme les MIEC, leur endurance est très impactée par le courant injecté. Pour éviter la formation d'un filament conducteur permanent, un courant de compliance faible, qui peut être inférieur à $\sim 10 - 100$ µA, doit être respecté comme le montre la **Figure I.26**. D'aussi faibles courants de compliance peuvent être incompatibles avec les courants de programmation d'une mémoire résistive. De même, la vitesse de formation et de dissolution du filament n'est pas instantanée et dépend du matériau, limitant ainsi la vitesse de fonctionnement de la matrice mémoire.

I.3.6 Les dispositifs sélecteurs à commutation Ovonique (OTS)

Objet d'étude de cette thèse, la commutation ovonique, ou Ovonic Threshold Switching (OTS) en anglais, est une propriété caractéristique de certains matériaux chal-

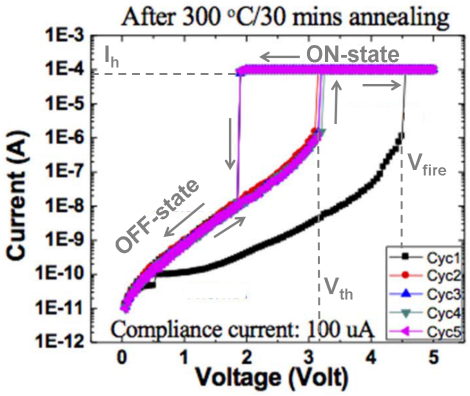


Figure I.27: Caractéristique I-V d'un dispositif OTS. Une première initialisation (cyc1) est nécessaire avant d'atteindre des performances stables[110]. Une limitation externe impose un courant maximum à l'état ON de 100 µA(Compliance current). V_{fire} : tension d'initialisation, V_{th} : tension de seuil

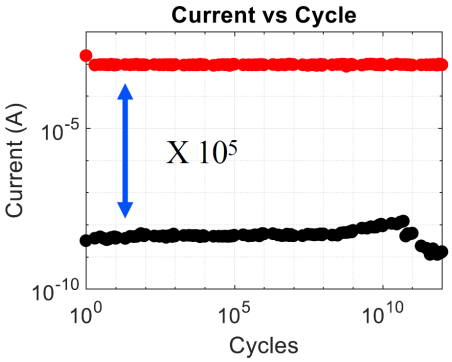


Figure I.28: Test d'endurance de lecture démontrant la très grande endurance des sélecteurs OTS[111].

cogénures amorphes[3] : le passage abrupt d'un état résistif, appelé OFF-state, à un état conducteur et métastable, appelé ON-state, sous l'effet d'un champ électrique lorsque la tension atteint la tension de seuil V_{th}[117]. Lorsque le courant injecté devient inférieur au courant de maintien I_h (holding current en anglais), le matériau retrouve son état résistif. Un phénomène bien connu des sélecteurs OTS est la nécessité de former le dispositif avec un premier pulse électrique[118,119,110,111]. Cette étape est appelée "first firing", et nécessite une tension de commutation V_{fire} supérieure à la tension de seuil V_{th} obtenue après l'initialisation et qui est stable. Egalement, on observe en général une augmentation du courant sous seuil après cette initialisation. La caractéristique I-V typique d'un sélecteur OTS est représentée en **Figure I.27**. A l'image des sélecteurs à filaments métalliques, le sélecteur OTS est le pendant volatile des mémoires à changement de phase : ils sont réalisés à partir de la même famille de matériaux chalcogénures. Cependant, alors que les matériaux PCM peuvent facilement cristalliser, la phase amorphe des matériaux OTS est beaucoup plus stable. Dans les matériaux OTS on observe uniquement la commutation électrique métastable, sans la perte de résistivité du matériau associé à sa cristallisation. Ce mécanisme doit son nom à Stanford Ovshinsky, le premier à l'avoir mis en évidence dans une publication de 1968[117] [4]. Ovonic provient d'une contraction entre son nom, Ovshinsky, et "electronic", donnant le mot "Ovonic". Les caractéristiques principales des sélecteurs OTS sont :

- un comportement bipolaire les rendant compatibles avec les OxRAM et CBRAM[64],
- une densité de courant à l'état ON supérieure à 1 MA/cm^2[111],
- une transition OFF/ON et ON/OFF quasiment instantanée, ce qui permet d'obtenir

3. Il a également été démontré une commutation électrique dans la phase liquide de matériaux chalcogénures[112–115], principalement des alliages Se-Te, ainsi que dans dans des matériaux non chalcogénures comme Cd-Ge-As[116]

4. Il est à noter que Stanford Ovshinsky a déposé un brevet en 1963 pour l'une des applications de ce mécanisme de commutation dans les matériaux chalcogénures amorphes : la mémoire à changement de phase[120].

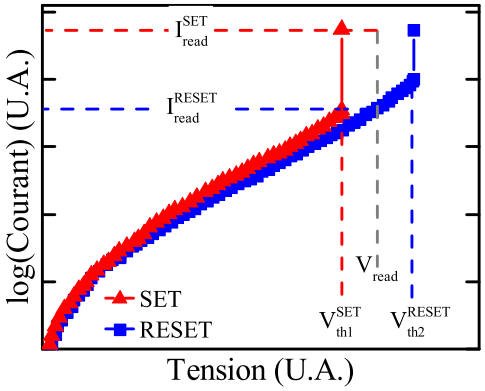


Figure I.29: Caractéristique I-V d'une mémoire auto-limitante à base de chalcogénures amorphes. La tension de seuil du dispositif peut être modulée entre deux valeurs V_{th1}^{SET} et $V_{th^2}^{RESET}$, représentant les deux états SET et RESET, en fonction de la forme du pulse de programmation (voir texte)[131]. L'opération d'écriture s'effectue en appliquant une tension V_{read} entre ces deux valeurs et en discernant deux valeurs de courant I_{read}^{SET} et I_{read}^{RESET} correspondant à respectivement à la lecture d'un état SET et RESET.

des vitesses de lecture et d'écriture très importante,

- une endurance très élevée avec des démonstrations supérieures à 10^{11} cycles de commutation, comme démontré à la **Figure I.28**[111].

Les matériaux OTS sont des matériaux chalcogénures amorphes, c'est à dire constitués d'au moins un élément chalcogène tel que le sélénium et/ou le tellure, ainsi que d'autres éléments permettant de former un verre, généralement issus des colonnes IV et V du tableau périodique. Le fonctionnement et les caractéristiques des matériaux OTS sont détaillés dans les partie I.4 et I.5.2. L'une des principales contraintes de développement des sélecteurs OTS réside dans l'étude et le choix de la composition du matériau permettant d'obtenir une stabilité thermique suffisante pour ne pas que le matériau perde l'homogénéité de sa composition ou cristallise lors de la fabrication du dispositif, durant laquelle le matériau va subir un recuit cumulé d'au moins 400 °C durant 2 heures. Malgré l'ensemble de ses avantages, le sélecteur OTS fonctionne à des tensions plus élevées que les sélecteurs MIEC ou TS. Il peut également présenter des courants de fuites plus importants. Cependant, sa compatibilité avec une mémoire PCM, son endurance élevée et son temps de commutation font du sélecteur OTS le plus avantageux pour des applications Storage Class Memory, comme le montre la commercialisation récente des produit Optane™ par Intel[121], et l'intense travail de recherche et développement qui a été réalisé ces trois dernières années[119,122,123,110,124,111,125–130].

Dans certains matériaux OTS, la tension de seuil n'est pas stable et peut varier en fonction de la forme du pulse électrique, notamment en fonction de son amplitude et de son temps de descente. Ainsi, un sélecteur OTS devient une mémoire auto-limitante en codant l'information dans sa tension de seuil[131,132]. Comme le montre la **Figure I.29**, il est possible de programmer deux tensions de seuil différentes tout en gardant de faibles courants de fuite rendant le dispositif sélecteur non-obligatoire. L'étape de lecture consiste à appliquer une tension intermédiaire entre les 2 valeurs de tensions de seuil et à observer

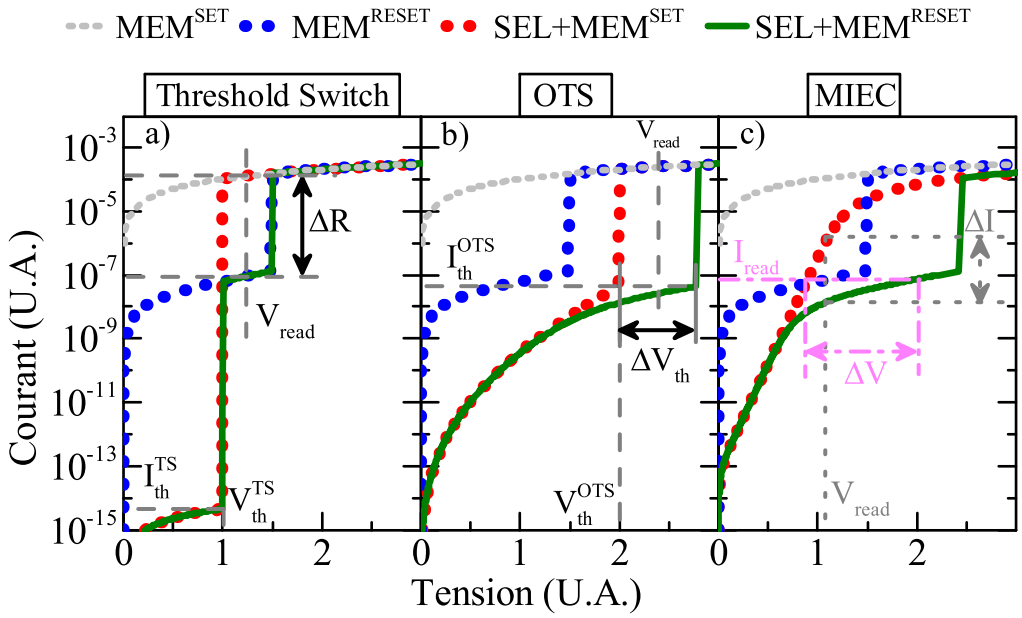


Figure I.30: Schéma de principe des stratégies de lecture pour les différentes technologies de sélecteur : a) filament métallique (Threshold Switch), b) commutation ovonique (OTS) et c) conduction ionique et électronique (MIEC). MEM^{x} : l'état de la mémoire programmé, SEL : sélecteur.

si le dispositif est devenu conducteur ou non. Le matériau étant OTS, lorsque le pulse de lecture n'est plus appliqué, il retourne sur son état OFF. Cependant, la littérature est presque totalement inexistante sur ce sujet, il est donc difficile de juger de la pertinence d'une telle mémoire. Une étude détaillée de ce fonctionnement a été réalisée durant cette thèse et est décrite à la partie IV.3.

I.3.7 Stratégie de lecture

L'ensemble des technologies de sélecteurs BackEnd cités dans le paragraphe précédent sont des dipoles "passifs", au contraire du transistor qualifié de dispositif "actif" car son état bloquant ou passant est déterminé par la tension appliquée sur sa grille. Dans le cas d'une mémoire résistive sélectionnée par un transistor, il suffit d'ouvrir sa grille pour accéder directement à la mémoire et appliquer un pulse de lecture ou de programmation. Dans le cas des sélecteurs BackEnd, l'opération de lecture se révèle plus contraignante, car elle réside sur un subtil jeu de partition de tension entre la mémoire et le sélecteur, déclenchant ou non une commutation.

Différentes stratégies de lecture sont mises en oeuvre en fonction de la caractéristique I-V du sélecteur. L'état SET d'une mémoire résistive a une résistance largement inférieure à la résistance de l'état OFF du sélecteur. Dans ce cas, l'ensemble de la tension s'applique aux bornes du sélecteur et la caractéristique I-V de l'ensemble 1S-1R (1sélecteur-1mémoire) est proche de celle du sélecteur seul. A contrario, l'état RESET de la mémoire

peut avoir une résistance comparable à la résistance de l'état OFF du sélecteur. Une partition de tension a lieu entre les deux éléments, modifiant substantiellement la caractéristique I-V de l'ensemble 1S-1R. L'étape de lecture dépend principalement des propriétés du sélecteur. Plusieurs scénarios de lecture sont envisagés, illustrés à la **Figure I.30**, en fonction du type de sélecteur :

Sélecteur à filament métallique (TS) - Stratégie ΔR : ces sélecteurs sont caractérisés par une tension V_{th}^{TS} et un courant de commutation I_{th}^{TS} très bas. Dans ce cas, indépendemment de l'état de la mémoire, l'ensemble de la tension s'applique aux bornes du sélecteur tant qu'elle ne dépasse pas sa tension de seuil. Ainsi, à la condition que V_{th}^{TS} soit inférieure à la tension de seuil de la mémoire V_{th}^{Mem}, l'étape de lecture consiste à appliquer une tension V_{read} telle que $V_{th}^{TS} < V_{read} < V_{th}^{Mem}$. Le sélecteur devra commuter indépendamment de l'état de la mémoire, et un accès direct à la valeur de résistance est réalisable (**Figure I.30a**). Cette stratégie est dénommée ΔR. Elle est essentiellement permise grâce à la faible tension de maintien de cette technologie de sélecteur, proche de 0V, qui permet de maintenir l'état ON du sélecteur sans affecter l'état de la mémoire. Afin de ne pas perturber les mémoires adjacentes de la matrice par une commutation non désirée lors de la programmation d'un point mémoire, la tension de seuil du sélecteur doit respecter la contrainte $V_{th}^{TS} > 1/2V_{th}^{Mem}$ ou $V_{th}^{TS} > 1/3V_{th}^{Mem}$ en utilisant respectivement la stratégie de polarisation V/2 ou V/3. Il est à noter que le sélecteur commutera à chaque opération de lecture ce qui demande une très grande endurance que les sélecteurs TS n'ont pas forcément,

Sélecteur à commutation ovonique (OTS) - Stratégie ΔV_{th} : Ces sélecteurs sont caractérisés par un courant de commutation I_{th}^{OTS} plus élevé que les sélecteurs à filament métallique. Le courant de maintien, c'est à dire le courant minimum permettant de maintenir l'état ON, est de l'ordre de 100 µA et ne permet pas de mettre en place la précédente stratégie de lecture sans impacter l'état de la mémoire lors de la lecture d'un état RESET. Dans ce cas, la tension de seuil du sélecteur V_{th}^{OTS} doit être supérieure à celle de la mémoire. A l'état SET, l'ensemble de la tension s'appliquant aux bornes du sélecteur, la caractéristique I-V de l'ensemble 1S-1R est proche de celle du sélecteur seul et on obtient $V_{th}^{1S1R-Set} = V_{th}^{OTS}$. Lorsque la mémoire est à l'état RESET, une partition de tension entre le sélecteur et la mémoire va apparaitre lorsque le courant s'approche de I_{th}^{OTS}, créant un décalage de la tension de seuil de l'ensemble 1S-1R, comme indiqué sur la **Figure I.30b**. Cette stratégie est appelée ΔV_{th}. La tension de seuil du sélecteur reste inchangée, mais du fait du partage de tension entre les deux éléments, il faut appliquer une tension plus importante à l'ensemble 1S-1R pour déclencher la commutation du sélecteur, telle que $V_{th}^{1S1R-Reset} = V_{th}^{OTS} + \Delta V_{th}$. Ce décalage en tension est intimement lié à la correspondance entre I_{th}^{OTS} et la caractéristique I-V sous seuil de la mémoire, I_{sub}^{Mem}, car la fenêtre mémoire ΔV_{th} correspond à la tension à appliquer à la PCM pour faire passer le courant I_{th}^{OTS}. On obtient donc une fenêtre mémoire maximale lorsque $I_{th}^{OTS} = I_{th}^{Mem}$. Afin d'éviter une commutation non volontaire lors de la programmation d'un point mémoire, il faut que $V_{th}^{OTS} > V_{prog}/2$ dans le cas d'une polaristaion V/2 ou $V_{th}^{OTS} > V_{prog}/3$ dans le cas d'une polarisation V/3. Dans le cas limite où $V_{prog} = V_{th}^{OTS} + \Delta V_{th}$, alors on a $V_{th}^{OTS} > \Delta V_{th}$ pour une polarisation V/2 et $V_{th}^{OTS} > \Delta V_{th}/2$ pour une polarisation V/3. Enfin, dans la situation optimale pour

laquelle $\Delta V_{th} = V_{th}^{Mem}$, alors on obtient comme condition : $V_{th}^{OTS} > V_{th}^{Mem}$ lorsqu'une polarisation V/2 est utilisée [5]. Avec cette stratégie de lecture, le sélecteur commute lorsque la mémoire est à l'état SET avec le risque de modifier l'état programmé. Une étape de réécriture après la lecture peut donc être nécessaire,

Sélecteur à conduction ionique et électronique (MIEC) - Stratégie ΔI et ΔV : les sélecteurs MIEC ne présentant pas de commutation, l'étape de lecture est plus simple et peut se réaliser de deux façons (**Figure I.30c**). Une première consiste à appliquer une tension fixe V_{read} et à comparer les deux niveaux de courant dépendant de l'état de la mémoire (stratégie ΔI). Une deuxième possibilité est d'appliquer un courant fixe I_{read} et de comparer la tension à appliquer pour l'atteindre (stratégie ΔV). Cette dernière est celle utilisée pour la lecture des mémoires Flash NAND.

Chaque sélecteur a sa propre spécificité, modifiant les stratégies de programmation et de lecture. Le **Table I.3** récapitule les principales propriétés de chaque sélecteur, définit la stratégie de lecture à utiliser, et propose la mémoire à intégrer avec les différents types de sélecteurs. En se focalisant sur le sélecteur OTS, plusieurs remarques peuvent être formulées :

- une lecture fiable requiert un contraste de résistance important entre les 2 états de la mémoire ce qui exclut l'utilisation de mémoires magnétiques,
- l'utilisation d'une mémoire caractérisée par un état RESET hautement résistif est bénéfique permettant d'abaisser le courant de commutation du sélecteur, et donc son courant de fuite. Un état RESET hautement résistif peut être facilement atteint avec une PCM, les OxRAM et CBRAM étant en général caractérisées par une valeur plus faible de résistance,
- la fenêtre de lecture étant en lien avec la tension de seuil de la mémoire, l'utilisation d'une mémoire avec une tension de seuil importante (> 1 V) permet d'avoir une large fenêtre de lecture. Dans une structure 1S-1R de la littérature intégrant une PCM et un OTS dans un puce d'une capacité totale de 128 Gb, le matériau PCM est optimisé pour avoir une tension de seuil importante[125],
- la fenêtre de lecture étant fortement dépendante de l'état RESET de la mémoire, on peut s'imaginer que la forte dispersion de l'état RESET d'une OxRAM ou CBRAM va engendrer une forte variabilité de la tension $V_{th}^{1S1R-Reset}$ pouvant réduire la fenêtre mémoire,
- l'initialisation du sélecteur OTS peut devenir problématique lorsqu'il est intégré avec une OxRAM ou une CBRAM qui requiert également une initialisation. Il peut en résulter une tension d'initialisation de l'ensemble 1S-1R particulièrement importante pouvant dégrader le dispositif et nécessiter une circuiterie dédiée pour cette unique étape. Cependant, ce problème peut être contourné lorsque le sélecteur est intégré avec une mémoire PCM en respectant les conditions suivantes : 1) la mémoire PCM est cristalline en sortie de fabrication (équivalent à un état SET), 2) la tension d'initialisation du sélecteur est telle que $V_{fire} \leq V_{th}^{OTS} + \Delta V_{th} \leq V_{prog}$,
- pour une même fenêtre mémoire 1S-1R, la stratégie de lecture V/3 permet d'utiliser un sélecteur OTS avec une tension de seuil plus faible que la stratégie V/2.

5. En avance de phase par rapport au contenu de cette thèse, une valeur élevée de la tension de seuil de l'OTS est privilégiée pour diminuer le courant de fuite.

Stratégie de lecture	Point clé du sélecteur	Technologie de sélecteur	Mémoire envisageable	Avantages	Inconvénients
ΔR	Paramètres de maintien (I_h et V_h) faible	TS	OxRAM CBRAM	Faible V_{prog} Faible I_{leak} Lecture non destructive	Endurance limitée I_{prog} limité
ΔV_{th}	$I_{th} \sim I_{sub}^{Mem}$	OTS	PCM	Endurance élevée Rapidité de fonctionnement	V_{prog} élevée Lecture destructive
ΔV,ΔI	Continuité électrique	MIEC	OxRAM CBRAM PCM	Lecture non destructive Compatible avec toutes les mémoires	Endurance limitée

Table I.3: Récapitulatif des stratégies de lecture possible en fonction du type de sélecteur. Une technologie de mémoire potentiellement compatible et pertinente est également proposée selon le type de sélecteur.

I.3.8 Sélectivité et courant total de lecture

La sélectivité ou facteur de non linéarité à V/2 (selectivity et non-linearity factor en anglais) est un paramètre souvent rencontré dans la littérature pour décrire un sélecteur. Elle correspond au ratio entre le courant de lecture d'un état SET (le courant de référence) et le courant de fuite du sélecteur à 1/2 V_{read}, comme montré dans la **Figure I.31** reprenant les simulations préalablement exposées à la **Figure I.30**b. La sélectivité est subjective dans le sens où elle dépend du courant de lecture désiré. Cette valeur n'est pas directement dépendante du sélecteur mais d'une limitation externe, telle que le transistor d'accès de la ligne. Ainsi, pour un même courant de fuite, plusieurs valeurs de sélectivité peuvent être calculées, et la comparaison directe de sélecteurs par leur sélectivité peut s'avérer trompeuse. Govoreanu *et al.*[123] proposent une comparaison de différentes technologies de sélecteur, comparant leur sélectivité avec le courant supporté à l'état ON. Or, on peut s'apercevoir que la sélectivité du sélecteur de Samsung, d'environ 10^2, est mesurée avec un courant de référence de 100 µA, alors qu'un courant de référence de 450 µA est utilisé pour calculer la sélectivité du sélecteur de l'étude. Dans une autre publication[133] un courant de référence de 1mA est utilisé. Lorsque le sélecteur seul est étudié, le courant de fuite est généralement mesuré à 1/2 V_{th}. Dans le but de ne fournir que des valeurs objectives, seule la valeur du courant de fuite du sélecteur mesurée à 1/2 V_{th} sera fournie dans ce manuscrit, et les éventuelles comparaisons avec d'autre sélecteurs ne s'effectueront que sur ce paramètre et non la sélectivité.

Comme indiqué dans la partie I.2.3.2, les courants de fuite inhérents à la matrice crossbar peuvent pertuber l'étape de lecture. Dans le cas d'une polarisation de la matrice de type V/2, l'ensemble des points mémoires le long de la même colonne et de la même

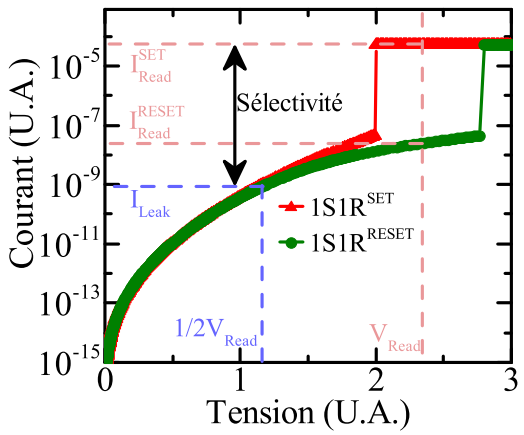


Figure I.31: Caractéristique I-V simulée d'un ensemble OTS+PCM. La sélectivité se définit comme le ratio entre le courant de lecture d'un état SET (I_{read}^{SET}) et le courant de fuite I_{leak} à $1/2V_{Read}$ (tension de lecture). Le courant de lecture est limité à 50 µA.

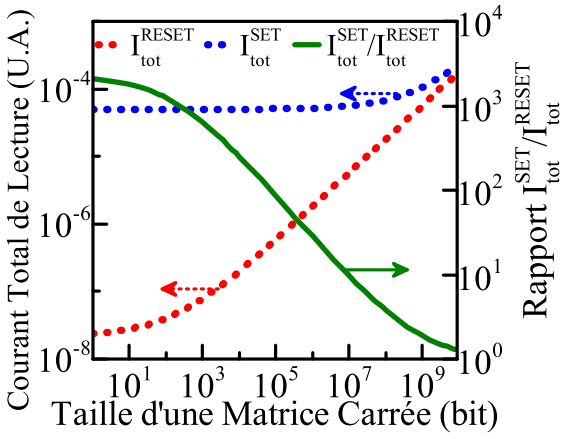


Figure I.32: Evolution du courant total de lecture d'un point mémoire en fonction de la taille d'une matrice carrée en utilisant une polarisation de type V/2. Les paramètres électriques utilisés proviennent de la **Figure I.31**.

ligne que le point sélectionné vont contribuer à l'établissement d'un courant parasite dû à la présence d'une tension résiduelle V/2. La somme de ces courants peut être telle qu'il devient alors impossible de différencier un état SET d'un état RESET. Le courant total de lecture, peut être considéré comme la somme du courant de lecture du point sélectionné et de la somme des courants de fuite. Ainsi, dans le cas d'une matrice carrée de dimension $n \times n$ utilisant une polarisation de type V/2, le courant total de lecture d'un état SET (respectivement RESET) est $I_{tot}^{SET} = I_{read}^{SET} + 2(n-1) \times I_{leak}$ (respectivement $I_{tot}^{RESET} = I_{read}^{RESET} + 2(n-1) \times I_{leak}$). Le ratio $I_{tot}^{SET}/I_{tot}^{RESET}$ donne le rapport de courant que la circuiterie de lecture devra être capable de discerner. Un exemple est donné en **Figure I.32**, utilisant les valeurs numériques de la **Figure I.31**. L'augmentation des courants de fuite avec la taille de la matrice impacte essentiellement I_{read}^{RESET}, fermant progressivement la fenêtre de lecture en courant et représentant l'une des limitations sur la taille maximale de la matrice réalisable.

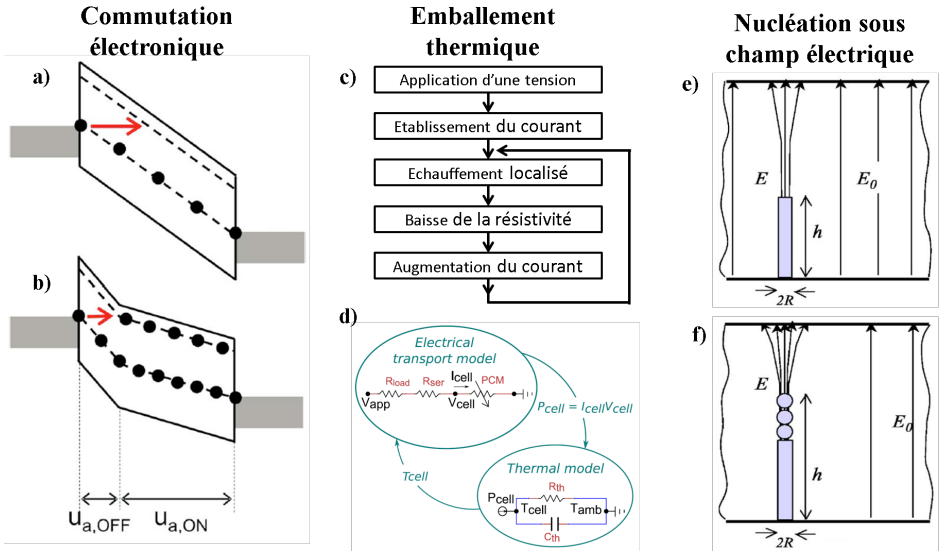


Figure I.33: Mécanismes de commutation proposés dans la littérature. (a et b) une commutation purement électronique[50]. (c et d) un emballement thermique[134]. (e et f) une nucléation assistée par le champ électrique[135].

I.4 Les sélecteurs OTS

Comme nous l'avons vu, les sélecteurs OTS représentent une solution adaptée à la réalisation de systèmes mémoires à haute densité et à haute vitesse de fonctionnement. Nous allons voir dans les paragraphes suivants les détails du fonctionnement de ces dispositifs, en nous focalisant sur le mécanisme de commutation, le mécanisme de conduction des états OFF et ON, leur dynamique temporelle et l'impact de la température sur leurs propriétés.

I.4.1 Principe de fonctionnement : la commutation et son mécanisme

Plusieurs théories tentent d'expliquer le mécanisme de commutation OTS, sans que l'une d'elles fasse l'unanimité. Elles se basent sur trois phénoménologies différentes : une commutation purement électronique, un emballement thermique, ou une nucléation activée par le champ électrique. Ces mécanismes de commutation ont été développés pour les mémoires PCM et peuvent être étendus aux sélecteurs OTS, l'origine de la commutation étant commune.

Une commutation électronique : il est souvent admis que la commutation OTS est purement électronique[50]. A l'état OFF, la conduction suit une relation de type Poole-Frenkel, avec une distribution uniforme du champ et des charges à l'intérieur du matériau (**Figure I.33a**). Il peut arriver qu'à une certaine valeur de champ électrique, le transfert par effet tunnel d'électrons de la cathode vers des états localisés énergétiquement très proches de la bande de conduction engendre une répartition hors-équilibre des électrons à l'intérieur du matériau (**Figure I.33b**). Il en résulte une non homogénéité du champ électrique, le peuplement d'états localisés très proches de la bande de conduction, normalement vides, et le déclenchement

de la commutation.

Un emballement thermique : en se basant sur la faible conductivité de la chaleur des matériaux PCM ainsi que sur l'efficacité du confinement thermique des PCM sur les noeuds avancés, une étude propose un mécanisme de commutation basé sur un emballement thermique par effet Joule[134]. Une conduction électrique de l'état RESET de la PCM de type Poole-Frenkel est coonsidérée. Elle est dépendante de la température comme indiqué dans la partie I.2.1.4. L'origine de la commutation est un échauffement localisé dans le matériau par effet Joule qui va abaisser sa résistivité. Il en découle une augmentation du courant traversant le matériau, et donc un échauffement plus important rabaissant encore la résistivité du matériau (**Figure I.33c et d**). Ainsi, un tel emballement thermique permettrait d'atteindre le niveau de résistance de l'état ON en utilisant uniquement une élévation de la température dans une conduction de type Poole-Frenkel.

Une nucléation sous champ électrique : les deux théories précédentes ne peuvent expliquer la dépendance temporelle du stress électrique sur la tension de seuil du mécanisme OTS, expliquée plus en détail dans la partie I.4.3. Pour se faire, une théorie basée sur la formation et la croissance d'un *nucleus* cristallin, assisté par l'application d'un champ électrique, a été développée[135,136]. Le *nucleus* y est simplifié par un cylindre se formant à une électrode (**Figure I.33e**) et se propageant à l'intérieur du matériau vers l'autre électrode (**Figure I.33f**). Cette théorie est également capable d'expliquer les paramètres de maintien (holding) : si le rayon du cylindre n'atteint par le rayon critique de nucléation, alors le cristal n'est pas stable et il se dissout lorsque la tension n'est plus appliquée.

I.4.2 La conduction électrique à l'état OFF et ON, et première commutation

De la même façon que la conduction électrique de l'état RESET des mémoires PCM est considérée de type Poole-Frenkel (voir la partie I.2.1.4), la conduction électrique de l'état OFF des sélecteurs OTS est également interprétée comme une conduction de type Poole-Frenkel. Rappelons que dans ce type de conduction, le transport électronique se fait de proche en proche, d'un état électronique localisé à un autre en "sautant" par la bande de conduction. L'énergie d'activation de la conduction électrique, c'est-à-dire la barrière d'énergie que l'électron doit franchir, est minimisée sous l'effet du champ, et est apportée par une interaction électron-phonon. La conductivité du matériau dépend donc du champ électrique et de la température.

Bien que la conduction de l'état OFF ait été intensivement étudiée, notamment à cause de son intérêt pour la modélisation des courants de fuites, peu d'études contemporaines se sont penchées sur la nature de l'état ON. La majorité des études s'intéressant à l'état ON sont datées des années 1970 et utilisent de larges dispositifs micro-métriques. Les conclusions associées peuvent ne plus être applicables lorsque le matériau est intégré dans des dispositifs avec des dimensions réduites, modernes. Notamment, l'aspect filamentaire de la zone commutée a été mis en évidence par différentes observations, démontrant que le diamètre du filament est dépendant du courant injecté à l'état ON, illustré à la

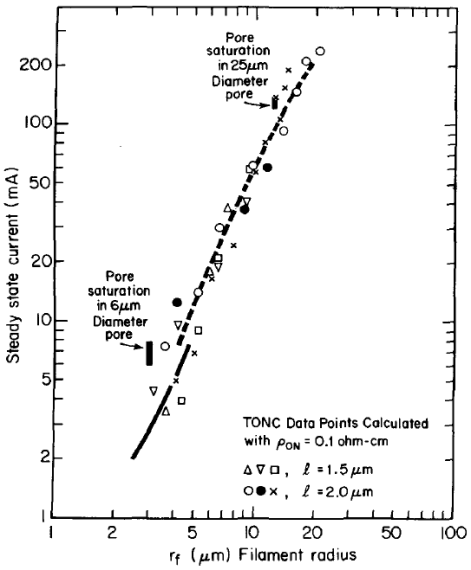


Figure I.34: Estimation de la taille du filament r_f en fonction du courant injecté (Steady state current)[137].

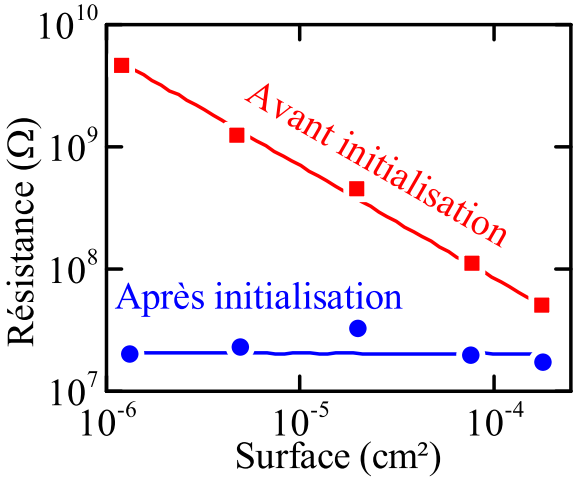


Figure I.35: Après l'initialisation, la résistance du dispositif n'est plus dépendante de la surface suggérant une modification localisée du matériau[138].

Figure I.34, et suggérant une densité de courant constante[137]. A la vue des dimensions du filament, il faut le différencier de celui utilisé dans les OxRAM ou CBRAM, pour lesquelles il est de l'ordre de l'atome ou du nanomètre. Dans les études des années 1970, le diamètre estimé est bien plus important, de la dizaine de nanomètres à plusieurs micromètres en fonction du courant. Il a également été démontré que dans un dispositif électrique dont le matériau OTS a des dimensions limitées, dépasser le courant donnant la taille de filament égale à la dimension du dispositif peut détériorer de façon permanente les caractéristiques du dispositif (sur-courant)[137]. L'augmentation de la température à l'intérieur du filament dans des dispositifs micrométriques a été estimée à quelques dizaines de degrés celsius[139]. Dans le cas d'une utilisation en sur-courant, de bien plus fortes augmentations de température peuvent être envisagées permettant notammment d'atteindre la fusion du matériau dans le cas d'une PCM par exemple. Il existe donc une incertitude à savoir si le matériau est toujours solide ou est devenu liquide lorsqu'il est dans l'état ON.

L'initialisation du sélecteur OTS peut correspondre à une modification permanente du matériau, comme une réorganisation ou une ségrégation, lors de la première commutation. En généralisant, on peut penser que la structure du matériau tel qu'il est déposé ne correspond pas à la structure du matériau ayant subi une première commutation, et que le matériau impliqué dans le filament présente une conductivité plus importante que le matériau déposé. Il peut donc être envisageable de réduire, si ce n'est d'éliminer, cette étape d'initialisation en travaillant sur la structure du matériau chalcogénure déposé. Il a été démontré que l'ajout de H dans le plasma de pulvérisation lors du dépôt du matériau permet d'éliminer cette étape d'initialisation[140]. Avant l'étape d'initialisation, il a été observé une relation de proportionnalité entre le courant de fuite et la dimension du dispositif, indiquant que l'ensemble du matériau entre les électrodes participe

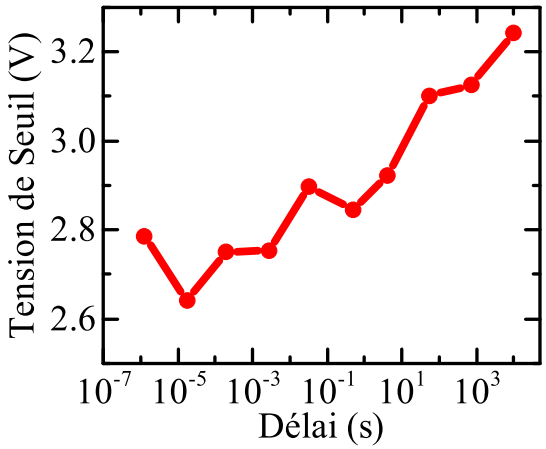


Figure I.36: Evolution de la tension de seuil d'un sélecteur OTS en fonction du délai entre deux pulses électriques[141].

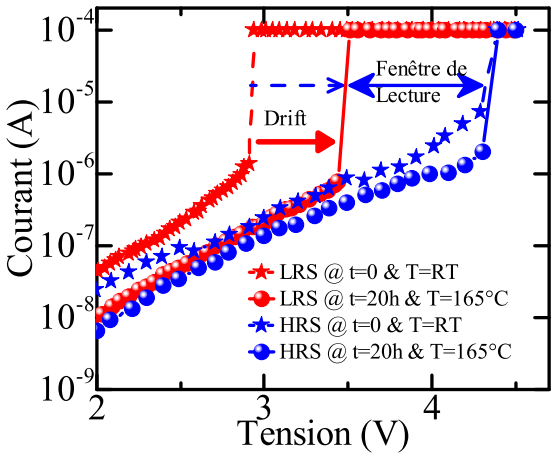


Figure I.37: Caractéristique I-V d'une co-intégration OTS+OxRAM. L'augmentation de la tension de seuil du sélecteur à cause du drift réduit la fenêtre de lecture en augmentant V_{th}^{1S1R} quand la mémoire est à l'état SET[64].

de façon uniforme à la conduction électrique. Cependant, après l'initialisation, il a été observé que le courant de fuite devient constant et indépendant de la surface, comme illustré à la **Figure I.35**, renforçant l'idée d'une nature filamentaire de la commutation[138,141]. La mesure de l'évolution du courant de fuite en fonction de la dimension peut être une solution pour estimer la taille de la zone mise en jeu dans la commutation. Une étude sur 3 matériaux (C-Te, B-Te et Al-Te) laisse penser que cette dimension est dépendante du matériau et de son épaisseur mais qu'elle peut être comprise entre (30 nm^2) et (70 nm^2)[126]. Une autre étude dans Ge-Se[141] suggère également une dimension inférieure à (70 nm^2).

I.4.3 La dynamique temporelle des sélecteurs OTS : Drift et stress électrique

Une dimension temporelle impacte les propriétés électriques des sélecteurs OTS. Une augmentation progressive de la tension de seuil ainsi que la diminution des courants de fuite au cours du temps est observée. Ce phénomène, appelé drift, est inhérent à l'utilisation de matériaux amorphes et trouve son origine dans la relaxation de la structure du matériau. Cette dernière est en général très désordonnée, avec la présence de liaisons chimiques énergétiquement non favorables qui se dissocient pour former des liaisons plus favorables. La disparition progressive au cours du temps de ces défauts tend à rapprocher la structure locale de la phase amorphe vers l'ordre local du cristal[142] [6]. Ces défauts

6. Le phénomène détaillé ici décrit la théorie de la relaxation structurale étudiée dans les verres réalisés par fusion-trempe. L'étude du drift dans des couches minces de GeTe déposées par pulvérisation met en évidence un autre mécanisme : la ségrégation d'une phase Ge et d'une phase Te au cours du drift[143].

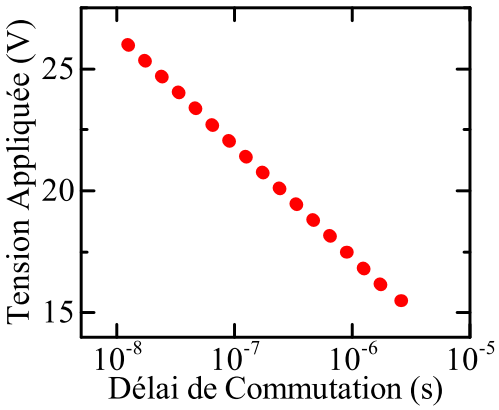


Figure I.38: Evolution du délai de commutation en fonction de la tension appliquée. Le délai de commutation augmente exponentiellement avec une diminution de la tension appliquée[145].

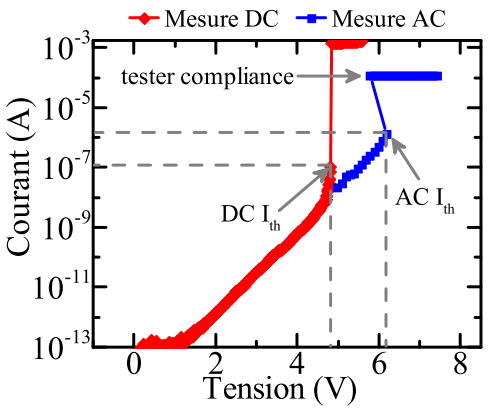


Figure I.39: a) Caractéristiques I-V d'un OTS mesuré en mode quasistatique (DC) et en mode pulsé (AC). Un long stress électrique (mesure DC) sous-estime les paramètres électriques observés en mode pulsé représentatif du fonctionnement réel du dispositif[146].

structuraux sont à l'origine des états électroniques peuplant le gap du matériau. C'est par le biais de ces mêmes états électroniques que la conduction électrique prend place. Ainsi, cette relaxation est activée en température et induit une augmentation de la résistivité du matériau, ainsi que d'une légère augmentation du gap optique qui peut être vue comme découlant d'une diminution du désordre à l'intérieur du matériau et la suppression d'états électroniques en bord de bande[53,20,144]. La **Figure I.36** montre l'évolution de la tension de seuil d'un sélecteur OTS en fonction du délai après l'application d'un pulse électrique. Le drift de la tension de seuil du sélecteur peut dégrader les performances d'un dispositif 1S1R en réduisant progressivement la fenêtre mémoire. Il a été démontré dans une co-intégration OTS+OxRAM (**Figure I.37**) que le drift du sélecteur induit une augmentation de $V_{th}^{1S1R-Set}$, sans modification importante de $V_{th}^{1S1R-Reset}$, induisant ainsi la diminution progressive de la fenêtre de lecture.

Le sélecteur OTS peut commuter à des tensions anormalement basses si un stress électrique long lui est appliqué[117,145]. Ce phénomène est équivalent au claquage d'un diélectrique dont le champ de claquage est dépendant du temps d'application du stress électrique, appelé Time Dependent Dielectric Breakdown (TDDB)[147,148]. On peut définir un temps de commutation comme le temps entre le début de l'application de la tension et le moment où l'OTS commute dans son état conducteur. La **Figure I.38** montre le temps de commutation en fonction de la tension appliquée, mettant en évidence que le temps de commutation augmente exponentiellement lorsque la tension appliquée diminue. La **Figure I.39** compare la caractéristique I-V d'un OTS mesurée en pulsé (AC) avec celle mesurée en quasistatique (DC). La mesure en DC sous-estime à la fois la tension et le courant de seuil du dispositif. Cette différence provient du temps de mesure au cours duquel le dispositif est soumis à un stress électrique, de l'ordre de la µs pour la mesure en AC à la seconde pour la mesure en DC. Outre son implication sur la qualité et la pertinence des

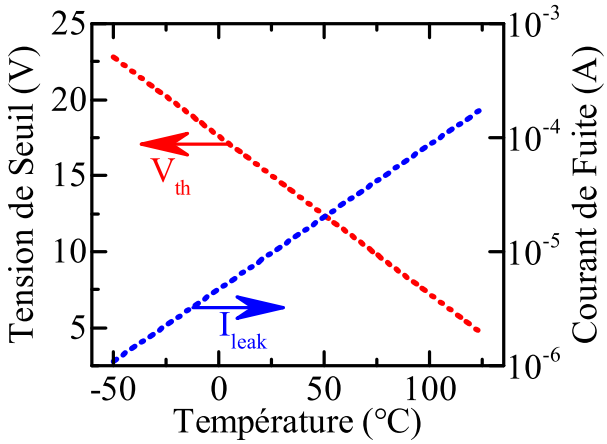


Figure I.40: Evolution de la tension de seuil V_{th} et du courant de fuite I_{leak} en fonction de la température[145].

tests électriques, ce phénomène peut intervenir également dans le fonctionnement d'une matrice lors de l'écriture à la suite de plusieurs points mémoires le long de la même ligne. Dans le cas d'une polarisation V/2, l'utilisation d'une importante tension de programmation $V_{prog} > V_{th}^{1S1R-Reset}$ peut perturber les points mémoires à moitié sélectionnés situés sur la même ligne et voyant une tension résiduelle $V = V_{prog}/2$. Si $V_{prog}/2 \approx V_{th}^{1S1R-Set}$, alors il y a un risque qu'un point mémoire non sélectionné à l'état SET commute inopinément à cause d'un stress électrique trop long. Une façon de se prémunir de cet effet est d'augmenter la tension de seuil du sélecteur afin d'avoir $V_{th}^{OTS} << \frac{1}{2}V_{prog}$.

I.4.4 L'influence de la température sur le sélecteur OTS

La température est un facteur extérieur important à prendre en compte dans le fonctionnement d'un dispositif OTS. Outre le fait que la température accélère le mécanisme de drift ou qu'elle puisse modifier le matériau, elle peut également avoir un impact important sur la tension de seuil ainsi que sur les courants de fuites. Une décroissance linéaire de la tension de seuil est observée avec la température ainsi qu'une augmentation exponentielle des courants sous seuil[145] à cause de la conduction électrique de type Poole-Frenkel, comme illustré par la **Figure I.40**.

La modification des propriétés du sélecteur par la température modifie également les propriétés d'une co-intégration 1S1R. Comme indiqué dans la partie I.3.7, la fenêtre de lecture dépend de la bonne adéquation entre le courant de seuil I_{th} du sélecteur et la caractéristique I-V de la mémoire dans l'état RESET. Or, les 2 sont dépendants de la température et augmentent avec celle-ci. On imagine aisément que si les 2 caractéristiques augmentent de façon différente, la fiabilité de la fenêtre de lecture risque de s'en retrouver déteriorée.

Au niveau de la matrice, une augmentation de la température induit une augmentation exponentielle des courants de fuites, perturbant également la fiabilité de la lecture et

limitant d'autant la taille maximum de la matrice réalisable. Un compromis peut devoir être fait dans le tryptique taille de matrice - température maximum de fonctionnement - application visée.

I.5 Les matériaux chalcogénures : leurs structures et leurs contraintes sur le dispositif sélecteur

I.5.1 Structure du matériau et propriété de changement de phase

L'important contraste des propriétés électroniques entre la phase amorphe et la phase cristalline des matériaux PCM s'explique par une différence d'ordre local, c'est-à-dire de la façon dont les atomes se lient les uns aux autres. La grande majorité des études sur la structure des matériaux chalcogénures s'est focalisée sur les matériaux à changement de phase comme GeTe ou les alliages pseudo-binaires GeTe-Sb_2Te_3, dont la composition $Ge_2Sb_2Te_5$ est une référence. Ainsi, dans ce manuscrit, de nombreuses références concerneront la structure des matériaux PCM.

La valence d'un atome est souvent simplifiée par la règle de l'octet, reposant sur l'observation qu'un atome tend généralement à se lier à d'autres atomes de façon à obtenir 8 électrons dans sa couche de valence. On peut donc calculer le nombre de liaisons que l'atome réalise par la règle $Z = 8 - N$ où Z correspond au nombre de coordination de l'atome et N correspond à son nombre d'électrons de valence [7] s et p. Les matériaux chalcogénures étudiés au cours de cette thèse sont composés des éléments provenant des colonnes IV (Si/Ge), V (As/Sb) et VI (Se/Te). Il est donc attendu que pour chaque colonne, l'élément forme respectivement 4, 3 et 2 liaisons. Cette relation est vérifiée dans les verres et cristaux d'oxyde comme SiO_2 ou GeO_2 [8], cependant, elle n'est plus valide dans les cristaux de chalcogénures telles que GeTe, GST, As_2Te_3, Sb_2Te_3, As, Sb. En prenant comme exemple le GeTe rhombohédrique, l'ordre local du matériau attendu si la règle de l'octet est respectée est une structure tétraédrique $GeTe_4$ avec des angles de liaisons d'environ 109°, résultant d'une hybridation sp^3 comme pour les oxydes $GeO_{4/2}$ [9] ou $SiO_{4/2}$. Or, il s'avère que l'ordre local majoritaire autour d'un atome de Ge dans la phase cristalline du GeTe est un octaèdre distordu $GeTe_6$ formant des liaisons à environ 90° [150]. La phase amorphe de GeTe obtenue par trempe thermique (dit "melt-quench") du liquide est caractérisée par la présence à la fois de motifs octaédriques mais également de motifs tétraédriques, dans une proportion 70/30 respectivement. Il est à noter que que les motifs octaédriques sont en général fortement distordus : l'atome de Ge peut se retrouver lié plus fortement à 4 atomes de Te avec des angles de liaison approchant les 90°, ne correspondant pas à une structure tétraédrique [151].

Un tel arrangement est obtenu du fait que seuls les électrons p sont utilisés pour la formation des liaisons. Ces derniers forment des orbitales orthogonales entres elles, à l'origine des motifs octaédriques. Le fait que la différence entre les énergies des électrons

7. N correspond également au numéro de colonne à laquelle l'atome appartient dans le tableau périodique

8. Il est à noter que GeO_2 présente un polymorphisme lorsqu'une pression est imposée au matériau. L'ordre local passe d'un motif tétraédrique GeO_4 à un octaèdre GeO_6 lorsque la pression appliquée augmente jusqu'à 15 GPa. Cette transition est métastable et le matériau retrouve son organisation sous forme de tétraèdres lorsque la pression n'est plus appliquée. [149]

9. La notation $GeO_{x/y}$ indique que la coordinence Ge-O est égale à x et qu'un atome O forme y liaisons.

Cation (VI) / Chalcogène (IV)	C	Si	Ge	Sn	Pb
O	CO_2	SiO_2	GeO_2	SnO_2	PbO_2 **PbO**
S	CS_2	SiS_2	GeS_2	SnS_2 **SnS**	**PbS**
Se	CSe_2	$SiSe_2$	$GeSe_2$ **GeSe**	**SnSe**	**PbSe**
Te	CTe_2	$SiTe_2$ **SiTe**	**GeTe**	**SnTe**	**PbTe**

Table I.4: Stœchiométrie des composés cristallins IV-VI existant. IV-VI_2 indique un ordre local tétraédrique, alors que IV-VI indique un ordre local octaédrique. On s'aperçoit que plus les atomes sont gros, plus la conformation octaédrique est favorisée. Table inspirée de[156].

s et p est grande ne favorise pas la formation d'une hybridation sp^3. La comparaison des densités d'états partielles, décomposées selon les électrons p et s, montrent clairement que dans le cas du SiO_2 une hybridation sp^3 a lieu[152], où les niveaux énergétiques des électrons s et p composent la bande de valence, alors que dans le cas de $Ge_1Sb_2Te_4$[153] ou d'alliages OTS comme Si-Te[154], les niveaux d'énergie des électrons s et p sont bien séparés, les électrons s n'intervenant presque pas dans la bande de valence. Un autre aspect est également à prendre en compte concernant la stabilité d'une structure octaédrique par rapport à une structure tétraédrique : les forces de répulsion. La répulsion atomique entre les atomes liés à un même atome peut contrebalancer les remarques précédentes et favoriser une structure tetraédrique. La formation d'un octaèdre avec 6 atomes est dense et requiert intrinsèquement une longueur de liaison suffisament grande afin d'assurer un espace suffisant entre les atomes pour ne pas que les forces de répulsion deviennent plus importantes que les forces de cohésion. Dans un tel cas, un motif tétraédrique, avec une hybridation sp^3 est favorisé. Des simulations *ab initio* montrent que les tétraèdres de la phase amorphe de GeTe[142] ou de $Ge_2Sb_2Te_5$[155] sont composés d'au moins un autre atome de Ge, formant des motifs Ge-[$GeTe_3$]. La structure tétraédrique y est stabilisée grâce à la présence d'une liaison courte Ge-Ge. Il est de même observé que la longueur moyenne de liaison est de 2.73 Å dans un tétraèdre, alors qu'elle est de 2.82 Å dans un octaèdre. Ainsi, on imagine aisément qu'une structure tétraédrique est favorisée lorsque le matériau est composé d'atomes petits, alors que l'utilisation de gros atomes favorise une structure octaédrique. Cette remarque est mise en avant dans le **Table I.4**, montrant que l'utilisation d'atomes de taille importante, que ce soit pour l'élément chalcogène ou pour le cation, favorise une structure octaédrique. Un polymorphisme est également présent pour certains alliages, comme $GeSe_x$, pour lesquels on peut retrouver la co-existence des 2 structures.

Autre particularité de ces matériaux, ils ne forment pas forcément des octaèdres avec 6 liaisons de longueurs identiques. Leur structure peut présenter des distorsions, appelée distorsions de Peierls. En prenant, par exemple, un réseau d'atomes 1D, la struc-

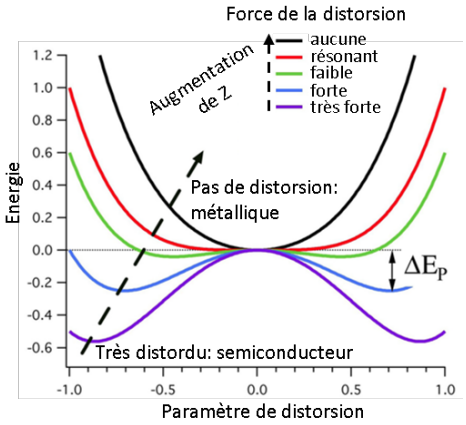


Figure I.41: L'amplitude de la distorsion de Peierls minimisant l'énergie de la structure dépend du numéro atomique des éléments considérés[156].

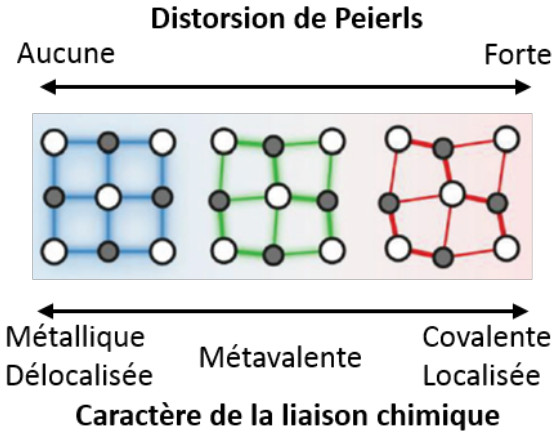


Figure I.42: La distorsion de Peierls modifie la structure cubique d'une hybridation p. Une faible distorsion permet d'obtenir une liaison métavalente[158].

ture à l'équilibre peut ne pas être une chaine d'atomes également espacés, mais une chaine présentant une alternance de liaisons courtes et de liaisons longues en fonction du nombre moyen d'électrons[157]. Cette double périodicité permet d'optimiser la structure électronique du matériau en y ouvrant un gap au niveau de fermi[156]. La structure cristalline d'un arrangement octaédrique peut être attendue comme purement cubique et métallique. Cependant, la présence des distorsions de Peierls, qui déforment le cristal, peut le rendre semi-conducteur. Par exemple, la structure cubique de GeTe et des GST est composée de plans intermixés Ge/Sb/Vo (sites vacants) et de plans purs de Te dans les plans (111) du cristal. Les distorsions de Peierls étirent la maille cubique dans la direction perpendiculaire aux plans (111). Ainsi, la maille cristalline de GeTe est une déformation d'un cube présentant un angle $\alpha = 88.35°$. Souvent caractérisée de "distorted rock-salt NaCl-type structure", elle peut être également définie comme une structure rhombohédrique. Il est à noter qu'à haute température, environ 430 °C, la distorsion de Peierls de GeTe disparait, laissant place à une structure purement cubique qui n'existe qu'à haute température. Globalement, on observe une tendance montrant que plus le numéro atomique de l'élément est petit, et plus la distorsion de Peierls est importante, comme montré sur la **Figure I.41**. Une forte distorsion implique également une localisation électronique à cause de la présence du gap dans la structure électronique. Ainsi, plus la distorsion est importante, et plus le matériau aura un caractère semiconducteur, voir isolant.

La nature des liaisons chimiques dans cette classe de matériaux est également sujette à quelques débats. Dès 1973[159], le caractère métallique de la phase cristalline a été expliqué par la formation de liaisons résonantes comme dans le cycle aromatique du benzène. 30 ans plus tard, cette idée à été reprise et étudiée plus intensivement dans les matériaux PCM[160]. Dans une liaison résonante, en considérant 3 atomes alignés et équidistants, il y a une délocalisation d'un électron de l'atome central le long des 2 liaisons de part et d'autre de cet atome. L'électron résonne entre les 2 liaisons, avec une probabilité égale de

s'y trouver. Cependant, de nouvelles études tendent à montrer que les liaisons de la phase cristalline des matériaux PCM ne sont pas résonantes, mais d'un nouveau type, appelé métavalent[158,161,162]. Les auteurs se basent notamment sur l'évolution des propriétés du matériau lorsqu'ils sont soumis à des contraintes externes comme une pression ou une augmentation de la température. Il s'avère que le matériau réagit différemment par rapport aux matériaux résonants, ce qui a justifié de définir une nouvelle liaison, la liaison métavalente, différente des autres liaisons existantes (hydrogène, métallique, covalente, ionique et résonante). La **Figure I.42** montre que la liaison métavalente se situe entre la liaison métallique et la liaison covalente. Elle est délocalisée et ne peut exister qu'avec de faibles distorsions sous peine de casser la délocalisation électronique. La présence à la fois des liaisons métavalentes ainsi que des distorsions de Peierls faibles donne un caractère fortement anharmonique aux liaisons du cristal[163,164]. Cette propriété rend ces matériaux encore plus particuliers, se traduisant par des propriétés physiques et structurales fortement dépendantes des paramètres extérieurs comme la température ou la pression, mais elle induit également une conductivité thermique faible du fait d'une importante diffusion des phonons, ce qui rend ces matériaux intéressant pour la thermoélectricité[165] comme Bi_2Te_3[166,167], Sb_2Te_3[168] ou même les alliages de GST[169,170] entre autres.

Nous l'avons vu, la structure et les propriétés physiques des matériaux chalcogénures représentent un domaine d'étude à part entière, dont il reste encore beaucoup de points à élucider. La particularité de ces matériaux, le fort contraste entre les propriétés de la phase amorphe et celles de la phase cristalline, repose sur un équilibre très délicat, fragile, entre forces de répulsion et forces de cohésion, distorsion, et nature de la liaison chimique.

I.5.2 Les matériaux OTS

La composition chimique des matériaux OTS est souvent complexe afin de satisfaire de nombreuses spécifications décrites précédemment : une bonne stabilité thermique pour supporter les recuits au cours des étapes de fabrication (on peut estimer dans une première approximation qu'ils représentent un recuit cumulé d'environ 400 °C durant 2 heures), une endurance élevée, un courant de fuite faible, et une tension et courant de seuil adaptés à la mémoire résistive co-intégrée.

Parmi les alliages binaires ou ternaires développés dans la littérature, on peut citer notamment Ge-Se[171,123], Ge-Se-N[119,122], Ge-Te[172], Si-Te[173] et As-Te-Si[174]. Des matériaux plus complexes composés de plus de 3 éléments ont également été développés afin d'obtenir une bonne stabilité thermique, comme des alliages As-Te-Ge-Si[117], As-Te-Ge-Si-N[175], As-Te-Ge-Si-P[176], As-Te-Se-Ge-Si[110], As-Te-Se-S-Ge-Si-N[177], ou encore les alliages Ge-Se-Sb-N et Ge-Se-As-Te(-N) qui ont été étudiés au cours de cette thése et sont présentés respectivement dans les chapitres III et IV. Nous allons voir dans la suite de ce chapitre les propriétés fondamentales de ces matériaux et pourquoi il est nécessaire de développer des alliages complexes.

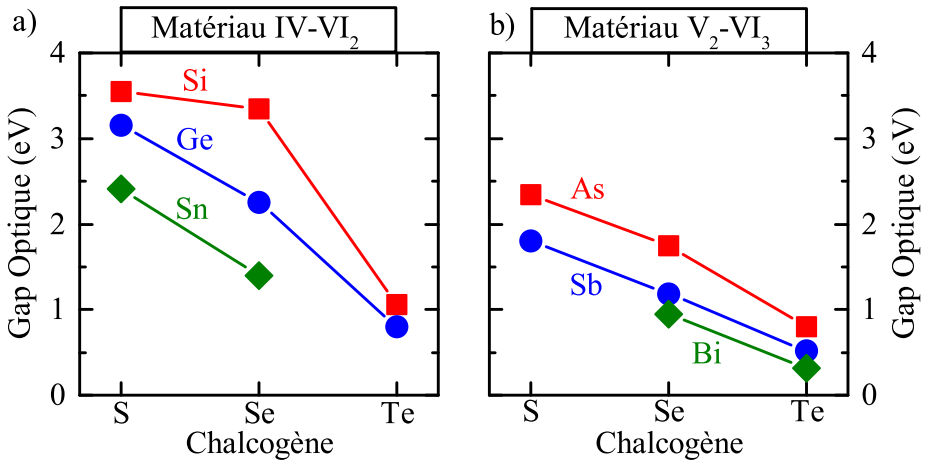


Figure I.43: a) Gap optique des alliages binaires amorphes IV-VI_2. b) Gap optique des alliages binaires amorphes V_2-VI_3.

I.5.2.1 L'énergie de gap de chalcogénures binaires IV-VI_2 et V_2-VI_3

La **Figure I.43** [10] répertorie les valeurs de gap mesurées dans des alliages stœchiométriques amorphes (Si/Ge/Sn)-(S/Se/Te)$_2$ et (As/Sb/Bi)$_2$-(S/Se/Te)$_3$. Par la combinaison de ces alliages, une large gamme d'énergie de gap est accessible. Une telle approche a été réalisée lors de cette thèse et est présentée dans la partie IV.2, où le mélange de deux composés binaires permet de faire varier linéairement le gap entre celui des alliages initiaux. Une corrélation entre la valeur du gap optique et la valeur de la tension de seuil a été démontrée. Plus l'une est élevée et plus l'autre l'est également. Ainsi, une diminution de la tension de seuil est effectivement observée lorsque des éléments tels que Sb [192] ou Bi [193] sont incorporés dans la composition. De même, l'utilisation de Te donne des valeurs de tension de seuil plus basses, et des courants sous seuil plus importants, que l'utilisation de Se [111].

I.5.2.2 La stabilité thermique

Bien que le matériau vierge soit un matériau amorphe déposé par pulvérisation cathodique, on peut le rapprocher des matériaux vitreux obtenus par fusion-trempe et qui sont considérés comme thermodynamiquement instable (ou métastable). Ainsi, décrire la "stabilité de la phase amorphe" peut être vue comme un abus de langage. Dans cette thèse, la stabilité de la phase amorphe d'un matériau est vue comme la capacité de ce matériau à maintenir une structure amorphe et solide face à un recuit thermique. Ainsi, les principaux paramètres pour caractériser la stabilité du matériau amorphe sont ses températures de cristallisation [11] et de fusion.

10. Les valeurs de gap optique sont : SiS_2 : 3.55 eV [178], $SiSe_2$: 3.35 eV [178], $SiTe_2$: 1.06 eV [179], GeS_2 : 3.15 eV [180], $GeSe_2$: 2.25 eV [178], $GeTe_2$: 0.80 eV [181],SnS_2 : 2.41 eV [182], $SnSe_2$: 1.40 eV [183],As_2S_3 : 2.34 eV [184], As_2Se_3 : 1.75 eV [185], As_2Te_3 : 0.80 eV [186], Sb_2S_3 : 1.80 eV [187], Sb_2Se_3 : 1.18 eV [188], Sb_2Te_3 : 0.52 eV [189], Bi_2Se_3 : 0.95 eV [190], Bi_2Te_3 : 0.31 eV [191].

11. Ou une énergie d'activation apparente de la cristallisation correspondant à la barrière d'énergie à franchir pour obtenir la cristallisation du matériau

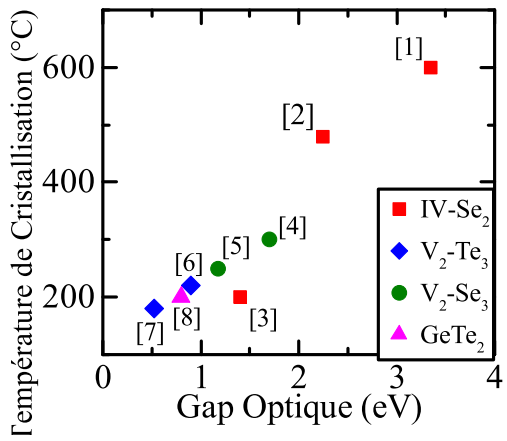


Figure I.44: Température de cristallisation en fonction du gap optique pour des alliages IV-VI_2 et V_2-VI_3. 1. $SiSe_2$ [194], 2. $GeSe_2$ [194], 3. $SnSe_2$ [194], 4. As_2Se_3 [195], 5. Sb_2Se_3 [196], 6. As_2Te_3, 7. Sb_2Te_3, 8. $GeTe_2$ [197].

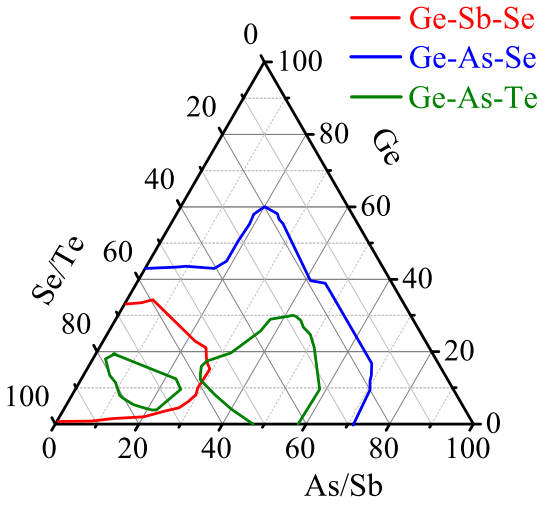


Figure I.45: Diagramme de région de formation de verre dans les alliages ternaire Ge-Sb-Se, Ge-As-Se et Ge-As-Te [198]. L'utilisation d'éléments petits comme As ou Se permet d'obtenir plus facilement un verre.

D'une manière générale, on observe que l'on peut diminuer le gap optique du matériau en utilisant des atomes lourds comme Sn, Sb, Bi ou Te. Comme l'a décrit Zachariasen, la formation d'un verre est favorisée par un ordre local tétraédrique ou pyramidal [199]. Or, comme nous l'avons vu à la partie I.5.1, l'utilisation des atomes lourds précédement cités favorisent une conformation octaédrique ce qui va induire une déstabilisation de la phase amorphe et faciliter la cristallisation du matériau. Comme le montre la **Figure I.44**, il y a une relation directe entre le gap optique et la température de cristallisation dans les alliages IV-VI_2 et V_2-VI_3, plus le gap est faible et plus la température de cristallisation est faible. Obtenir une bonne valeur de gap avec une bonne stabilité thermique requiert donc le développement d'alliages complexes avec 3, 4 ou 5 éléments. Afin de garantir une stabilité thermique suffisante, et comme le montre la **Figure I.45**, il est préférable d'utiliser Se et As à la place de Te et Sb. Ces éléments permettent d'obtenir plus facilement un verre stable. De même, il peut être envisagé d'utiliser des compositions non-stoechiométriques, avec un enrichissement en Si, Ge ou As, afin de retarder la cristallisation. Ces éléments sont connus pour leur capacité à former des verres facilement (également appelés glass former). Dans un tel cas, la cristallisation du matériau doit se faire *a posteriori* d'une ségrégation permettant d'obtenir localement la stoechiométrie du cristal. L'énergie requise pour déclencher cette ségrégation est en général supérieure à l'énergie requise pour la cristallisation, et permet ainsi d'augmenter la température apparente de cristallisation. Cependant, un enrichissement trop important en Se semble non opportun. En cas de ségrégation d'une phase riche en Se, sa faible température de fusion d'environ 220 °C peut provoquer une fonte partielle et engendrer une perte d'homogénéité du matériau durant la fabrication du dispositif. Il a été montré que doper As_2Se_3 avec Ge [111] permet à la fois

d'augmenter la stabilité thermique, de diminuer les courants sous seuil, d'améliorer l'endurance, et d'augmenter la tension de seuil. De même, une concentration trop importante en Ge détériore les propriétés de l'OTS[111,110]. Enfin, doper un alliage As-Te-Ge-Si avec Se permet à la fois d'augmenter sa température de cristallisation ainsi que de diminuer les courants sous seuil[110].

L'utilisation d'éléments légers pour augmenter la stabilité amorphe est une autre solution. Elle a été étudiée de façon intensive dans les matériaux PCM en utilisant N ou C[200]. Une telle approche est également utilisée dans les matériaux OTS, avec des démonstration de dopages N[201,119,122], C[119,126], Al[202,126] ou P[176]. Un point important de la littérature à noter est le développement d'alliages binaires à base Te comme C-Te et B-Te permettant d'atteindre une stabilité thermique d'au moins 450 °C[126]. Cette performance est expliquée par la différence de taille d'atomes entre C(B) et Te[126], permettant d'augmenter le paramètre d'hybridisation et de ionicité[130], donnant un caractère covalent et non métavalent à la liaison[203]. Cette observation est également en adéquation avec la **Table I.4** qui indique une structure purement tétraédrique à l'alliage C-Te, et donc une meilleure stabilité de la phase amorphe. Ceci peut s'expliquer par le fait que les forces de répulsion qui existeraient dans une structure octaédrique centrée sur C sont bien plus grandes que le coût énergétique d'une hybridation sp^3.

I.6 Les objectifs de la thèse

Les performances des mémoires résistives comme les mémoires PCM, OxRAM ou CBRAM permettent le développement de nouveaux systèmes dont les performances sont à mi-chemin entre celles de la DRAM et celles de la Flash. Cependant, la densité des mémoires résistives est limitée par la dimension du dispositif d'accès, appelé sélecteur. Ce dernier est en général réalisé dans une technologie silicium Front-End traditionnelle comme une diode ou un transistor. Le courant requis pour la programmation d'une mémoire résistive requiert l'utilisation d'un sélecteur de grandes dimensions, supérieures à celles de la mémoire. De plus, une intégration en trois dimensions (3D) ne peut être envisagée. L'ensemble de ces défauts empêche la conception d'architectures avec une très haute densité de mémoires résistives. Afin d'atteindre une densité de mémoire maximale, le développement de nouveaux dispositifs sélecteurs compatibles avec une intégration dans le Back-End, en série avec la mémoire résistive est indispensable. Ces dispositifs sélecteurs doivent également être capables de supporter une densité de courant suffisante pour être de la même dimension que la mémoire, tout en supprimant efficacement les courants de fuites existants dans une matrice crossbar. Les matériaux chalcogénures amorphes présentant une commutation ovonique, dit OTS (Ovonic Threshold Switching) sont considérés comme les plus prometteurs pour la conception de sélecteur Back-End performants. Alors que les mémoires résistives ont atteint un niveau de compréhension et de maturité important, les sélecteurs OTS ne bénéficient pas d'une telle connaissance. Notamment le lien entre la composition complexe des alliages utilisés, leurs propriétés physico-chimiques et leurs propriétés électriques une fois intégré n'est pas clairement établi. Tout comme le mécanisme de commutation qui n'est pas encore compris et maitrisé.

Au cours de cette thèse, la comparaison des différents matériaux étudiés se base sur une étude de leurs propriétés physico-chimiques et de leurs comportements électriques lorsqu'ils sont intégrés dans des dispositifs. L'effet de la composition et des éléments utilisés sur la structure du matériau est étudiée à l'aide de la spectroscopie infrarouge et Raman. La spectroscopie d'absorption X, permettant d'obtenir des informations plus précises sur l'ordre local du matériau, est également utilisée. L'étude de la stabilité thermique des matériaux chalcogénures amorphes est réalisée par des mesures de résistivité-vs-température, couplées à une analyse cristallographique par diffraction de rayons X permettant d'observer la cristallisation potentielle du matériau après de tels recuits thermiques. Enfin, l'évaluation du gap optique est réalisée par ellipsométrie spectroscopique. L'étude du comportement électrique des matériaux a été menée en utilisant toujours la même intégration, permettant une étude systématique de l'ensemble des paramètres électriques et dans les mêmes conditions pour tous les matériaux.

L'ensemble des matériaux étudiés sont basés sur le composé $Ge_{30}Se_{70}$ (à l'exception du système As_2Te_3-Al-N). Le chapitre III reprend et approfondit la littérature en étudiant l'ajout de germanium puis d'antimoine dans $Ge_{30}Se_{70}$. L'ajout de ces éléments induit une diminution de la stabilité thermique du matériau, alors que l'utilisation d'un dopant léger comme l'azote est efficace pour l'augmenter. Enfin, l'étude se focalise sur le développement et la fiabilité d'une composition spécifique dont la concentration en antimoine et en azote est optimisée. Il y est étudier comment contrôler l'ordre local autour des atomes d'azote

du matériau afin de limiter l'impact de l'étape d'initialisation. Le chapitre IV étudie les matériaux chalcogénures amorphes utilisant le composé As_2Te_3. Dans un premier temps, nous étudions comment l'ajout d'aluminium et d'azote permet d'augmenter la stabilité thermique du matériau et comment obtenir un dispositif ne nécessitant pas d'initialisation. De plus, afin de démontrer la pertinence de combiner deux composés binaires proches des composés stœchiométriques, une étude dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3 est réalisée. Enfin, une étude de fiabilité montre comment un sélecteur OTS peut être utilisé comme mémoire auto-limitante. Quasi-inexistante dans la littérature, ce nouveau mode de fonctionnement ouvre la voie au développement d'une nouvelle technologie de mémoire. La synthèse et la comparaison de l'ensemble des compositions étudiées est finalement apportée au chapitre V. Elle met en avant des tendances et des relations entre les différents matériaux, permettant de dicter des règles de conception du matériau afin d'atteindre les spécifications électriques demandées.

En parallèle du travail de recherche appliqué, une étude du mécanisme de commutation a été menée par le biais de simulations *ab initio*, en partenariat avec Jean Yves Raty de l'université de Lièges (**Section V.7.2.1**). Loin des théories classiques, elle repose sur les récents développements des matériaux à changement de phase dans lesquels une nouvelle liaison, appelé métavalente, semble exister. Cette théorie repose sur un équilibre très délicat, fragile, entre forces de répulsion et forces de cohésion, distorsion, et nature de la liaison chimique, permettant une réorganisation métastable de l'ordre local du matériau sous l'effet d'une excitation électronique et la création d'états électroniques délocalisés au niveau de Fermi déclenchant la commutation.

Chapitre II

Techniques expérimentales et méthodologies

Il n'y a que dans le dictionnaire que réussite vient avant travail

Pierre Fornerod

II.1 Elaboration du matériau OTS

II.1.1 Dépôt du matériau par pulvérisation cathodique

Les différents matériaux étudiés au cours de cette thèse sont déposés par co-pulvérisation cathodique sur des wafers de 200 mm. Le principe de ce dépôt en phase vapeur (PVD, Physical Vapor Deposition) repose sur un bombardement ionique d'un matériau cible (la cathode) afin d'y arracher des atomes pour les faire se condenser sur un substrat. Réalisée en utilisant un vide modéré afin de favoriser le plasma de pulvérisation, cette technique est particulièrement utilisée dans l'industrie de la micro-électronique car elle permet de déposer rapidement un très large choix de matériaux tout en assurant une bonne homogénéité du dépôt à l'échelle du nanomètre. La pulvérisation simultanée de plusieurs cibles permet d'obtenir un large choix de compositions en faisant varier les vitesses de dépôt de chaques cibles. Le dépôt est réalisé en théorie à température ambiante. Cependant, des phénomènes d'échauffement peuvent avoir lieu. Les matériaux sont déposés amorphes. Ainsi, lors des études matériaux, l'état vierge, également appelé as-dep (as-deposited), est l'état amorphe obtenu après le dépot du matériau et de sa couche d'encapsulation.

Les matériaux sont élaborés à partir des cibles suivantes : $Ge_{30}Se_{70}$, As_2Te_3, Ge, Sb et Al. L'ajout de N s'effectue en injectant le gaz N_2 à l'intérieur du plasma de pulvérisation en argon. La qualité du matériau déposé, et donc des résultats électriques, dépend de la qualité de la cible utilisée. Pour une même composition, des résultats différents peuvent être

obtenus en fonction de la qualité des cibles utilisées. De même, la structure des matériaux amorphes déposés par PVD peut être légèrement différente des mêmes matériaux élaborés par une "fusion-trempe". Notamment, Akola *et al.*[204] montrent par des simulations *ab initio* que la structure de $Ge_2Sb_2Te_5$ élaborée par pulvérisation présente un nombre plus important de liaisons homopolaires et de liaisons normalement non favorables (Ge-Sb) par rapport au matériau élaboré par "fusion-trempe". La technique de dépôt utilisée et ses différents paramètres comme la vitesse de dépôt, la pression, la température et la puissance utilisées peuvent avoir une réelle influence sur la structure du matériau, et donc sur ses propriétés électriques.

II.1.2 Encapsulation du matériau

Les matériaux chalcogénures à base de Ge s'oxydent rapidement lorsqu'ils sont exposés à l'air ambiant. Kolb *et al.*[205] ont montré que l'oxydation induit un changement de composition important de la surface, avec des ségrégations de phase et une cristallisation de Te à des températures inférieures à celle de GeTe. Afin d'éviter toute modification du matériau et de sa température de cristallisation apparente à cause d'un contact avec l'air ambiant, il doit être encapsulé par une couche de protection déposée *in situ* dans la même machine de dépôt sans remise à l'air[206]. Le matériau utilisé pour la couche d'encapsulation est SiN pour les études matériau, et C ou TiN pour les dispositifs électriques, afin d'assurer un bon contact électrique entre le matériau et les électrodes. Le SiN et le TiN sont également déposés par pulvérisation cathodique à température ambiante.

II.2 Techniques de caractérisation des matériaux

II.2.1 Spectroscopie Infrarouge et Raman

Les spectroscopies infrarouge et Raman sont utilisées afin d'étudier la structure et les liaisons à l'intérieur du matériau. Toutes deux sont capables de sonder la densité d'états de phonons, mais selon des règles de sélections différentes. La **Figure II.1** montre la différence entre les principes de l'absorption d'un photon infrarouge et la diffusion Raman d'une lumière visible. Pour qu'un photon soit absorbé par un phonon, il faut d'une part que leur énergie soit équivalente, mais également que la vibration correspondante entre les deux atomes d'une liaison déforme le moment dipolaire de la liaison. De plus, pour créer un moment dipolaire, les deux atomes de la liaison doivent avoir une électronégativité différente. Ainsi, la spectroscopie infrarouge révèle les liaisons hétéropolaires, c'est à dire avec deux atomes différents, qui vibrent d'une façon non-symmétrique. L'effet Raman est un transfert partiel d'énergie d'un photon incident pour exciter un phonon (effet Stokes) ou d'un phonon excité qui transfert son énergie vers un photon réfléchi (effet anti-Stokes). Une partie de la lumière réfléchie a donc une énergie différente de celle incidente. Ce décalage en énergie, le décalage Raman (ou "Raman shift" en anglais) correspond à la fréquence de la vibration correspondante. Les règles de sélection sont différentes et nécessitent une modification de la polarisabilité de la liaison. Ainsi, il est possible de sonder à la fois des liaisons hétéropolaires et homopolaires ainsi que des liaisons avec une vibration symétrique. Comme le montre la **Figure II.1**, la diffusion Raman a deux contributions, ce sont les raies Stokes et anti-Stokes. Elles sont situées énergétiquement

de part et d'autre de l'énergie d'excitation utilisée et elles ont le même décalage absolu en énergie. Les raie Stokes sont issues d'une excitation de l'état fondamental, tandis que les raies anti-Stokes sont issues d'une excitation d'un état préalablement excité. La diffusion Raman Stokes est donc la plus probable et la plus intense. C'est cette raie qui est analysée. De même, le rapport d'intensité des raies Stokes et anti-Stokes est directement représentatif de l'occupation de la densité d'état vibrationnelle, et donc de la température du réseau. Il est donc en théorie possible de réaliser une mesure de température à partir de l'analyse de l'intensité des raies Stokes et anti-Stokes.

La spectroscopie infrarouge et Raman sont deux techniques complémentaires permettant de sonder les liaisons à l'intérieur d'un matériau. La fréquence de vibration d'une liaison peut être approximativement modélisée par un oscillateur harmonique par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\left(\frac{k}{\mu}\right)} \tag{II.1}$$

Avec $\bar{\nu}$ la vibration de la liaison en nombre d'onde, k la constante de force de la liaison, c la vitesse de la lumière et μ la masse réduite des deux atomes A et B de la liaison $\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$ avec m_x la masse de l'atome x. Ainsi, d'une manière générale, plus les atomes en jeu sont lourds et les forces de liaisons faibles, et plus la fréquence de vibration est faible.

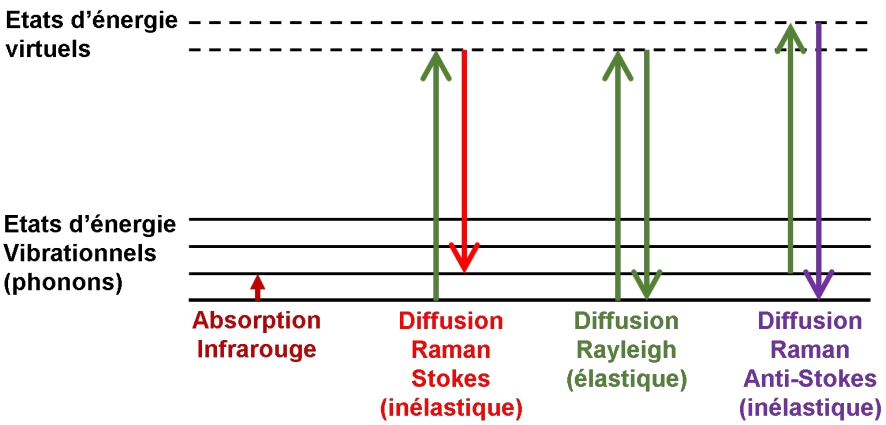


Figure II.1: Schéma de principe de l'absorption infrarouge et de la diffusion Raman.

Les mesures d'un spectre d'absorption infrarouge s'effectuent dans un spectromètre à transformée de Fourier à une voie et sous vide. Deux configurations permettent une mesure dans l'infrarouge lointain de 40 cm^{-1} à 600 cm^{-1} et dans l'infrarouge moyen de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}. Les échantillons à analyser sont constitués d'un empilement comprenant le susbstrat en silicium d'environ 725 µm, un possible oxyde natif à la surface de celui-ci, du matériau chalcogénure avec une épaisseur pouvant aller de 50 nm à plusieurs centaines de nm et d'une couche de protection en SiN de quelques dizaines de nm. Une mesure s'effectue en deux étapes. La première consiste à mesurer le spectre infrarouge transmis au travers d'un échantillon de référence qui ne contient que le susbtrat et la couche de

protection. Puis, une deuxième étape permet la mesure du spectre transmis au travers de l'échantillon. La soustraction des deux spectres permet de remonter uniquement au spectre d'absorption du matériau à étudier. Cependant, plusieurs non-idéalités peuvent impacter les résultats obtenus. Il peut s'agir d'une différence d'épaisseur du substrat en silicium ou de la couche de protection en Si entre la référence et l'échantillon, pouvant faire apparaitre leurs modes caractéristiques (Si ou SiN) dans le spectre d'absorption calculé. De même, le substrat de silicium étant poli sur sa face arrière, une différence de polissage peut également être à l'origine d'une modification du spectre d'absorption obtenu. Enfin, l'ajout de la couche du matériau par rapport à l'empilement de référence induit également la modification de deux dioptres (surfaces optiques) et l'ajout d'un dioptre, modifiant la réflection et la diffusion de l'empilement. Seul le faisceau transmis étant mesuré, il n'est pas possible de corriger par des mesures cette modification de l'empilement. Ainsi, le spectre d'absorption calculé peut avoir une absorbance non nulle là où aucun mode d'absorption n'existe réellement. Pour corriger ce défaut, une ligne de base peut être soustraite lors du post traitement des données, afin de pouvoir comparer plus facilement les spectres entre eux.

La mesure d'un spectre Raman est relativement plus aisée mais demande plus de précautions. Le banc utilisé dispose de deux lasers d'excitation à 532 nm et 785 nm. A ces longueurs d'onde, le SiN peut être considéré comme transparent. La mesure s'effectue sous un microscope permettant de focaliser le faisceau laser (micro-Raman). La diffusion Raman étant peu efficace, on dit qu'il faut 10^7 photons incidents pour avoir un photon diffusé par effet Raman, il est nécessaire d'utiliser un flux de photon important pour limiter le temps de mesure. Ce qui signifie qu'il y aura une densité importante de photons au point de focalisation pouvant induire un échauffement localisé et une modification du matériau. Pour s'assurer qu'aucune modification n'intervient lors de la mesure, une première mesure de référence est réalisée à faible intensité et sur un temps court (de l'ordre de 10 s). Cette mesure est très bruitée mais le profil du spectre Raman peut être discerné. La vraie mesure du spectre s'effectue en utilisant une puissance et un temps d'acquisition plus long, susceptible de modifier le matériau mais permettant d'obtenir un spectre relativement lisse et exploitable. A la suite de cette mesure, les deux spectres sont comparés pour s'assurer qu'aucune modification n'ait eu lieu à cause de la mesure.

II.2.2 Diffraction de rayons X

La diffraction par rayons X s'effectue dans un montage en réflexion de type Bragg-Brentano et dans une configuration "$\theta - 2\theta$". Le schéma de principe de ce montage est représenté à la **Figure II.2**. L'échantillon est maintenu fixe alors que la source et le détecteur sont en mouvement. La source se déplace selon un angle $\omega = \theta$ entre le faisceau incident et le plan de l'échantillon, alors que le détecteur se déplace d'un angle 2θ entre le faisceau incident et l'angle de collection. L'angle 2θ représente l'angle de diffraction, c'est cette valeur qui est représentée en abscisse des diffractogrammes. Les plans atomiques observés en condition de diffraction sont ceux perpendiculaires au vecteur de

diffraction [1], qui représente la bissectrice de l'angle formé entre le faisceau incident et le faisceau diffracté dans un tel montage. L'échantillon est tilté d'un angle Ψ [2] de 2° afin de s'affranchir des raies de diffraction du substrat en silicium. Dans certains cas, il se peut que les domaines cristallins soient orientés préférentiellement de façon à avoir une famille de plans parallèles à la surface de l'échantillon. On dit que l'échantillon est texturé. Dans ce cas, les pics de diffraction enregistrés correspondent essentiellement à ceux de cette famille de plans. Ainsi, le nombre et l'intensité des pics composant le diffractogramme ne correspondent pas aux références [3] utilisées pour l'indentification des phases cristallines, rendant cette indentification parfois difficile. Pour s'affranchir d'une telle texturation, on additionne 8 diffractogrammes réalisés à différents angles Ψ entre 0° et 70°, c'est une détexturation.

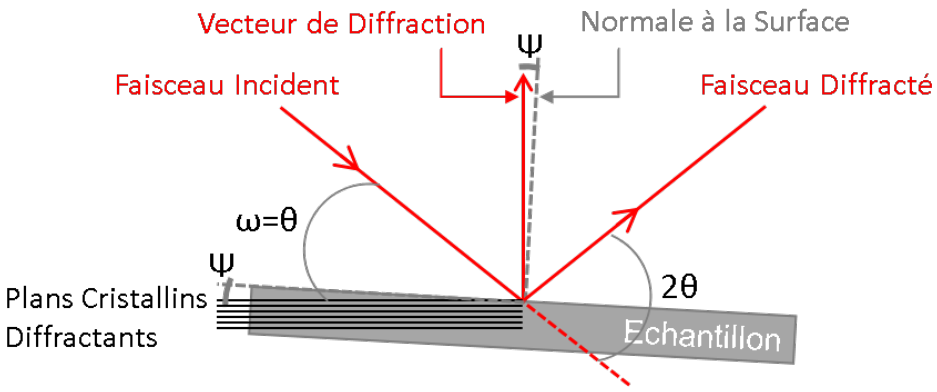


Figure II.2: Schéma de principe du montage Bragg-Brentano utilisé pour les mesures de diffraction de rayons X.

II.2.3 Résistivité-vs-Température

La température peut modifier le matériau. Notamment, sa cristallisation est en général accompagnée d'une chute abrupte de sa résistivité. Ainsi, le suivi de sa résistivité en fonction de la température est une mesure indirecte mais simple pour connaître à quelle température certains événements peuvent avoir lieu. La mesure de résistivité-vs-température (R-T) est réalisée dans un montage appelé " 4 pointes", dont le schéma de principe est représenté à la **Figure II.3**. Dans ce montage, 4 pointes sont alignées et également espacées d'une distance S. Les deux pointes extérieures forcent l'application d'un courant, tandis que les deux pointes intérieures servent à mesurer une tension. Le calcul de la résistivité du matériau s'effectue par la relation suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \times \frac{V}{I} \times t \tag{II.2}$$

1. En condition de diffraction, le vecteur de diffraction est donc confondu avec la normale des plans diffractants observés.

2. L'angle Ψ correspond à l'angle formé entre le vecteur de diffraction et la normale à la surface.

3. Pour l'indentification des phases cristallines, les références proviennent essentiellement de l'International Centre for Diffraction Data (ICDD) ou plus rarement d'articles scientifiques. Les diffractogrammes de référence sont en général mesurés sur une poudre, donc sans orientations préférentielles.

Avec V la tension mesurée par les deux pointes intérieures, I le courant forcé par les deux pointes extérieures et t l'épaisseur du matériau. Pour la réalisation de cette mesure, plusieurs précautions doivent être prises. La couche de protection en SiN ne doit pas être trop épaisse afin que les pointes puissent la perforer. La couche de protection, tout comme le matériau sur lequel est déposé le chalcogénure, doivent avoir une résistivité supérieure à celle du chalcogénure pour ne pas qu'ils interfèrent dans les résultats. Nous utilisons une couche épaisse de 500 nm de SiO_2 thermique afin d'isoler le chalcogénure du substrat en silicium. De même, pour que l'**Equation (II.2)** soit valable, il faut que les dimensions latérales de l'échantillon soient supérieures à $40 \times S$ et l'épaisseur de la couche inférieure à $0.5 \times S$, sinon un facteur correctif doit être appliqué[207]. Dans ce manuscrit, ce n'est pas la résistivité de la couche qui est représentée, mais la résistance carrée qui est définie par : $R = \rho/t$.

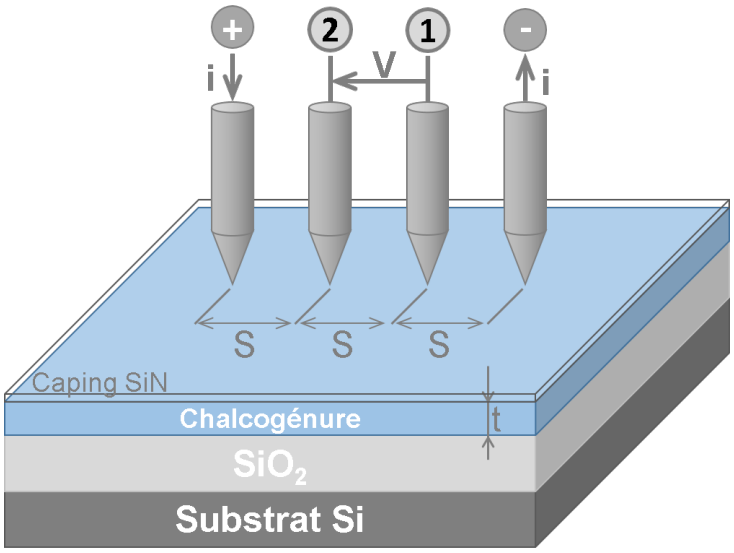


Figure II.3: Schéma de principe de la mesure de résistivité avec un montage "4 pointes".

II.2.4 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie permet une mesure indirecte des constantes optiques et des épaisseurs d'une couche mince ou d'un empilement de couches minces transparentes. Sans rentrer dans les détails, le principe est d'envoyer un faisceau incident polarisé linéairement sur un échantillon et d'étudier la dépolarisation qu'a subi la lumière réfléchie. La polarisation d'une onde lumineuse peut être décomposée en deux contributions orthogonales entre elles : l'une orientée parallèlement au plan d'incidence, appelée polarisation p, et l'autre orientée perpendiculairement au plan d'incidence, appelée polarisation s. Le principe de base de l'ellipsométrie est de mesurer le rapport ρ entre les coefficients de réflexion r selon les deux composantes de polarisations (r_s pour la polarisation s et r_p pour la polaristaion p) :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \times \exp(j\Delta) \tag{II.3}$$

Avec $\tan\Psi$ qui correspond au rapport des modules des coefficients de réflexion et Δ qui représente le déphasage introduit par la réflexion entre les deux composantes de polari-

sations. Les coefficients de réflexion r_s et r_p correspondent aux coefficients de Fresnel qui dépendent, notamment, des constantes optiques des matériaux constituant le dioptre sur lequel a lieu la réflexion. Ainsi, la connaissance de Ψ et Δ, qui sont également appelés angles ellipsométriques, permet de déterminer les constantes optiques et l'épaisseur de la couche mince ou du système de couches minces. Durant cette thèse, la mesure de Ψ et Δ est réalisée sur une large gamme spectrale de 190 nm à 1790 nm. Le traitement des données demande alors d'utiliser un modèle pour représenter la fonction diélectrique sur cette gamme spectrale. Le modèle de Cody-Lorentz est choisi. C'est une amélioration du modèle de Tauc-Lorentz, particulièrement utilisé pour modéliser les verres de chalcogénures, qui prend en compte l'absorption d'Urbach. Ces modèles représentent la partie complexe de la fonction diélectrique. La partie réelle est calculée à partir d'une transformée de Kramers-Kronig à partir de la partie imaginaire. Cependant, le modèle de Cody-Lorentz peut parfois être insuffisant pour modéliser la fonction diélectrique, notamment aux énergies proches du gap. Il est alors nécessaire d'ajouter un oscillateur harmonique supplémentaire dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique. L'extraction du gap optique se fait graphiquement par la méthode classique du graphe de Tauc (Tauc plot).

II.2.5 Absorption de Rayons X - XANES/EXAFS

L'absorption de rayons X est un puissant outil pour l'analyse des matériaux, qu'ils soient amorphes ou cristallins, solides ou liquides. A partir d'un spectre d'absorption X, deux analyses peuvent être réalisées : le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) dont le traitement complexe permet d'obtenir des informations sur la structure de bande électronique, l'état de valence et la symétrie locale, et l'EXAFS (Extend X-ray Absorption Fine Structure) qui fournit principalement des informations sur la structure du matériau permettant de quantifier l'ordre local autour d'un atome central (atomes en proches voisins, nombre de coordination et longueur de liaison). La **Figure II.4a** représente un spectre d'absorption X mesuré au seuil K du Ge sur $Ge_{24}Se_{56}Sb_{20}$. La délimitation entre les parties du spectre permettant l'analyse XANES ou EXAFS y est également représentée. Pour obtenir ce spectre, un faisceau incident est envoyé sur l'échantillon. Son énergie est balayée autour d'un seuil de ionisation d'un des éléments composant le matériau. L'élément absorbeur devient "l'atome central" autour duquel l'analyse est effectuée. Lorsque l'énergie d'excitation atteint le seuil de ionisation d'un niveau profond, un photon X est absorbé par un électron qui est éjecté dans les états du continuum, correspondant à l'émission d'un photoélectron. Le trou formé va alors être rempli par un électron d'un niveau supérieur accompagné d'un phénomène radiatif : la fluorescence. Ainsi, le coefficient d'absorption peut être mesuré directement en mesurant le faisceau transmis, ou indirectement en analysant la fluorescence X ou les photoélectrons émis. Lors de l'émission du photoélectron, sa fonction d'onde va être diffusée par les atomes situés autour de l'atome absorbeur. Cette diffusion pouvant être considérée comme isotrope, une partie est rétro-diffusée vers l'atome central. Ce phénomène va alors créer des interférences qui vont modifier la fonction d'onde résultante du photoélectron sur l'atome central. Les conditions d'interférences sont impactées, entre autre, par le pouvoir diffuseur, le nombre et la distance des atomes environnants et par l'énergie du photoélectron. De même, l'agitation thermique du réseau peut avoir un impact sur les interférences. Ce der-

nier paramètre est représenté par le facteur de Debye-Waller. Ce sont ces interférences qui sont à l'origine des oscillations du signal EXAFS observées dans le spectres d'absorption X. Le signal EXAFS, dénommé χ, extrait du spectre d'absorption X de la **Figure II.4a** est représenté dans la **Figure II.4b**. Les oscillations sont dues aux différents chemins de diffusion des photoélectrons qui participent aux interférences, c'est à dire aux différents environnements atomiques. Une transformée de Fourier permet de décomposer ces contributions sinusoidales, comme le montre la **Figure II.4c**. La transformée de Fourier permet de mettre en avant la distance entre les différents atomes avec l'atome central. Cependant, un traitement numérique important est nécessaire pour déterminer la longueur de la liaison et le nombre de coordinations correspondant, qui n'est pas détaillé ici.

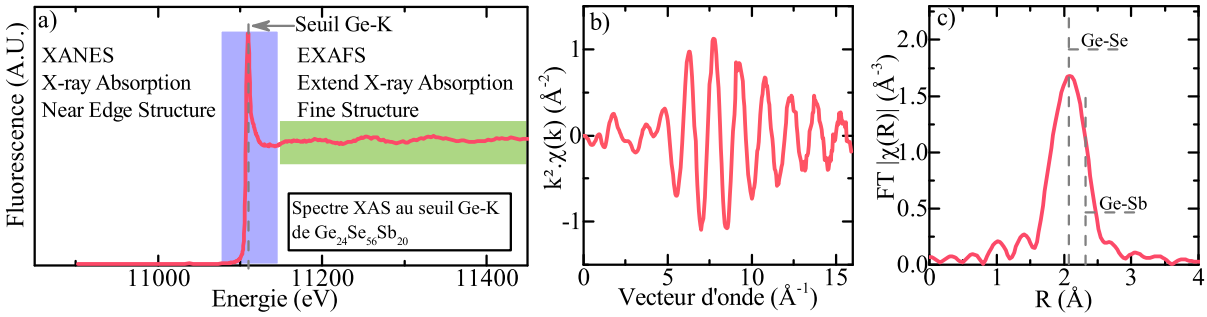


Figure II.4: a) Spectre d'absorption de rayons X mesuré au seuil K du Ge sur $Ge_{24}Se_{56}Sb_{20}$. La délimitation entre XANES (X-ray Absorption Neard Edge Structure) et EXAFS (Extend X-ray Absorption Fine Structure) est représentée. b) Signal EXAFS pondéré (en $k^2\chi(k)$) en fonction du nombre d'ondes k du photo-électron extrait de la figure a). c) Transformée de Fourier du signal EXAFS mettant en valeur ses différentes contributions.

Les mesures et l'interprétation des spectres EXAFS sont réalisées sur la ligne de lumière Italienne LISA du synchrotron ESRF. L'analyse et l'interprétation des spectres sont réalisées par Francesco d'Acapito, responsable de la ligne de lumière. Les mesures s'effectuent en incidence rasante, avec un angle de 0.5° entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon. Une telle configuration permet de maximiser le parcours des photons à l'intérieur du matériau, augmentant ainsi le signal de fluorescence du matériau tout en diminuant le signal de fond issu du substrat. Un détecteur de fluorescence en Germanium à douze éléments permet de collecter le signal de fluorescence. Deux à quatre spectres sont réalisés et moyennés pour chaque échantillon afin d'améliorer le rapport signal-bruit.

II.3 Caractérisation électrique des dispositifs

II.3.1 Intégration des dispositifs électriques

La **Figure II.5a** montre une vue d'avion prise en microscopie optique d'un dispositif électrique. De part et d'autre des lignes électriques supérieures et inférieures se trouvent des contacts électriques permettant le positionnement des pointes de mesures. Les lignes

électriques ont une largeur de 5 µm. La ligne inférieure a une résistance négligeable de quelques ohms. La ligne supérieure est réalisée en TiN déposé par pulvérisation cathodique. C'est donc un mauvais conducteur métallique, et l'épaisseur de cette ligne est dimensionnée de sorte à avoir une résistance de quelques kilo-ohms [4], permettant de réaliser une limitation de courant intégrée à la puce. Le point sélecteur se situe au croisement des deux lignes électriques (**Figure II.5b**). La dimension du dispositif est limitée par l'électrode en W d'un diamètre de 350 nm. La température maximale rencontrée au cours de la fabrication est de 200 °C durant quelques minutes. Une couche de carbone de quelques nm est déposée entre le matériau OTS et le TiN de la ligne supérieure. L'intérêt de la couche de carbone est discuté dans les prochains paragraphes.

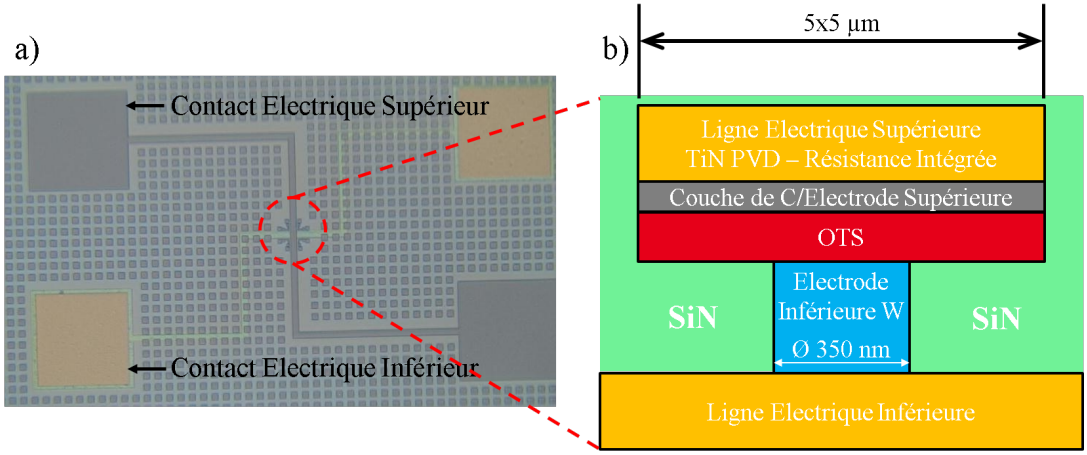


Figure II.5: a) Vue d'avion au microscope optique des dispositifs électriques. b) Schéma de l'intégration du point sélecteur, situé au croisement des lignes électriques inférieures et supérieures.

Une première approche est d'utiliser le TiN de la ligne supérieure comme électrode, directement au contact du matériau OTS. Cependant, il est connu que le Ti est capable de diffuser facilement dans les matériaux chalcogénures [208,209]. Dans certains matériaux, et notamment ceux basés sur le système $Ge_{30}Se_{70}$-Sb, une diffusion du Ti au cours du fonctionnement du dispositif est à l'origine de sa détérioration. La **Figure II.6a** montre une observation TEM d'un dispositif cyclé et détérioré. On y observe la formation de larges zones cristallisées. La **Figure II.6b** montre une cartographie élémentaire de la répartition du Ti par EDS (energy dispersive spectroscopy). On peut voir que le Ti a diffusé à l'intérieur de la couche OTS. De même, les plus fortes concentrations en Ti sont observées à la même position que les zones cristallisées. On peut donc penser que la diffusion du Ti à l'intérieur de la couche OTS est à l'origine de sa cristallisation et de la défaillance du dispositif électrique. L'utilisation du TiN déposé par pulvérisation cathodique comme électrode ne semble donc pas judicieuse pour préserver la fiabilité des dispositifs.

4. Différentes valeurs d'épaisseurs, et donc de résistances, ont été utilisées en fonction de la campagne de dépôt. La résistance totale de la ligne varie d'environ 3 kΩ à 6 kΩ.

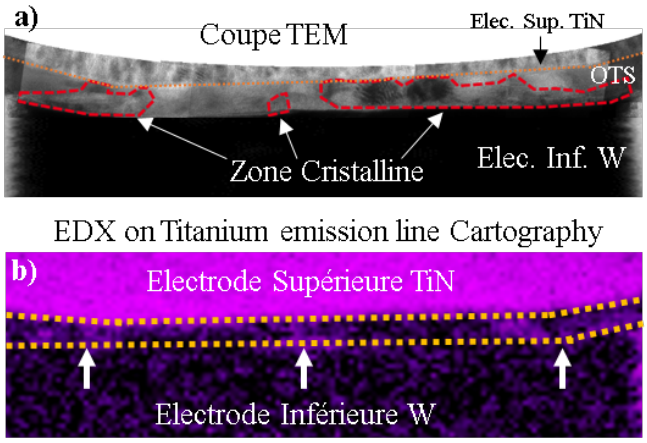


Figure II.6: a) Observation TEM et b) Cartographie EDX de la raie d'émission de Ti sur un dispositif intégrant un matériau du système $Ge_{30}Se_{70}$-Sb. Il a été préalablement cyclé jusqu'à ce qu'il soit défectueux. Il ne comporte pas de couche de carbone intermédiaire entre le matériau OTS et la ligne électrique en TiN. b) Cartographie élémentaire par EDS du Ti.

L'importance du matériau composant les électrodes a été soulevée depuis les premières études sur le mécanisme OTS. Neale[210] indique que les meilleurs matériaux pour former les électrodes sont : le molybdène, le tantale, le carbone amorphe, le chrome, le nichrome et le tungstène. Au cours de cette thèse, le choix du matériau des électrodes est limité par plusieurs contraintes : 1) l'électrode doit être déposée dans la même machine de dépôt que l'OTS pour éviter son oxydation, donc par pulvérisation cathodique ; 2) le matériau utilisé ne doit pas être considéré comme un matériau contaminant pour la machine de dépôt et les équipements utilisés pour terminer la fabrication après son dépôt. Le choix du matériau pour constituer l'électrode supérieure et supprimer la diffusion du Ti à l'intérieur de la couche OTS s'est porté sur le carbone. Ainsi, une couche de carbone de quelques nm est insérée entre le TiN et le chalcogénure. La **Figure II.7a** montre l'impact de l'ajout de la couche de carbone sur la tension d'initialisation et la tension de seuil de dispositifs intégrant une couche du matériau GSSN. On remarque que les tensions sont plus élevées et moins dispersées lors de l'utilisation de la couche de carbone. La **Figure II.7b** montre l'impact de la couche de carbone sur le courant de fuite avant et après initialisation. Très clairement, alors que la dispersion est faible avant l'initialisation quelle que soit la configuration, la diffusion de Ti a lieu dès l'initialisation et induit une dispersion très importante du courant de fuite après initialisation. La couche de carbone permet de supprimer effectivement la diffusion du Ti, comme le montre la dispersion très réduite de son courant de fuite après initialisation. L'intérêt de l'utilisation du carbone comme électrode est donc confirmé et permet d'améliorer grandement la fiabilité des dispositifs.

II.3.2 Equipements et méthodes de caractérisations électriques

Plusieurs montages expérimentaux peuvent être utilisés pour caractériser les dispositifs électriques. Le premier consiste à utiliser un générateur de pulse et un oscilloscope.

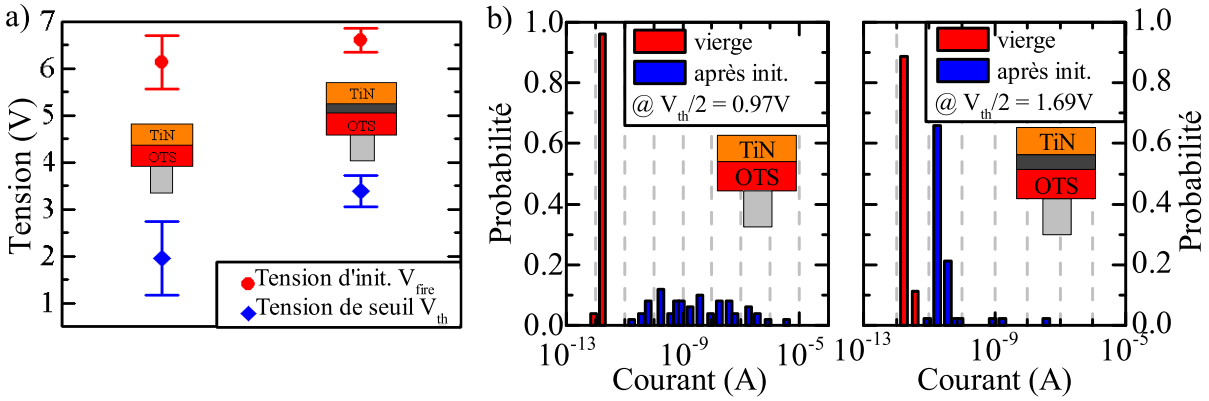


Figure II.7: Impact de l'ajout de la couche de carbone entre le TiN et le chacolgénure (GSSN) sur a) les tensions de fonctionnement et b) le courant de fuite avant et après initialisation.

La **Figure II.8a** montre le schéma électrique du montage expérimental permettant la détection de la tension de seuil et la mesure du courant dans l'état ON. Une résistance est ajoutée en série du dispositif [5]. Cette résistance est choisie de sorte à avoir une résistance proche de celle de l'état ON du dispositif [6]. Ainsi, lorsque le dispositif commute, une partition de tension s'opère entre la résistance externe et le dispositif. La chute de tension est monitorée par un oscilloscope permettant de déterminer la tension de seuil ainsi que de calculer le courant injecté dans l'état ON. La **Figure II.8b** est un exemple de formes d'ondes obtenues avec ce montage. La mesure du courant de l'état OFF ne peut se faire avec un tel montage. Pour ce faire, une carte électronique externe permet de sélectionner deux équipements de mesure : soit le générateur de pulse, soit un analyseur paramétrique permettant de réaliser des mesures DC avec un courant minimum mesurable d'environ 10^{-12} A.

Cependant, une mesure DC ne permet pas de caractériser de façon fiable le courant de seuil. Pour ce faire, un autre équipement est utilisé. Il s'agit d'un générateur de forme d'onde équipé d'un module permettant une mesure rapide de tensions et de courants avec une période d'échantillonage de 5 ns (Agilent B1530). Il permet de réaliser des mesures de courant en utilisant des pulses électriques d'une longueur de quelques 100 ns. Une mesure I-V peut alors être envisagée en utilisant une série de pulses en escalier(**Figure II.9a**). Cependant, le courant minimal mesurable est de l'ordre de 10 nA et la plage de courant mesurable s'étend sur 3 à 4 ordres de grandeur en fonction du calibre de mesure utilisé. Ainsi, avec cet équipement, seule une partie de la caractéristique I-V est mesurable, mais il permet d'extraire une valeur fiable du courant de seuil comme le montre la **Figure II.9b**.

L'Agilent B1530 est un générateur de forme d'onde, il est donc capable d'appliquer un pulse électrique avec des formes complexes et définies par l'utilisateur. Cette particu-

5. Il ne s'agit pas de la ligne résistive du dispositif, qui fait partie du dispositif, mais d'une résistance extérieure implémentée dans une carte électronique de contrôle

6. Pour rappel, la résistance de l'état ON du dispositif est limitée par la ligne supérieure en TiN du dispositif.

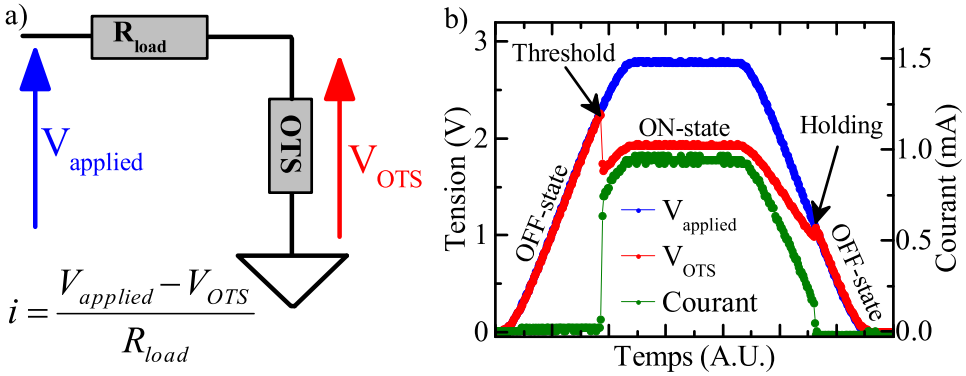


Figure II.8: a) Schéma életrique du montage expérimental utilisant un générateur de pulse et un oscilloscope. La chute de tension observée sur la résistance R_{load} permet d'observer la commutation et l'état ON. b) Exemple de formes d'ondes observées avec le montage précédent.

larité est utilisée pour la mesure de drift, dont la forme du pulse électrique utilisé pour la mesure est représentée à la **Figure II.10a**. Une série de deux pulses espacés d'un certain délai est appliquée. Le premier pulse sert de référence, afin de définir le temps t_0 à partir duquel le drift est mesuré. Ce pulse a une amplitude suffisante pour commuter le dispositif à sa tension de seuil V_{th1}. Cette valeur n'est donnée qu'à titre indicatif. Elle dépend essentiellement du temps d'attente entre l'application de deux séries de pulses. Après un délai donné et qui augmente progressivement, un deuxième pulse est appliqué pour mesurer la tension de seuil V_{th2}. Ainsi, on peut connaître l'évolution de la tension de seuil en fonction du temps d'attente entre deux pulses électriques, comme le montre la **Figure II.10b**.

II.3.3 Représentation graphique des résultats électriques

Le nombre de dispositifs testés n'est pas identique pour chaque test réalisé. Cependant, un minimim de 24 dispositifs est testé, sauf indications contraires. Dans la mesure du possible, les dispositifs sont choisis de telle sorte à être répartis de façon homogène sur le wafer pour s'affranchir des possibles hétérogénéités de la fabrication. De même, et dans la mesure du possible, la position des dispositifs testés est identique sur l'ensemble des wafers pour un même paramètre étudié.

La façon la plus juste de représenter la distribution des données mesurées est certainement de tracer leurs distributions cumulées, comme exposé dans la **Figure II.11a** qui représente deux distributions expérimentales (la première est quasi-normale, tandis que la deuxième ne suit pas une loi normale). Pour comparer plusieurs distributions entre-elles, il est donc possible de superposer leurs distributions cumulées. Cependant, une telle méthode rend la lecture du graphe longue, pouvant fausser son interprétation. Ainsi, d'autres représentations plus simples à lire doivent être envisagées. Dans cette thèse, il a été décidé de représenter les données selon une méthode classique en utilisant un point central qui représente la médiane de la distribution, et deux barres de dispersions qui

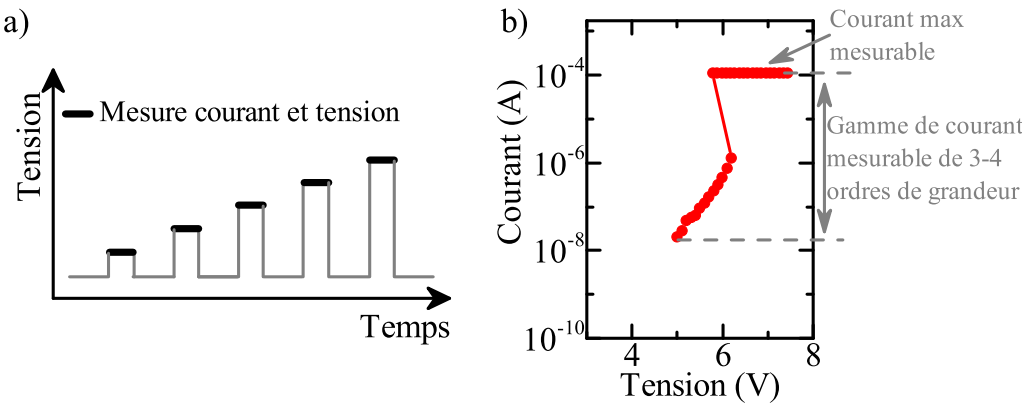


Figure II.9: a) Principe d'une mesure en escalier (staircase). A chaque palier, l'équipement (Agilent B1530) est capable d'appliquer une tension et de mesurer le courant injecté avec une période d'échantillonage de 5 ns. b) Caractéristique I-V obtenue avec une mesure dynamique (AC) utilisant la mesure précédente, s'affranchissant de l'effet du stress électrique. La plage de courant et le courant maximum mesurables sont limités par le calibre de mesure utilisé. La plage de courant mesurable s'étend sur 3 à 4 ordres de grandeur quel que soit le calibre utilisé.

représentent la valeur à 16% et 84% de la distribution cumulée (soit +/- 34% autour de la médiane), comme indiqué sur la **Figure II.11a**. Comme le montre la **Figure II.11b**, cette méthode est équivalente à représenter la moyenne et +/- l'écart type σ dans le cas d'une distribution normale (distribution 1). En outre, le calcul de la moyenne et de l'écart-type ne permet pas une représentation fiable d'une distribution qui n'est pas normale, comme la distribution 2 de la **Figure II.11b**, alors que la méthode utilisée ici en donne une représentation plus juste. Cette méthode est utilisée quel que soit le paramètre étudié. Une exception est faite pour les mesures de drift. Ces mesures sont réalisées avec une résolution de 0.1 V. Alors que la tension de seuil peut augmenter d'environ 0.5 V sur 12 ordres de grandeur de temps, représenter la médiane comme point central engendrerait une évolution par palier de 0.1 V. Afin de lisser cette évolution et de rendre le graphe plus lisible, c'est la moyenne qui est représentée comme point central. Les barres de dispersion correspondent toujours à la valeur de la distribution cumulée à +/- 34% autour de la médiane.

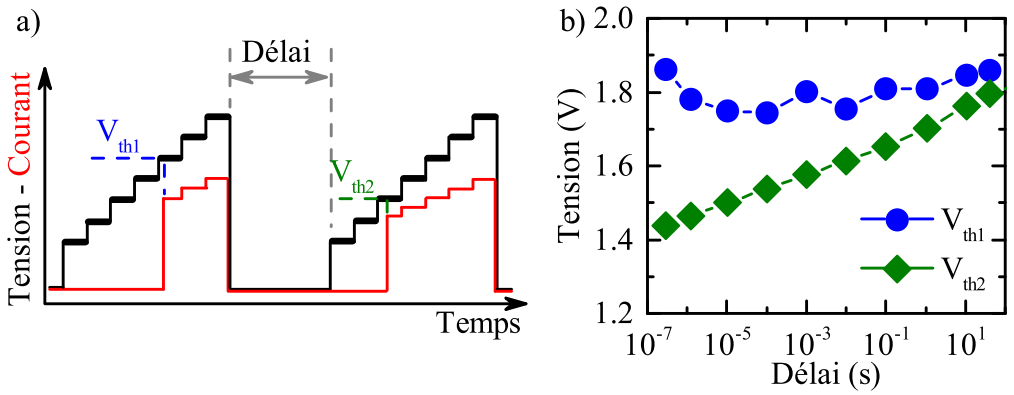


Figure II.10: a) Formes d'ondes utilisées pour les mesures de drift. b) Résultats expérimentaux d'une mesure de drift.

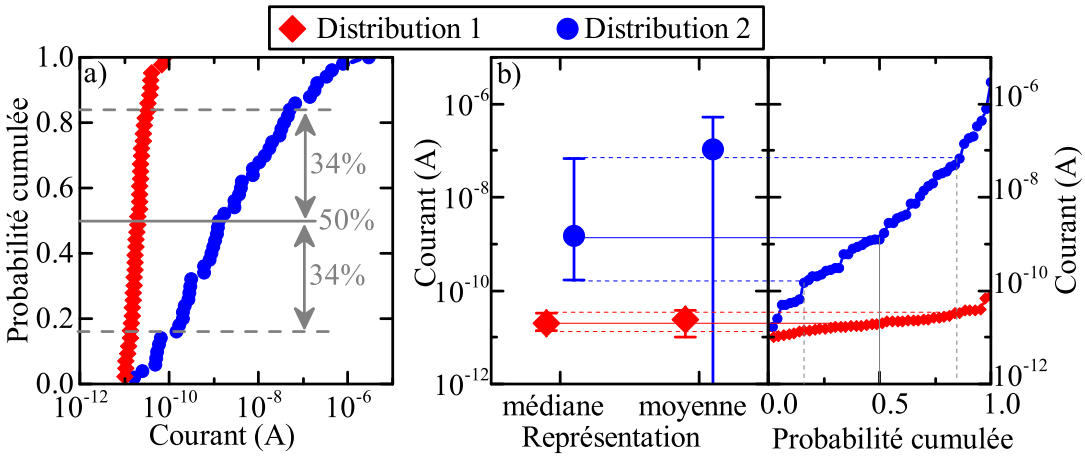


Figure II.11: Représentations graphiques d'une distribution quasi-normale (distribution 1) et d'une distribution large et non-normale (distribution 2) a) Méthode de représentation graphique des résultats électriques dans la thèse : le point central représente la médiane de l'ensemble des valeurs mesurées et les barres de dispersions représentent la valeur à +/- 34% autour de la médiane de la distribution cumulée. b) Comparaison entre une représentation utilisant les critères précédents, et une représentation affichant la valeur moyenne comme point central et +/- l'écart-type σ comme barres de dispersion. La barre de dispersion qui est inférieure à 10^{-12} est négative.

Chapitre III

Etude du système Ge-Se-Sb-N-C

Il y a une différence entre connaître le chemin et arpenter le chemin.

Morpheus dans *Matrix*

III.1 Etude de l'alliage $Ge_{30}Se_{70}$-Ge(-N)

A l'instar du système Ge-Te, qui est un système binaire simple qui a servi de support pour de nombreuses études sur les matériaux à changement de phase [27,211,212,26,213,143,151,214,205,215], le système Ge-Se représente également un point de départ pertinent pour l'étude des matériaux OTS. Ainsi, au cours de cette thèse, un ensemble d'alliages appartenant au système $Ge_{30}Se_{70}$-Ge ont été étudiés. Ils ont été déposés par co-pulvérisation d'une cible $Ge_{30}Se_{70}$ et d'une autre cible de Ge pur. L'impact du dopage [1] avec de l'azote dans ce système a également été réalisé. L'azote est introduit comme gaz réactif dans le plasma de pulvérisation. L'ensemble des compositions nominales étudiées est répertorié dans la **Table III.1**.

III.1.1 La littérature antérieure

Des études antérieures à la thèse se sont intéressées à l'impact de la concentration en Ge sur la température de cristallisation ainsi que sur la tension de seuil du matériau [171]. Ces résultats, rassemblés dans la **Figure III.1**, montrent que la tension de seuil est fortement dépendante de la concentration en Ge, qui peut passer de 6 V à 4 V lorsque la concentration en Ge varie de 50% à 70%, pour une épaisseur de matériau OTS de 100nm. Egalement, la température de cristallisation mesurée avec une rampe de température de 10 °C/ min décroît linéairement de 430 °C à 400 °C sur la même plage de composition. Ce-

1. Pour rappel, et comme précisé précédemment, la notion de dopage n'est pas à prendre ici au sens strict du terme. Il correspond ici à l'ajout d'un élément à des concentrations supérieures au pourcent atomique.

%$Ge_{30}Se_{70}$	%Ge	%N	Composition
100	0	0	$Ge_{30}Se_{70}$
85	15	0	$Ge_{40}Se_{60}$
85	15	+	$Ge_{40}Se_{60}N^{+}$
85	15	++	$Ge_{40}Se_{60}N^{++}$
65	35	0	$Ge_{51}Se_{49}$
40	60	0	$Ge_{60}Se_{40}$
40	60	+	$Ge_{60}Se_{40}N^{+}$
40	60	++	$Ge_{60}Se_{40}N^{++}$
30	70	0	$Ge_{75}Se_{25}$
15	85	0	$Ge_{90}Se_{10}$
15	85	+	$Ge_{90}Se_{10}N^{+}$
15	85	++	$Ge_{90}Se_{10}N^{++}$

Table III.1: Table récapitulative des compositions nominales étudiées dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-Ge(-N). L'azote étant difficilement quantifiable, seule une indication "+" et "++" indique sa présence en plus ou moins forte quantité.

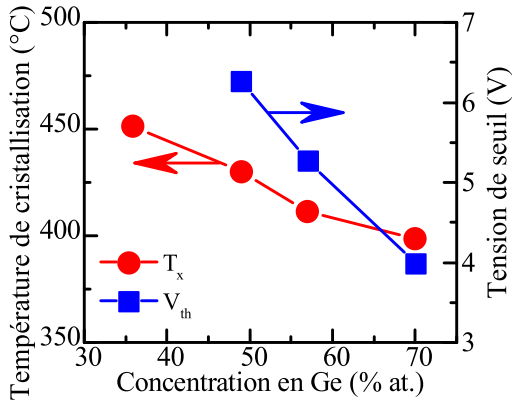


Figure III.1: Kim *et al.* démontre que la tension de seuil des matériaux Ge-Se peut être ajustée avec la concentration, tout en gardant une température de cristallisation supérieure à 400 °C[171].

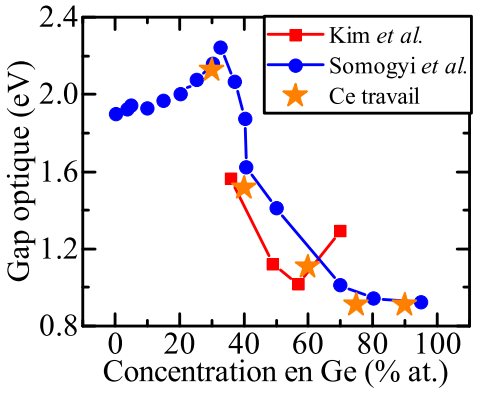


Figure III.2: Comparaison de la valeur de gap optique pour différents alliages Ge-Se entre les valeurs de Kim *et al.*[17], Somogyi *et al.*[216] et les mesures réalisées au cours de cette thèse.

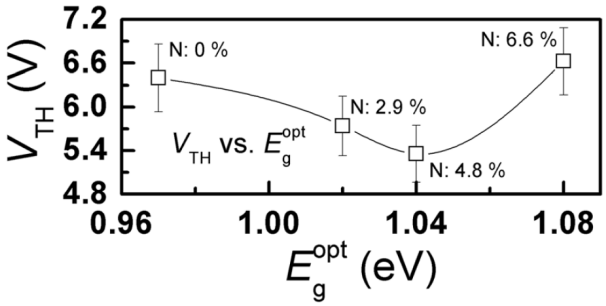


Figure III.3: Le dopage N dans $Ge_{60}Se_{40}$ induit une augmentation linéaire du gap optique E_g alors que la tension de seuil suit une évolution non-monotone. Données issues de Ahn *et al.*[201].

pendant, par rapport aux remarques formulées dans la **Section I.5.2.2** montrant qu'une diminution de T_x est également corrélée à une diminution de E_g, Kim *et al.* observent une évolution non-monotone du gap optique, avec un minimum à 55% de Ge. Ce résultat semble surprenant, étant donné qu'un gap d'environ 1.32 eV est mesuré dans $Ge_{70}Se_{30}$, loin du gap d'environ 0.9 eV attendu pour du Ge amorphe. Les valeurs mesurées par Kim *et al.* sont représentées à la **Figure III.2**. Sur la même figure, une autre mesure de gap pour différents alliages Ge-Se est également reportée et montre très clairement une évolution monotone et décroissante pour les concentrations en Ge supérieures à 33% ($GeSe_2$)[216]. Les mesures de gap optique réalisées sur les alliages Ge-Se étudiés dans cette partie sont également indiquées et donnent la même tendance décroissante et monotone sur cette gamme de concentration. Il semble donc que la valeur de gap indiquée par Kim *et al.* pour la composition $Ge_{70}Se_{30}$ soit surestimée. Partant de cette hypothèse, la relation de proportionalité entre le gap optique et la température de cristallisation du matériau telle que mise en évidence dans la **Section I.5.2.2** est toujours valable. Kim *et al.* concluent que la meilleure composition est autour de $Ge_{60}Se_{40}$.

Ahn *et al.* ont étudié l'effet du dopage N dans $Ge_{60}Se_{40}$[201]. L'ajout progressif de N de 0% à 6.6% induit une augmentation linéaire du gap optique de 0.97 eV à 1.08 eV, alors que l'évolution de la tension de seuil suit une évolution non-monotone comme le montre la **Figure III.3**.

L'étude menée ici consiste à approfondir la connaissance de la structure du matériau Ge-Se et l'impact du dopage N. Elle s'intéresse principalement aux modifications induites dans le matériau suite à des recuits thermiques, ainsi qu'au mécanisme de défaillance des dispositifs électriques.

III.1.2 Etude des propriétés du matériau

Les matériaux sont étudiés vierges (c'est à dire tel que déposé, as-dep) et ils sont initialement amorphes. La modification du matériau sous l'effet d'un recuit thermique, que ce soit par une cristallisation ou une ségrégation, va modifier ses propriétés de conduction électrique. Ainsi, la mesure de résistivité en fonction de la température (R-T) est une tech-

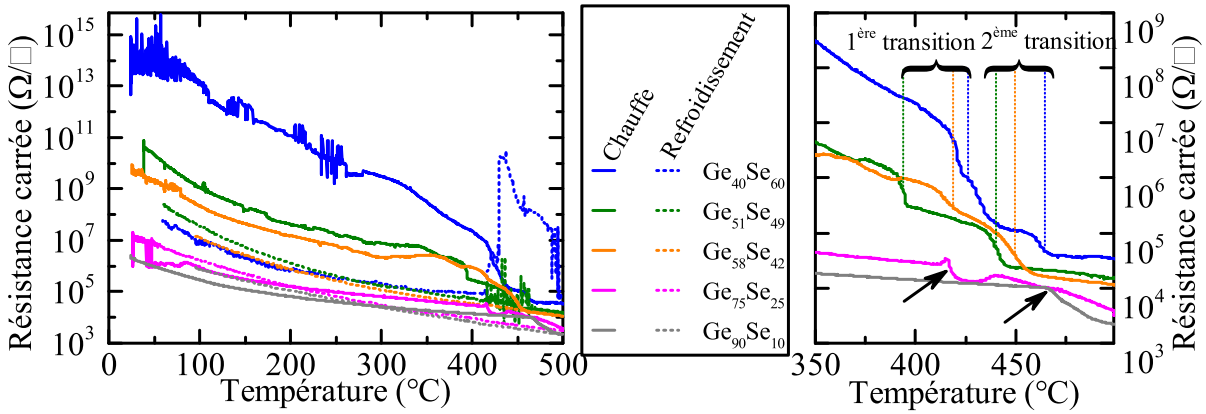


Figure III.4: Courbe de résistivité en fonction de la température (10 °C/ min) pour les différents alliages $Ge_{30}Se_{70}$-Ge étudiés. Ces courbes sont marquées par plusieurs transitions comme le montre le zoom de la figure de droite pour les températures comprises entre 350 °C et 500 °C. Le décrochement de la courbe de $Ge_{60}Se_{40}$ lors du refroidissement entre 500 °C et 425 °C provient d'un mauvais contact entre les pointes de mesure et l'échantillon.

nique particulièrement adaptée pour sonder à la fois la résistivité et la stabilité thermique du matériau. Les courbes de R-T pour les différents alliages sans N sont exposées à la **Figure III.4**. Une rampe de température de 10 °C/ min jusqu'à 500 °C est utilisée. Seule la composition $Ge_{30}Se_{70}$ ne peut être mesurée par le montage expérimental du fait de sa trop grande résistivité. Globalement, deux tendances sont observées : une double transition pour une concentration en Ge comprise entre 40% et 58% qui abaisse de façon permanente la résistivité du matériau, et une transition pour les concentrations en Ge supérieure à 58% pour laquelle une légère augmentation de la résistivité du matériau est observée après le recuit. Dans le premier groupe, on observe que malgré le fait que la résistivité initiale peut être différente de plusieurs ordres de grandeur entre les différents matériaux, leurs résistivités deviennent comparables lors du retour à température ambiante et tout en gardant un profil semi-conducteur. Dans le deuxième groupe, les compositions riches en Ge ont des valeurs de résistivité très proches après le recuit.

Afin de déterminer si les transitions observées sont induites par une cristallisation, les matériaux sont étudiés en diffraction de rayons X (DRX), sans détexturation, après un recuit à 475 °C. Les résultats sont reportés à la **Figure III.5**. On peut s'apercevoir de la bonne stabilité thermique de la composition $Ge_{30}Se_{70}$ pour laquelle une faible fraction cristalline est observée. L'ajout d'une faible quantité de 10% de Ge ($Ge_{40}Se_{60}$) suffit à réduire la température de cristallisation du matériau. Il est intéressant de noter que cette composition est marquée par la présence simultanée de cristallites $GeSe_2$ monoclinique [2] (ordre local tétraédrique) et GeSe orthorhombique [3] (ordre local octaédrique), confirmant le polymorphisme décrit à la **Section I.5.1**. De plus, seule la famille des plans (00l) de la phase GeSe est observable, indiquant une forte orientation préférentielle des domaines cristallins selon l'axe c perpendiculairement à la surface du substrat, et expliquant la forte

2. Groupe d'espace : P21/c, référence fiche ICDD : 00-042-1104
3. Groupe d'espace : Pnma, référence fiche ICDD : 00-048-1226

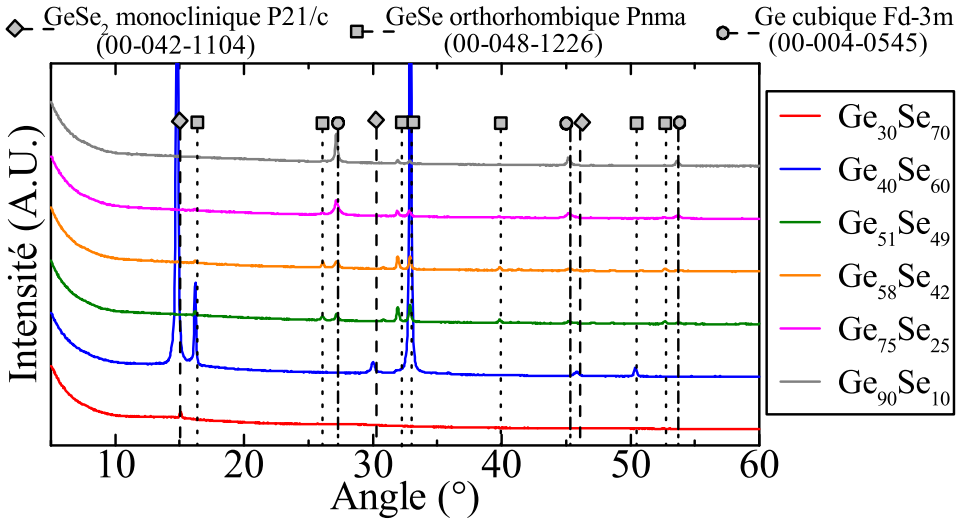


Figure III.5: Diffractogrammes des différents alliages $Ge_{30}Se_{70}$-Ge après un recuit à 475 °C obtenus sans détexturation. Les références des fiches ICDD utilisées pour l'identification sont indiquées.

intensité des pics de diffraction associés. Pour les concentrations supérieures en Ge, seule la phase GeSe orthorhombique est visible. De même, une phase cristalline Ge apparait progressivement avec l'ajout de Ge corrélée avec une décroissance progressive de l'intensité des raies de diffraction associées à la phase GeSe. Ainsi, pour les compositions les plus fortes en Ge ($[Ge] \geq 75\%$), l'intensité des raies de diffraction associées à la phase Ge devient supérieure à celles associées à GeSe. Bien qu'une phase cristalline GeSe apparaisse avec un ordre local octaédrique, la conduction électrique ne prend pas un caractère métallique, au contraire de la phase cristalline rhombohédriue R3m de GeTe[217]. Ceci peut s'expliquer par la présence de plus fortes distorsions de Peierls bloquant la délocalisation électronique (les longueurs des liaisons courtes et longues sont respectivement de 2.85 Å et 3.15 Å pour GeTe[218] et de 2.54 Å et 3.39 Å pour GeSe[219]).

La spectroscopie infrarouge renseigne sur l'odre local et les liaisons présentes dans le matériau. Sur la **Figure III.6** les spectres d'absorption infrarouge sont tracés pour les matériaux vierges (as-dep) et après un recuit à 475 °C. La forte différence entre les spectres as-dep et recuits tend à confirmer le changement de phase et d'ordre local après le recuit. Dans les matériaux vierges, et notamment pour $Ge_{30}Se_{70}$, un mode d'absorption principal est présent à 260 cm^{-1} avec un épaulement vers 300cm^{-1}. Cette bande d'absorption correspond à la vibration Ge-Se à l'intérieur d'un tétraèdre $GeSe_4$[220]. Dès l'ajout de Ge, il y a l'apparition d'une large bande d'absorption entre 120cm^{-1} et 230cm^{-1}, également observée par la littérature dans une composition $Ge_{50}Se_{50}$ obtenue par fusion-trempe[221]. Après recuit, l'ensemble des compositions est marqué par une modification importante des spectres d'absorption, à l'exception de $Ge_{30}Se_{70}$ pour laquelle les spectres vierge et après recuit sont très similaires. On observe la disparition du mode principal à 260 cm^{-1} et l'apparition de trois modes d'absorption fins entre 120cm^{-1} et 230cm^{-1}. Ces derniers sont caractéristiques d'une structure octaédrique $GeSe_6$[221]. En se focalisant sur la composition $Ge_{40}Se_{60}$ sur la **Figure III.6**, la bande d'absorption à faible nombre d'ondes (inférieur à

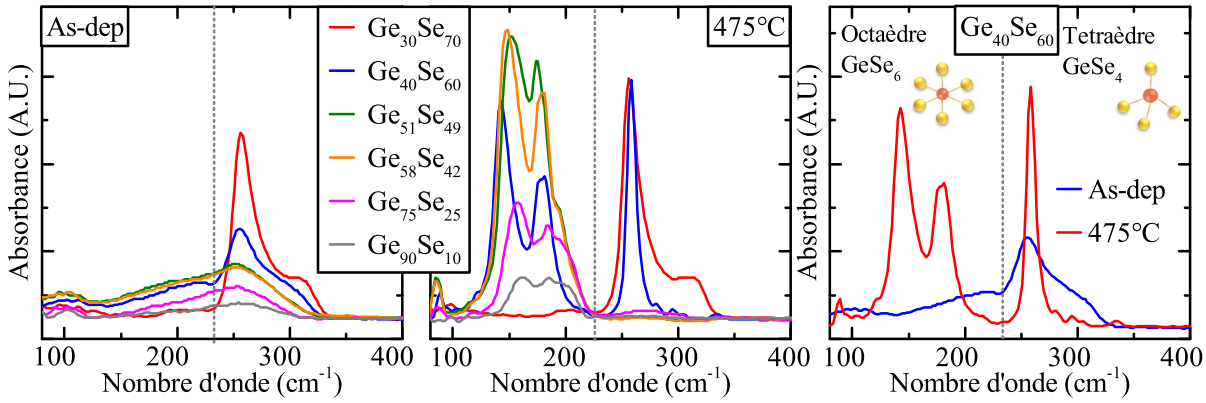


Figure III.6: Absorption infrarouge des différentes compositions vierges (as-dep) et après un recuit à 475 °C. Le changement d'ordre local entre une structure tétraédrique $GeSe_4$ et octaédrique $GeSe_6$ lors du recuit est mis en évidence, ce qui est corrélé avec les observations en DRX (voir texte). Il n'y a pas eu de soustraction de ligne de base.

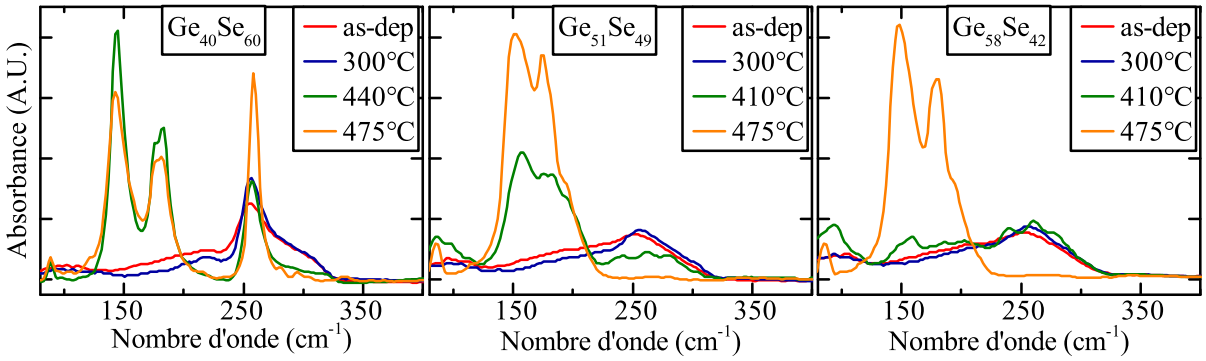


Figure III.7: Spectres d'absorption infrarouge sur trois compositions spécifiques après différents recuits montrant l'évolution progressive de la structure du matériau, en corrélation avec les différentes transitions visible dans les mesures R-T de la **Figure III.4**. Il n'y a pas eu de soustraction de ligne de base.

230 cm^{-1}) peut correspondre à la présence initiale de motifs octaédriques dans le matériau, aidant la cristallisation du matériau avec l'ajout de Ge.

La **Figure III.7** montre les spectres d'absorption infrarouge pour les concentrations en Ge de 40%, 51% et 58%, après différents recuits. La température pour chaque recuit est déterminée pour se situer après chaque transition visible à la **Figure III.4**. Un spectre est également acquis après un recuit de 300 °C. Après un tel recuit, les spectres sont très proches de ceux correspondant aux matériaux vierges, montrant que les transitions structurales n'interviennent pas à cette température. On observe que la première transition observée par R-T à la **Figure III.4** (410 °C ou 440 °C) correspond à la formation d'une phase GeSe à l'intérieur d'une phase amorphe $GeSe_2$. La deuxième transition dans la courbe de résistivité correspond à la croissance de la phase GeSe jusqu'à disparition totale de la phase $GeSe_2$ (excepté pour $Ge_{40}Se_{60}$ pour laquelle la phase $GeSe_2$ ne disparait pas et cristallise).

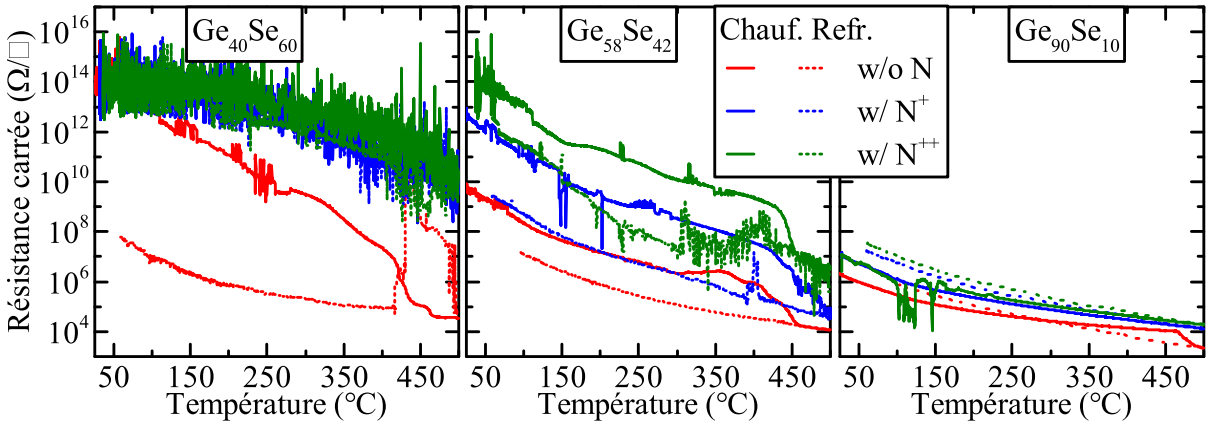


Figure III.8: Courbe de résistivité en fonction de la température (10 °C/ min) pour les différents dopages N dans les alliages $Ge_{30}Se_{70}$-Ge. La résistivité des couches $Ge_{40}Se_{60}N^{+}$ et $Ge_{40}Se_{60}N^{++}$ est trop importante pour être mesurée par le montage expérimental

En conclusion de cette étude matériau dans le système $(Ge_{30}Se_{70})$-Ge, on observe différents comportements en fonction de la concentration en Ge du matériau :

[Ge] < 40% : L'ordre local purement tétraédrique $GeSe_4$ donne à la phase amorphe une stabilité accrue contre sa cristallisation sous l'effet d'un recuit à 475 °C, ainsi qu'une valeur de gap E_g élevée lui conférant une résistivité très élevée.

40% ≤ [Ge] < 51% : L'ajout de Ge tend à la création d'un ordre local octaédrique $GeSe_6$ co-existant avec des motifs $GeSe_4$, fragilisant la stabilité de la phase amorphe et diminuant sa température de cristallisation. Après un recuit à 475 °C, les deux phases cristallines $GeSe_2$ monoclinique et GeSe orthorhombique co-existent. La formation de cette dernière est responsable de la baisse permanente de la résistivité du matériau. La conduction électrique s'effectue au travers de la phase GeSe semiconductrice de plus faible résistivité.

51% ≤ [Ge] < 75% : Le comportement est identique au point précédent, cependant, après cristallisation à 475 °C, seule la phase GeSe orthorhombique existe et une phase cristalline Ge cubique apparait. De même, la cristallisation est progressive, avec une première étape consistant en la formation d'une phase GeSe co-existante avec une phase amorphe $GeSe_2$, puis la croissance de la phase GeSe accompagnée de la disparition de la phase amorphe $GeSe_2$. Ces deux étapes sont responsables de deux sauts de la résistivité du matériau.

[Ge] ≥ 75% : Après recuit à 475 °C, ll y a la co-existence d'une phase cristalline GeSe et Ge. La phase Ge semble majoritaire et c'est par celle-ci que la conduction électrique s'effectue, expliquant l'absence de diminution de la résistivité du matériau après recuit.

III.1.3 Effet du dopage N

L'ajout d'azote est étudié dans trois compositions particulières : [Ge]= 40%, 58% et 90%. Les mesures R-T sont présentées dans la **Figure III.8**. Pour toutes les compositions

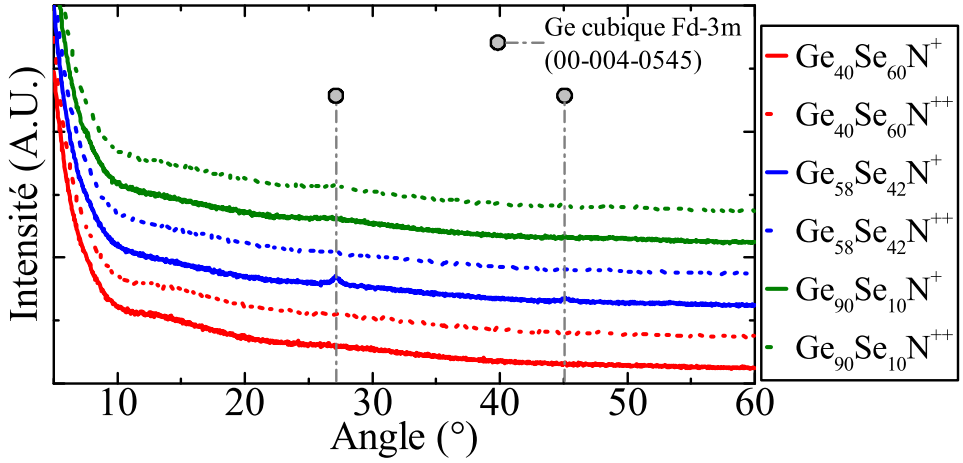


Figure III.9: Diffractogrammes des différents alliages Ge-Se dopés avec de l'azote après un recuit à 475 °C, obtenus sans détexturation. Aucune cristallisation du matériau n'est observée, à l'exception de l'apparition d'une phase cristalline Ge cubique dans $Ge_{58}Se_{42}N^{+}$. L'azote permet de bloquer efficacement la cristallisation de la phase GeSe.

on observe une augmentation de la résistivité du matériau avec l'ajout de N (la résistivité des couches $Ge_{40}Se_{60}N^{+}$ et $Ge_{40}Se_{60}N^{++}$ est trop importante pour être mesurée par le montage expérimental). Pour la composition $Ge_{58}Se_{42}$, une transition vers 450 °C est également présente avec les différents dopages N. Cette transition abaisse la résistivité de façon permanente. On remarque également que pour $Ge_{40}Se_{60}N^{+}$, lors du retour à température ambiante, la résistivité suit la même évolution que pour le matériau non dopé et non recuit. Cette observation laisse penser que les propriétés de conduction sont sensiblement identiques. Pour la plus forte concentration en Ge, aucune transistion n'est visible avec l'ajout de N alors qu'on note une augmentation de la résistivité sous l'effet du recuit.

Pour connaitre l'origine des modifications observées dans les mesures R-T, la présence de phases cristallines a été analysée par DRX après un recuit à 475 °C, sans détexturation. Les diffractogrammes sont reportés à la **Figure III.9**. On note que tous les matériaux sont restés amorphes après un tel recuit (à l'exception de $Ge_{58}Se_{42}N^{+}$ pour lequel on observe des pics de diffraction peu intenses correspondant à une phase Ge cubique). Ce résultat est surprenant car on aurait pu penser que la transition des mesures R-T dans $Ge_{58}Se_{42}N^{+}$ et $Ge_{58}Se_{42}N^{++}$ correspond à une cristallisation de la même nature que celle observée à la **Section III.1.2**.

Pour comprendre les modifications structurales responsables des transitions observées dans les mesures R-T, des mesures d'absorption infrarouge sont réalisées sur les matériaux vierges et après un recuit à 475 °C. Les spectres sont reportés sur la **Figure III.10**. On remarque que dans la gamme d'absorption de la liaison Ge-Se (100-350cm^{-1}) l'ajout d'azote réduit la présence des motifs $GeSe_6$ précédemment déterminés pour des nombres d'ondes inférieurs à 220cm^{-1}. On aperçoit également l'apparition d'une large bande d'absorption dans la gamme 600-900cm^{-1} correspondant à la vibration de la

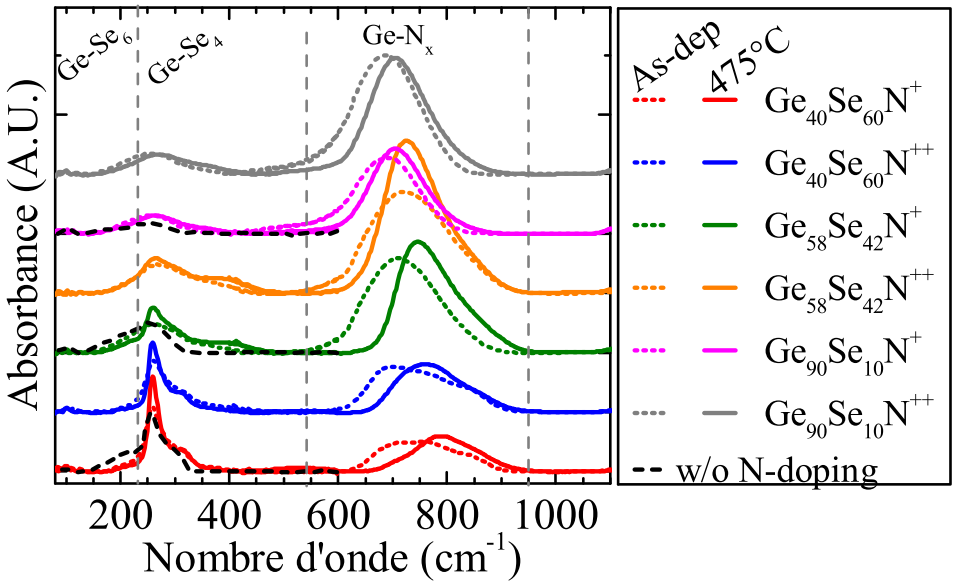


Figure III.10: Spectre d'absorption infrarouge des différents alliages Ge-Se dopés avec de l'azote, vierges et après un recuit à 475 °C. Les spectres d'absorption pour les matériaux non dopés sont également reportés entre 80 cm^{-1} et 600 cm^{-1}. Le recuit impacte majoritairement les liaisons Ge-N situées vers 700 cm^{-1}. Les données ont été traitées avec une soustraction de ligne de base.

liaison Ge-N [222]. De même, on remarque que l'intensité de l'absorption de la bande principale de Ge-Se (260cm^{-1}) est sensiblement la même entre le matériau vierge non dopé et le matériau vierge dopé. Ceci signifie que l'azote se lie préférentiellement à des atomes de Ge non liés à des atomes de Se. La différence la plus marquante entre les spectres avant et après recuit concerne les modifications de la bande d'absorption des liaisons Ge-N (le profil d'absorption associé aux liaisons Ge-Se est peu modifié par le recuit). Dans les matériaux vierges, le profil d'absorption est maximum vers 700cm^{-1} et s'étend de façon dissymétrique vers les plus grands nombres d'ondes jusqu'à 900cm^{-1}. Après recuit, le maximum d'absorption se décale progressivement de 700cm^{-1} à 800cm^{-1} lorsque la concentration en Ge et N diminue. On observe également que plus la concentration en Ge est élevée, et plus la bande d'absorption est symétrique, et moins elle est modifiée par le recuit. La largeur et la dissymétrie de cette bande sont expliquées par la superposition de plusieurs contributions résultant de différents environnements [222]. Notamment, l'augmentation du nombre d'atomes de N en proches voisins de Ge induit un décalage de la vibration principale vers les nombres d'ondes supérieurs (690cm^{-1} pour une coordination Ge-N égale à 1, 830cm^{-1} pour une coordination égale à 2 et 1100 cm^{-1} pour une coordinationation égale à 3). De même, Raty *et al.* [215] montrent par des simulations *ab initio* dans un amorphe GeTe dopé N la présence de motifs structuraux NGe_3 et NGe_4 à l'origine de deux bandes d'absorption séparées. En outre, il a également été démontré que l'incorporation de N dans $Ge_2Sb_2Te_5$ induit la séparation d'une phase GeN_x et la formation de deux phases amorphes co-existantes [223].

En se basant sur les précédentes observations, plusieurs remarques générales portant

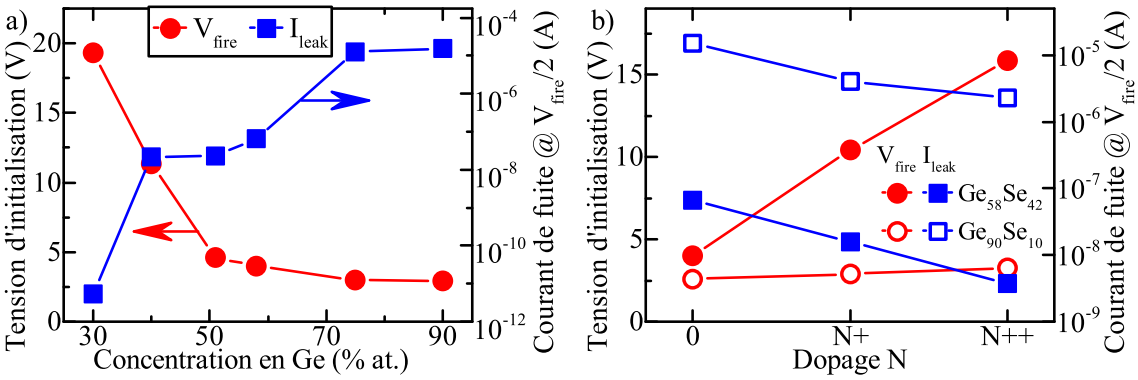


Figure III.11: Tension d'initialisation V_{fire} et courant de fuite I_{leak} mesurés à $V_{fire}/2$ pour a) les différentes compositions Ge-Se et b) le dopage N dans $Ge_{58}Se_{42}$ et $Ge_{90}Se_{10}$.

sur les conséquences de l'ajout d'azote sur la micro-structure des alliages Ge-Se peuvent être avancées :

- L'ajout d'azote favorise une structure tétraédrique $GeSe_4$ aux dépends d'un ordre local octaédrique $GeSe_6$, et retarde la cristallisation du matériau.
- Pour de fortes concentrations en Ge ($[Ge] > 58\%$), un atome de Ge ne peut être lié qu'à un atome N.
- Pour de plus faibles concentrations en Ge ($[Ge] \leq 58\%$), la coordinence Ge-N augmente, et on peut trouver plusieurs atomes N liés à un même atome Ge.
- Lorsqu'un matériau avec une faible concentration en Ge est recuit à 475 °C, une réorganisation structurale a lieu, favorisant la ségrégation d'une phase amorphe GeN_x avec x qui augmente (la coordinence Ge-N est supérieure à 1).
- Le recuit à 475 °C n'induit pas la formation de motifs octaédriques $GeSe_6$ pouvant expliquer la chute de résistivité dans les mesures R-T. La réorganisation structurale des liaisons Ge-N peut donc en être la cause.
- Pour les compositions riches en Ge, la structure du matériau reste inchangée après le recuit à 475 °C. L'augmentation de la résistivité dans les mesures R-T peut être expliquée par le drift du matériau (voir la **Section I.4.3**).

III.1.4 Evolution des paramètres électriques

Les matériaux précédemment étudiés sont intégrés dans des dispositifs électriques avec une épaisseur de 50 nm. La **Figure III.11a** représente l'évolution de la tension d'initialisation V_{fire} et du courant de fuite I_{leak} en fonction de la concentration en Ge du matériau. Le courant de fuite est mesuré ici à $V_{fire}/2$ avant l'initialisation. On aperçoit que la tension d'initialisation diminue rapidement sur la gamme de concentration $30\% \leq [Ge] \leq 50\%$, passant d'environ 20 V à 5 V. Pour les concentrations supérieures, elle ne décroit que légèrement pour atteindre 3 V à $[Ge] = 90\%$. Cette évolution de la tension d'initialisation suit la même évolution que le gap optique du matériau (**Figure III.2**). Les courants de fuite suivent une augmentation exponentielle avec l'augmentation de la concentration en Ge, passant de quelques 10^{-10} A à 10^{-5} A pour une concentration de 30%

à 75% de Ge.

L'ajout d'azote modifie également les propriétés des dispositifs électriques. Sur la **Figure III.11b**, l'évolution de la tension d'initialisation et du courant de fuite des dispositifs vierges en fonction du dopage en azote est reporté pour les compositions $Ge_{58}Se_{42}$ et $Ge_{90}Se_{10}$. Pour la première composition, l'azote a un impact très important, à la fois sur la tension d'initialisation (multipliée par un facteur 3) mais aussi sur le courant de fuite (réduit d'environ 2 ordres de grandeur). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'azote modifie les motifs structuraux du matériau (tétraèdre/octaèdre) et modifie donc également sa structure électronique. De même, il réduit la quantité de liaisons Ge-Ge de faible énergie en formant des liaisons Ge-N. A contrario, pour la deuxième composition, l'ajout d'azote a un impact limité, la tension d'initialisation augmentant de moins de 1 V et le courant de fuite est divisé par un facteur 5. Dans ce cas, l'azote n'impacte pas les motifs structuraux du matériau et, du fait de l'importante concentration en Ge, ne permet pas de réduire suffisament la quantité de liaisons Ge-Ge pour avoir une influence notable sur la structure électronique du matériau.

Une tension d'initialisation supérieure à 10 V, comme rencontrée pour plusieurs compositions, ne permet pas de réaliser d'études de fiabilité des dispositifs en mode pulsé (le montage expérimental autorise 10 V maximum). Ainsi, cette partie se focalise uniquement sur la tension d'initialisation (mesurable en quasi-statique) et le courant de fuite des dispositifs vierges. Une initilisation des dispositifs en quasi-statique induit une détérioration trop importante du matériau à cause du temps d'impulsion trop long. Cependant, à partir des observations précédentes, il est possible de formuler plusieurs remarques :

- Il est préférable d'utiliser des alliages avec des concentrations en Ge supérieures à 40% afin d'obtenir une tension d'initialisation raisonnable.
- Utiliser une concentration en Ge supérieure à 58% n'est pas judicieux pour diminuer la tension d'initialisation : alors que la tension d'initialisation diminue relativement peu, le courant de fuite augmente de plus de 2 ordres de grandeur pour les concentrations en Ge supérieures à 58%.
- Une gamme de concentration idéale serait : $40\% < [Ge] < 75\%$.
- L'ajout d'azote doit se faire en petite quantité, plus petite que celle utilisée ici, afin de ne pas doubler, voir tripler, la tension d'initialisation.

III.1.5 Endurance de $Ge_{58}Se_{42}$ et analyse de la défaillance

Un test d'endurance de cyclage est réalisé avec $Ge_{58}Se_{42}$. Comme le montre la **Figure III.12**, une importante baisse de la résistance du dispositf est observée après environ 10^5 pulses, synonyme d'une dégradation permanente du dispositif. Kim *et al.* rapporte une endurance limitée à 10^6 cycle pour la même composition [171], Liu *et al.* démontre 10^5 cycles pour $Ge_{50}Se_{50}$ [224], tout comme Song *et al.* dans une composition $Ge_{40}Se_{60}$ ayant subi un recuit bénéfique à 300 °C [225]. Govoreanu *et al.* améliore l'endurance d'une composition Ge-Se inconnue jusqu'à 10^8 cycle en réduisant le courant injecté à l'état ON [123].

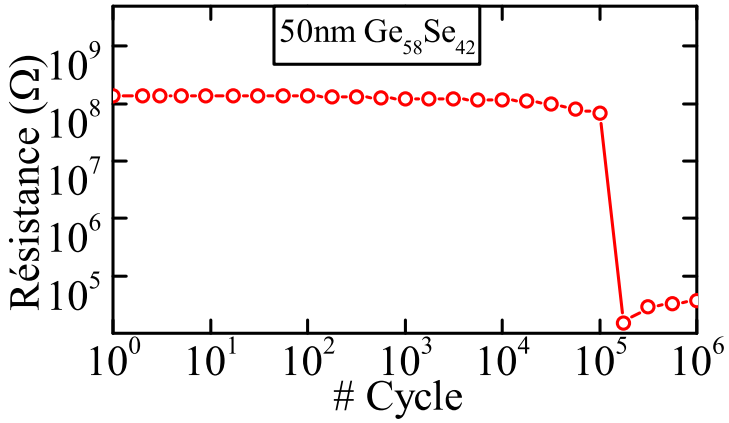


Figure III.12: Test d'endurance réalisé avec une couche de 50 nm de $Ge_{58}Se_{42}$. Une perte importante de résistance est observée après 10^5 pulses électriques.

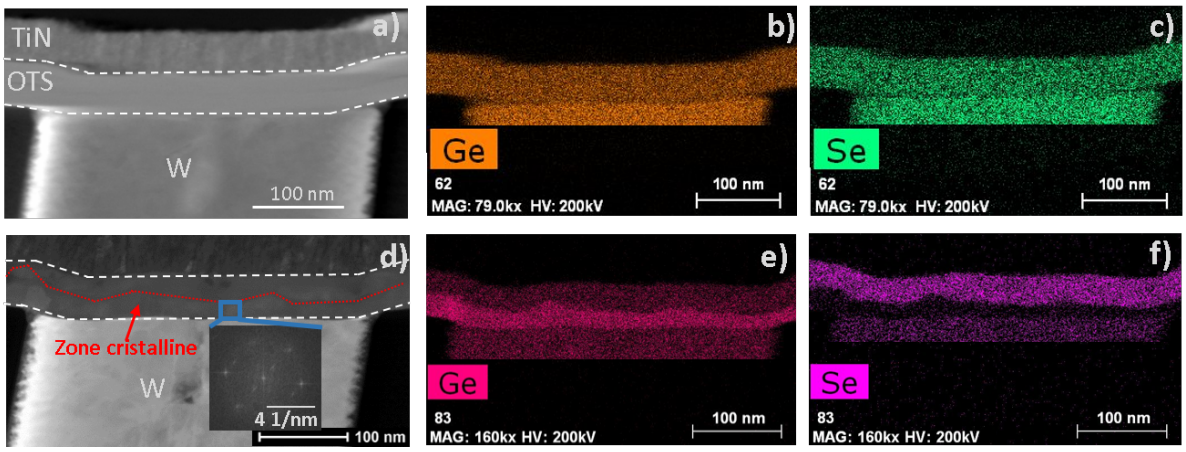


Figure III.13: Observations en microscopie électronique à transmission (HAADF) sur a) un dispositif vierge et d) un dispositif cyclé et détérioré, l'encadré montre une transformée de Fourier de l'image à fort grossissement obtenue dans l'encadré bleu. Cartographie élémentaire (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) de Ge et Se du dispositif vierge (b et c) et du dispositif cyclé et déterioré (e et f).

Afin de comprendre l'origine de la défaillance du dispositif, une série d'observations en microscopie électronique en transmission (MET) a été réalisée. Sur un dispositif vierge, une image acquise en HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) montre une bonne uniformité morphologique de la couche OTS (**Figure III.13a**). Une cartographie chimique des éléments Ge et Se par EDS ou EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) montre également une bonne homogénéité de la composition à l'intérieur de la couche (**Figure III.13b et c**). Sur un dispositif cyclé et détérioré, l'image HAADF (**Figure III.13d**) montre une perte d'homogénéité importante de la couche. L'analyse des images HAADF a fort grossissement montre l'apparition d'une couche cristalline continue au dessus du plug W d'une épaisseur de l'ordre de la quinzaine de nm. Un exemple de transformée de Fourier calculée à partir de l'image à fort grossissement est donnée dans la **Figure III.13d**. Le calcul de la distance inter-plan de 0.32 nm laisse penser qu'on observe la famille de plan (111) d'un cristal de Ge cubique [4]. La cartographie élémentaire montre également la perte de l'homogénéité de la composition avec la ségrégation d'une phase riche en Ge proche du plug W et une phase riche en Se proche de l'électrode supérieure en TiN (**Figure III.13e et f**). On remarque que la phase riche en Ge correspond à la partie cristalline observée en HAADF. La ségrégation de ces deux phases a pu être activée thermiquement lors du cyclage, et/ou s'est déroulée sous l'effet du champ électrique ou du flux d'électrons au travers du matériau. La présence d'une zone cristallisée indique qu'une montée en température du matériau est non négligeable, que l'on peut estimer au minimum à 400 °C en se basant sur les mesures R-T réalisées précédemment et en supposant que la dynamique de cristallisation n'est pas modifiée par le champ électrique. Cette montée en température, sans forcément atteindre la température de fusion du matériau, peut être suffisante pour activer la mobilité atomique du matériau et faciliter les mouvements atomiques sous l'effet du champ électrique ou du flux électronique.

A la suite de ces observations sur le mécanisme de défaillance du matériau $Ge_{58}Se_{42}$ au cours du cyclage, plusieurs remarques peuvent être formulées :

- Une ségrégation chimique suivie d'une cristallisation au cours du cyclage est responsable de la perte de résistance du dispositif.
- La présence de matériaux cristallins laisse penser que le matériau atteint une température de plusieurs centaines de degrés au cours du cyclage, sans forcément atteindre la température de fusion.
- La ségrégation peut être activée en température et/ou sous l'effet du champ électrique ou du flux d'électrons.
- Pour limiter cette ségrégation et augmenter l'endurance du dispositif, le dopage N peut être envisagé comme il a été démontré par Avasarala *et al.* [122].
- Si la ségrégation est forcée par le champ électrique ou le flux d'électrons, une programmation bi-polaire, alternant pulses positifs et pulses négatifs pour régénérer le matériau pourrait être envisagée pour améliorer la durée de vie du dispositif.

4. La référence de la fiche ICDD utilisée pour l'identification est : 00-0004-0545.

III.1.6 Récapitulatif de l'étude du système $Ge_{30}Se_{70}$-Ge(-N)

L'étude matériau a mis en évidence les modifications structurales induites par une augmentation de la concentration de Ge ou par le dopage N, en lien avec l'effet d'un recuit sur la structure et les propriétés des matériaux. Notamment, le processus de cristallisation et de changement de phase, facilité avec une augmentation de la concentration en Ge, a été souligné, tout comme la réorganisation d'une phase amorphe Ge-N sous l'effet d'un recuit pour les faibles concentrations en Ge ($[Ge] < 75\%$). A la suite des études des matériaux et des dispositifs électriques, on peut conclure que :

- Une composition optimale se situe entre $40\% < [Ge] < 75\%$.
- Pour stabiliser la phase amorphe, l'ajout d'azote peut être envisagé en faible quantité afin d'éviter d'augmenter la tension d'initialisation
- Si l'azote est incorporé, un recuit peut être nécessaire pour former une phase Ge-N stable
- Pour améliorer l'endurance des dispositifs électriques, une programmation bi-polaire utilisant des pulses positifs et négatifs doit être étudiée, en lien avec la compréhension du mécanisme de défaillance.
- La température maximale d'intégration des dispositifs électriques est de 250 °C. L'impact d'une température de recuit plus importante, en lien avec la réorganisation structurale précédemment observée n'a pas été réalisée. Une telle étude devrait également être envisagée.

III.2 Etude de l'alliage $Ge_{30}Se_{70}$-Sb

L'utilisation de Sb pour diminuer la tension de seuil de $Ge_{60}Se_{40}$ a été démontrée par Shin *et al.*[192]. Il y est démontré une évolution non-monotone de la tension de seuil et du gap optique lors de l'ajout de Sb dans $Ge_{60}Se_{40}$. Alors qu'une tendance décroissante est observée, la tension de seuil connait un maximum local autour de 10% de Sb. L'ajout d'un atome lourd comme Sb entraîne une perte de stabilité du matériau amorphe et sa cristallisation lors de recuits à haute température. Une perte importante de résistivité du matériau est mesurée entre 380 °C et 350 °C lorsque la composition passe de 8% à 22% de Sb dans $Ge_{60}Se_{40}$.

L'ajout de Sb est étudié ici dans la composition $Ge_{30}Se_{70}$, plus riche en Se et donc plus stable thermiquement que la composition initialement utilisée par Shin *et al.* L'ajout de dopants légers, comme C et N, est également étudié afin d'augmenter la stabilité thermique des alliages Ge-Se-Sb.

III.2.1 Evolution du matériau $Ge_{30}Se_{70}$ lors de l'ajout de Sb

Trois concentrations en Sb dans $Ge_{30}Se_{70}$ sont étudiées : 10%, 20% et 30%. Les compositions ainsi que la mesure de leur gap optique sont répertoriées dans la **Table III.2**. Le Sb permet effectivement de diminuer le gap optique du matériau, qui est minimum pour 20% de Sb et augmente légèrement pour 30% Sb, confirmant l'évolution non-monotone observée précédemment dans la littérature. L'incorporation de Sb dans le matériau est étudiée par spectroscopie infrarouge(**Figure III.14a**) et Raman(**Figure III.14b**). La composition $Ge_{30}Se_{70}$ présente une bande d'absorption vers 260 cm^{-1} avec un épaulement vers 300 cm^{-1} correspondant à la vibration Ge-Se à l'intérieur d'un tétraèdre $GeSe_4$[220]. Deux modes Ramans à 200 cm^{-1} et 215 cm^{-1} correspondant à une liaison Ge-Se dans des tétraèdres $GeSe_4$ respectivement liés par un sommet et par un côté[226–229]. De même, cette composition est excédentaire en Se par rapport à la stœchiométrie $GeSe_2$, on observe donc la présence d'un mode Raman vers 260 cm^{-1} attribué aux liaisons Se-Se[226,228]. Dès l'ajout de 10% de Sb, la formation de liaisons Sb-Se (mode Raman[227,230] et infrarouge[231] à 190 cm^{-1}) entraîne la disparition totale des liaisons Se-Se et l'apparition de liaisons Sb-Sb. Le mode Raman de ces dernières, autour de 160 cm^{-1} suggère qu'il s'agit essentiellement de liaisons au sein de structures "Ethane-like" (ETH) Se_2Sb-$SbSe_2$[227,230], la vibration Sb-Sb au sein d'une phase Sb étant attendue à 140 cm^{-1}[232].

% Sb	Composition	Gap optique
0%	$Ge_{30}Se_{70}$	2.12 eV
10%	$Ge_{27}Se_{63}Sb_{10}$	1.56 eV
20%	$Ge_{24}Se_{56}Sb_{20}$	1.30 eV
30%	$Ge_{21}Se_{49}Sb_{30}$	1.32 eV

Table III.2: Table récapitulative des compositions étudiées et de leur gap optique déterminé par ellipsométrie spectroscopique dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-Sb.

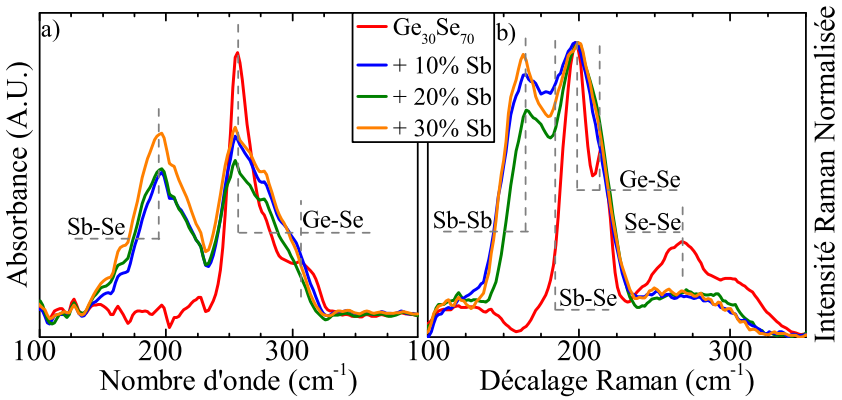


Figure III.14: a) Spectres d'absorption infrarouge et b) spectres Raman des différents alliages as-dep $Ge_{30}Se_{70}$-Sb étudiés. La formation de liaisons Sb-Se et Sb-Sb est mise en évidence lors de l'ajout de Sb. Les données ont été traitées avec la soustraction d'une ligne de base.

La stabilité thermique de ces compositions est étudiée par des mesures de résistivité en fonction de la température (R-T) dont les résultats sont représentés à la **Figure III.15**. La composition $Ge_{30}Se_{70}$ est trop résistive pour être mesurée par le montage expérimental. L'ajout de Sb induit une baisse de la résistivité initiale. On note cependant que la résistivité des compositions avec 20% et 30% de Sb est très proche, ce qui peut s'expliquer par la valeur de leur gap optique qui est également très proche (voir **Table III.2**) Après un recuit à 500 °C seule la composition avec 10% de Sb n'a pas subi de dégradation de sa résistivité. Pour les autres compositions (20% et 30% de Sb), on observe deux transitions, l'une vers 400 °C et l'autre un peu en dessous de 450 °C. Alors que toute les compositions présentent un comportement semi-conducteur avec une baisse de la résistivité lorsque la température augmente, on observe qu'après la seconde transition les matériaux ont un comportement métallique avec une résistivité qui augmente avec la température de 450 °C à 500 °C. Lors du retour à température ambiante, ce comportement métallique disparait pour retrouver un comportement semi-conducteur. Le matériau avec une concentration de 20% en Sb ($Ge_{24}Se_{56}Sb_{20}$) est très proche du composé $(GeSe)_{50}(Sb_2Se_3)_{50}$. Le diagramme de phase du système (GeSe)-(Sb_2Se_3) indique une température de fusion à 453 °C[233]. La deuxième transition peut alors être interprétée comme découlant de la fusion, totale ou partielle, du matériau. Dans la phase fondue, le matériau peut avoir un comportement métallique, et peut retrouver son caractère semi-conducteur lors de sa solidification lorsque la température diminue. Pour la composition avec 10% de Sb, on observe l'apparition de fluctuations importantes sur la mesure R-T pour les températures supérieures à 450 °C pouvant également être indicatrices d'une fusion partielle du matériau.

Pour comprendre l'origine de la première transition et des modifications pouvant survenir dans le matériau à de telles températures, la formation de domaines cristallins dans la film contenant 20% de Sb est étudiée par DRX, avec une détexturation, après un recuit à 430 °C et à 475 °C. Les diffractogrammes obtenus sont représentés à la **Figure III.16**. Après un recuit à 430 °C, la cristallisation d'une phase Sb_2Se_3 orthorombique[5] pouvant

5. Groupe d'espace : Pbnm. Référence fiche ICDD : 00-015-0861.

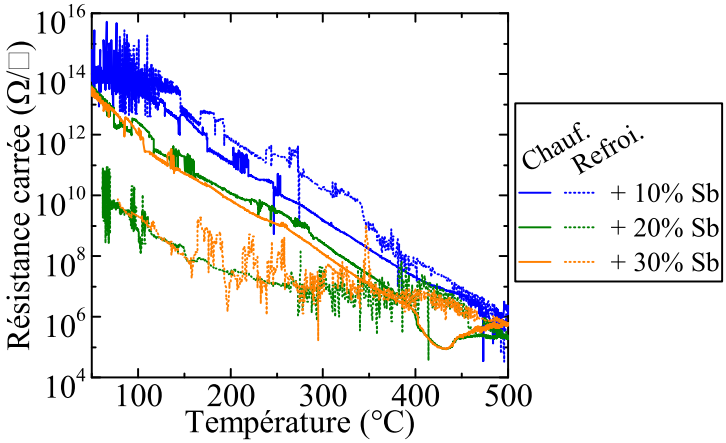


Figure III.15: Courbe de résistivité en fonction de la température (10 °C/ min) pour les différents alliages $Ge_{30}Se_{70}$-Sb étudiés. Un ajout de plus de 10% de Sb induit une perte de résistivité permanente pour des températures de recuit de plus de 400 °C. La résistivité de la composition $Ge_{30}Se_{70}$ est trop importante pour être mesurée par le montage expérimental.

expliquer la première transition des mesures R-T est observée. Après un recuit à 475 °C, on note l'apparition d'une phase Se cristalline rhombohédrique [6]. La fusion du matériau peut induire une perte d'homogénéité en précipitant et cristallisant une phase Se. La formation d'une phase cristalline Se après recuit dans un matériau Ge-Sb-Se a été précédemment observée par la littérature [234].

Toutes les compositions ont également été analysées en DRX sans détexturation après un recuit à 475 °C (**Figure III.17**). On note la cristallisation d'une phase $GeSe_2$ monoclinique dans $Ge_{30}Se_{70}$ comme préalablement observé dans la **Section III.1.2**. L'ajout de 10% de Sb permet d'éliminer toute cristallisation du matériau à 475 °C, en adéquation avec les mesures R-T qui ne montrent aucune transition jusqu'à cette température. Pour des concentrations plus importantes en Sb, la cristallisation des phases Sb_2Se_3 orthorombique et Se rhomboédrique est observée, comme étudiée dans le paragraphe précédent. Une évolution non monotone de la température de cristallisation lors de l'ajout de Sb dans les alliages $Ge_{19}Se_{81}$ [235] et $Ge_{25}Se_{75}$ [236] a déjà été observée. La température de cristallisation augmente dans un premier temps avec l'ajout de Sb jusqu'à un maximum, puis elle diminue. La composition avec 30% de Sb est marquée par l'apparition de pics de diffraction à environ 26° et 40° dont l'origine n'est pas clairement déterminée. Il semblerait que le premier soit un artefact de la mesure et le second provienne du substrat en Si. Cependant, un effet de la texture du matériau, ou l'apparition d'une phase Sb rhombohédrique [7] ne sont pas à négliger.

La modification de la structure de $Ge_{30}Se_{70}$ par l'ajout de Sb peut être résumée par les points suivants :

6. Groupe d'espace : R-3. Référence fiche ICDD : 00-051-1389.
7. Groupe d'espace : R-3m. Référence fiche ICDD : 00-005-0562.

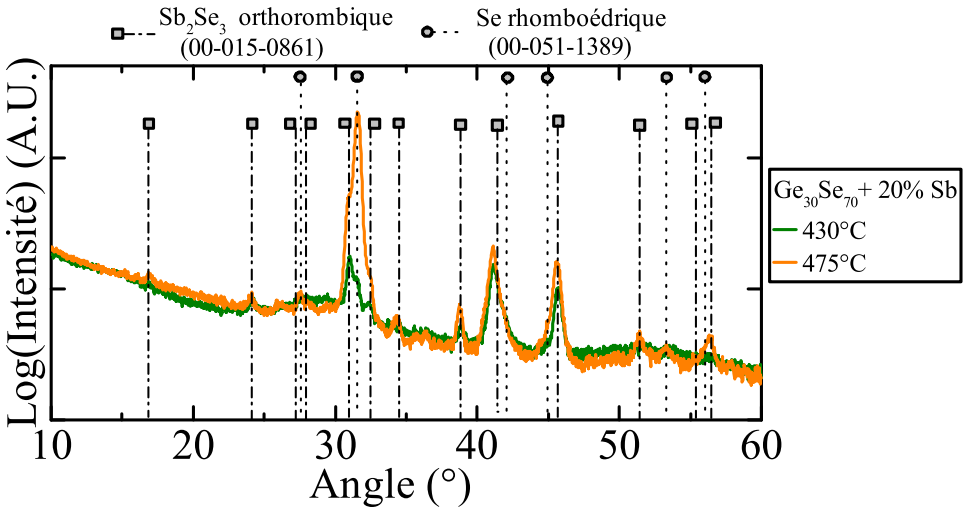


Figure III.16: Diffractogrammes de $Ge_{30}Se_{70}$ + 20% Sb après un recuit à 430 °C et 475 °C obtenus après une détexturation. Les références des fiches ICDD utilisées pour l'identification sont indiquées.

- Le gap optique diminue avec l'ajout de Sb, de façon non-monotone.
- La liaison Se-Ge étant énergétiquement plus favorable que la liaison Se-Sb[237], l'ajout de Sb induit la formation de liaisons Sb-Sb dans des motifs ETH Se_2Sb-$SbSe_2$ sans casser les liaisons Se-Ge existantes.
- Une faible quantité de Sb ($\leq$ 10%) permet d'éliminer la cristallisation du matériau à 475 °C.
- L'ajout d'une concentration en Sb supérieure à 10% induit une cristallisation de Sb_2Se_3 orthorombique vers 400 °C ainsi que la diminution de la température de fusion du matériau vers 450 °C.
- La fusion du matériau est responsable de la précipitation et la cristallisation d'une phase Se rhombohedrique.

III.2.2 Propriétés électriques des alliages $Ge_{30}Se_{70}$-Sb

L'évolution de la tension d'initialisation et de la tension de seuil des différents alliages $Ge_{30}Se_{70}$-Sb est reportée dans la **Figure III.18a**. On observe que ces deux valeurs de tension diminuent et atteignent un minimum pour $[Sb] = 20\%$, puis elles augmentent légèrement lorsque $[Sb]$ est augmenté jusqu'à 30 %. Cette évolution suit l'évolution non-monotone de leur gap optique (voir **Table III.2**). Sur la **Figure III.18b** est reportée l'évolution du courant de fuite et du courant de commutation avant et après l'étape d'initialisation. On observe que dans les dispositifs vierges (avant initialisation), le courant de fuite augmente avec la concentration en Sb jusqu'à 20% Sb, et diminue légèrement lorsque la concentration en Sb atteint 30%. Cependant, on peut voir qu'après l'initialisation du dispositif, le courant de fuite augmente de plusieurs ordres de grandeur, dépassant 10^{-8} A. La différence entre le courant de fuite avant et après l'initialisation est d'autant plus forte que la concentration en Sb est faible (on note une différence d'un facteur 10^4 pour $Ge_{30}Se_{70}$ et de 10 pour 30% Sb). Un tel écart de différence avant et après forming

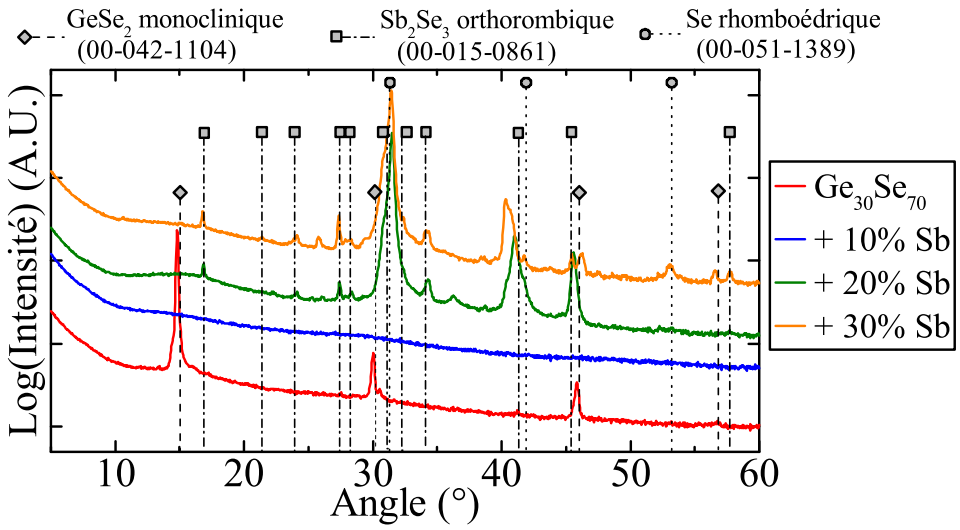


Figure III.17: Diffractogrammes des différents alliages $Ge_{30}Se_{70}$-Sb après un recuit à 475 °C obtenus sans détexturation. Les références des fiches ICDD utilisées pour l'identification sont indiquées.

n'est pas visible sur la différence entre la tension d'initialisation et la tension de seuil qui reste stable quelle que soit la concentration en Sb. Concernant l'évolution du courant de seuil, il suit la même évolution que le courant de fuite.

L'ajout de Sb dans $Ge_{30}Se_{70}$ permet de diminuer la tension de seuil du matériau. Une tension de seuil minimale est atteinte pour une concentration en Sb de 20%. Cette composition est appelée GSS dans la suite du manuscrit. Les compositions sont marquées par des courants de fuites supérieurs à 10^{-8} A après l'initialisation, alors qu'ils sont inférieurs à 10^{-9} A avant l'initialisation dénotant une augmentation importante des courants de fuites après l'initialisation.

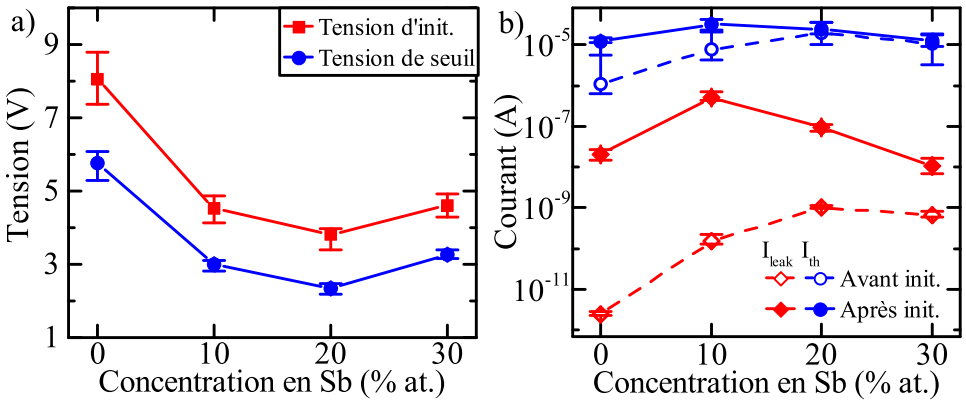


Figure III.18: Evolution de a) tension d'initialisation V_{fire} et tension de seuil V_{th}, b) courant de fuite I_{leak} et courant de seuil I_{th}, avant et après initialisation, pour les différents alliages du système $Ge_{30}Se_{70}$-Sb.

III.3 Amélioration de la stabilité de $Ge_{24}Se_{56}Sb_{20}$ (dopage C et N)

Alors que le dopage Sb permet de diminuer la tension de seuil du dispositif, il induit également une perte de la stabilité thermique, avec une diminution de la température de cristallisation vers 400 °C et de la température de fusion vers 450 °C, ainsi qu'un important courant de fuite après l'initialisation, supérieur à 10^{-8} A. Afin d'améliorer la stabilité du matériau et de réduire le courant de fuite, le dopage avec des éléments légers comme C et N dans la composition $Ge_{24}Se_{56}Sb_{20}$ (GSS) est étudié.

III.3.1 Le dopage C

Cinq compositions dopées, intitulées C_x, sont étudiées, avec une concentration en C croissante de C_1 à C_5, x est une simple numérotation et n'est pas proportionnel à la concentration en C. Le carbone est apporté par une cible pure de C, co-pulvérisée avec les cibles $Ge_{30}Se_{70}$ et Sb. L'augmentation de la température de cristallisation des matériaux à changement de phase grâce à l'ajout de C a été démontrée dans GeTe[27,200]. De même, il a été démontré la faisabilité d'un dispositif OTS supportant des températures de recuit de 400 °C en utilisant un alliage C-Te[126].

III.3.1.1 Etude de l'incoporation de C dans la structure du matériau

L'incorporation de C dans GSS est étudiée par spectroscopie Raman (**Figure III.19a**) et infrarouge (**Figure III.19b**). On observe que les modes Raman associés à la vibration Ge-Se gagnent en intensité (notamment pour les concentrations supérieures à C_2) alors que l'intensité des modes Sb-Sb est relativement peu modifiée. De même, aucune bande d'absorption autour de 600cm^{-1} traduisant la formation de liaisons Ge-C[215] n'est observée. La structure du matériau semble donc assez peu modifiée par l'ajout de C.

III.3.1.2 Impact de C sur les propriétés électriques

L'évolution de la tension d'initialisation et de la tension de seuil en fonction de la concentration en C est représentée dans la **Figure III.20a**, ainsi que l'évolution du courant de fuite et du courant de seuil dans la **Figure III.20b**. On observe que la tension d'initialisation est stable jusqu'à une concentration C_2, puis augmente légèrement pour les concentrations supérieures. Cette augmentation de la tension d'initialisation peut être corrélée avec l'augmentation de l'intensité des modes Raman des liaisons Ge-Se dans ces compositions (**Figure III.19**) La tension de seuil, après initialisation, est stable jusqu'à une concentration C_3, puis diminue progressivement pour les concentrations supérieures. L'ajout de C impacte relativement peu les tensions de fonctionnemment, la tension d'initialisation passe d'environ 5 V à 5.5 V, et la tension de seuil de environ 3.5 V à 2.7 V entre GSS et le dopage maximum C_5. Le courant de fuite avant initialisation subit une baisse progressive d'un ordre de grandeur avec l'ajout de C. Cependant, après initialisation, le courant de fuite augmente à une valeur supérieure à 10^{-8} A, indépendante de la concentration en C. Le courant de seuil est stable autour de 10^{-5} A, avant et après initialisation et quelle que soit la concentration en C.

En conclusion, parceque les atomes de C réagissent peu et ne forment pas de liaisons dans GSS, ou du moins elle ne sont pas visibles dans les spectres Raman et infrarouge, le dopage C ne permet pas d'améliorer les performances électriques du matériau. Sans former de nouvelles liaisons, ni s'associer aux atomes présents, le dopage C ne permet pas de limiter l'augmentation du courant de fuite du dispositif après l'initialisation. Le dopage C n'est donc pas pertinent pour améliorer la composition GSS.

III.3.2 Le dopage N

L'incorporation de N s'effectue en injectant un gaz N_2 réactif dans le plasma de pulvérisation d'Argon. La concentration en N est ajustée en modulant le rapport Ar/N_2, et augmente progressivement des compositions N_1 à N_4. L'appellation N_x est proportionnelle au rapport Ar/N. De précédentes publications ont montré que le dopage N per-

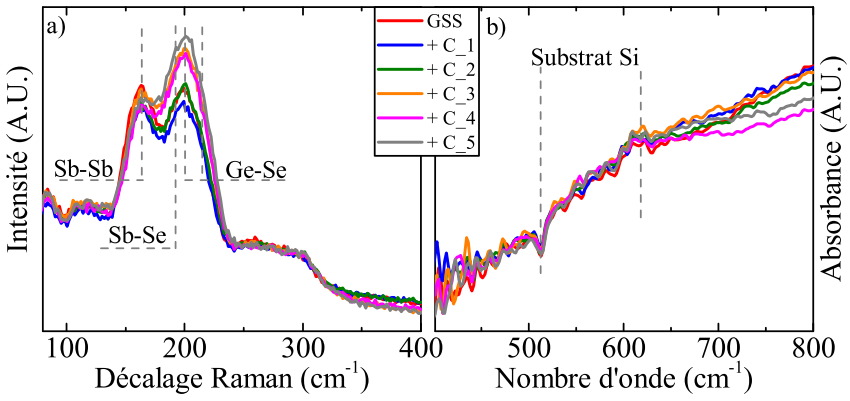


Figure III.19: a) Spectres Raman et b) spectres d'absorption infrarouge des différents alliages as-dep $Ge_{24}Se_{56}Sb_{20}$-C étudiés. Il n'y a pas eu de soustraction de ligne de base.

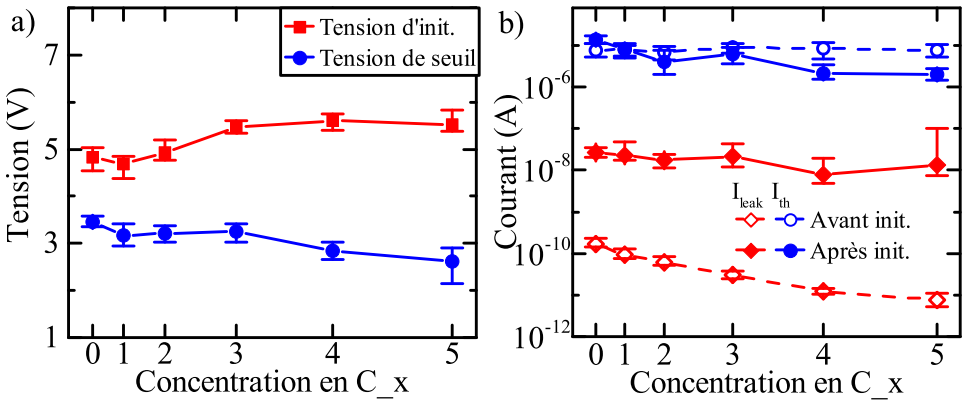


Figure III.20: Evolution de a) tension d'initialisation et tension de seuil, b) courant de fuite et courant de seuil avant et après initialisation pour les différents dopage C étudiés.

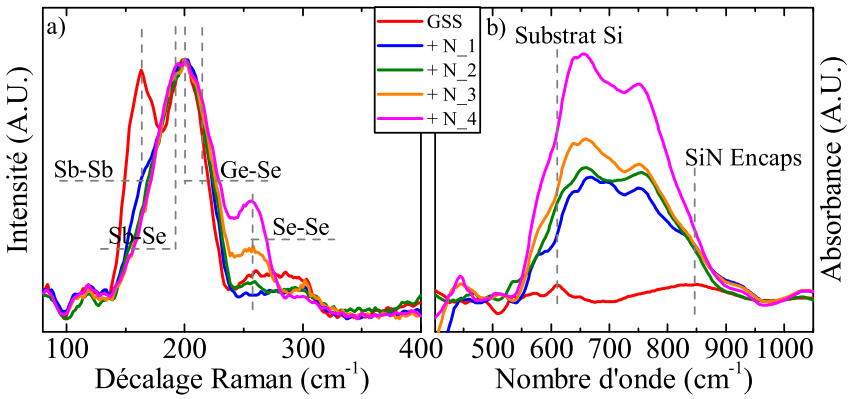


Figure III.21: a) Spectres Raman et b) spectres d'absorption infrarouge des différents alliages as-dep $Ge_{24}Se_{56}Sb_{20}$-N étudiés. Les données ont été traitées avec la soustraction d'une ligne de base

met d'augmenter la stabilité thermique des chalcogénures amorphes à base de Ge [238,213,26]. Un tel dopage induit également une augmentation du gap [213,239] permettant de diminuer les courants de fuite [240,119].

III.3.2.1 Etude de l'incoporation de N dans la structure du matériau

Au contraire du dopage C, les spectres Raman (**Figure III.21a**) et infrarouge (**Figure III.21b**) sont fortement influencés par l'ajout de N, indiquant que ce type de dopage est capable de modifier fortement la structure du matériau. Notamment, la spectrocopie infrarouge indique que l'ajout de N induit la formation de liaisons Ge-N. La bande d'absorption des ces liaisons est large et semble constituée de plusieurs contributions, comme préalablement discuté dans la **Section III.1.3**. Les différentes contributions de la bande d'absorption comprise entre 550cm^{-1} et 900cm^{-1} correspondent à des liaisons Ge-N dans différents environnements chimiques. La composition GSS étant déficitaire en Ge, la formation de ces liaisons Ge-N se fait au détriment des liaisons Ge-Se. Ainsi, la formation de liaisons Ge-N libère des atomes de Se pouvant se lier à des atomes de Sb, et on observe une diminution progressive de l'intensité du mode Raman correspondant aux liaisons Sb-Sb

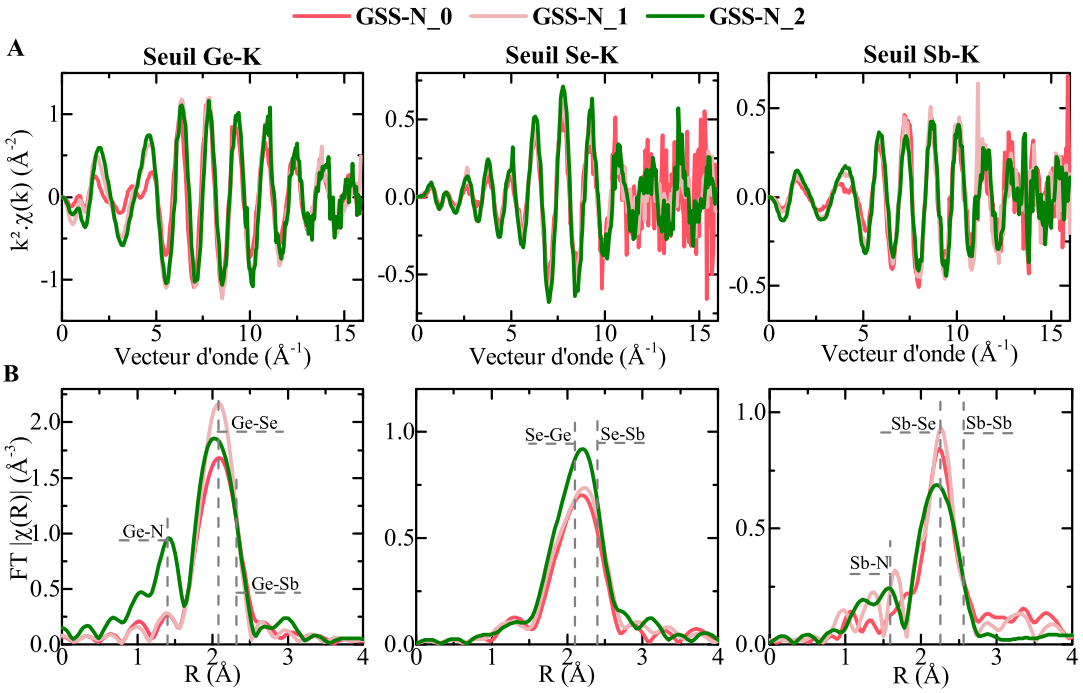


Figure III.22: A) Spectres EXAFS aux trois seuils d'absorption K des atomes Ge, Se et Sb pondérés en $k^2\chi(k)$, ainsi que B) leurs transformées de Fourier respectives pour les compositions GSS, GSS+N_1 et GSS+N_2.

lorsque la concentration en N augmente jusqu'à N_2. Pour de plus fortes concentrations en N, l'ensemble des atomes de Sb étant déjà lié à Se, on observe l'apparition de liaisons Se-Se à 260cm^{-1}.

Pour obtenir plus d'informations sur la structure du matériau, les différents matériaux sont analysés par spectrocopie d'absorption de rayons X en incidence rasente (Grazing Incidence X-ray Absorption Spectroscopy, GIXAS) aux seuils K des atomes Ge, Se et Sb. La densité électronique de Ge et Se étant trop proche, il n'est pas possible de distinguer la diffusion due à un environnement X-Se à celle due à un environnement X-Ge (X étant Ge, Se ou Sb). Ainsi, les environnements Se-(Ge/Se) et Sb(Ge/Se) sont considérés. La **Figure III.22** reporte les spectres obtenus ainsi que les transformées de Fourier correspondantes. La **Table III.3** donne les résultats de l'analyse quantitative de ces mesures. Elles confirment la présence des liaisons Ge-Se et Sb-Se ainsi que la formation des liaisons Ge-N lors de l'ajout de N. Elles mettent également en évidence la formation de liaisons Ge-Sb dans GSS, qui ne sont pas visibles dans les mesures Raman ou infrarouges, et qui disparaissent avec l'ajout de N. De même, on observe l'apparition de liaisons Sb-N, non observées dans les autres mesures de spectroscopie. Dans GSS, le nombre de coordination de liaison Sb-Sb est de 0.8, proche de 1, confirmant qu'elles appartiennent à des motifs ETH Se_2Sb-$SbSe_2$ sans l'apparition d'une phase Sb à l'intérieur du matériau. On observe également que le nombre de coordination d'un environnement Sb-Sb est inférieur à celui d'un environnement Ge-Se, alors que l'intensité de leur modes Raman est sensiblement la même. Cela peut provenir du fait de la plus grande polarisabilité des liaisons Sb-Sb [241].

Seuil Ge-K	**Ge-Se**			**Ge-Sb**			**Ge-N**		
	CN	R(Å)	σ^2(Å²)	CN	R(Å)	σ^2(Å²)	CN	R(Å)	σ^2(Å²)
GSS	2.3(1)	2.39(1)	0.0033(1)	0.7(1)	2.64(1)	0.005(1)	-	-	-
GSS-N_1	2.7(3)	2.40(2)	0.005(3)	-	-	-	1.3(3)	1.84(2)	0.004(2)
GSS-N_2	2.3(4)	2.37(1)	0.0034(7)	-	-	-	2(1)	1.84(2)	0.005(4)
Seuil Se-K	**Se-(Ge/Se)**			**Se-Sb**			**Se-N**		
	CN	R(Å)	σ^2(Å²)	CN	R(Å)	σ^2(Å²)	CN	R(Å)	σ^2(Å²)
GSS	1.2 (1)	2.39(1)	0.0033(1)	0.6(1)	2.63(2)	0.004	-	-	-
GSS-N_1	1.2(2)	2.38(2)	0.005(3)	0.8(1)	2.65(4)	0.004	-	-	-
GSS-N_2	1.5(2)	2.37(1)	0.0034(7)	0.8(1)	2.63(2)	0.004	-	-	-
Seuil Sb-K	**Sb-Sb**			**Sb-(Se/Ge)**			**Sb-N**		
	CN	R(Å)	σ^2(Å²)	CN	R(Å)	σ^2(Å²)	CN	R(Å)	σ^2(Å²)
GSS	0.8(3)	2.87(2)	0.004(2)	3.1(1)	2.63(2)	0.004	-	-	-
GSS-N_1	-	-	-	3.5(2)	2.65(2)	0.004	2(2)	2.00(2)	0.01(1)
GSS-N_2	-	-	-	3.4(2)	2.63(2)	0.004	2(2)	2.00(2)	0.010(7)

Table III.3: Résultats de l'analyse quantitative des mesures d'absorption de rayons X aux trois seuils d'absorption K des atomes Ge, Se et Sb. CN, R et σ^2 représentent respectivement le nombre de coordination, la distance inter-atomique et le coefficient de Debye-Waller. Le nombre entre parenthèses représente l'incertitude sur le dernier chiffre.

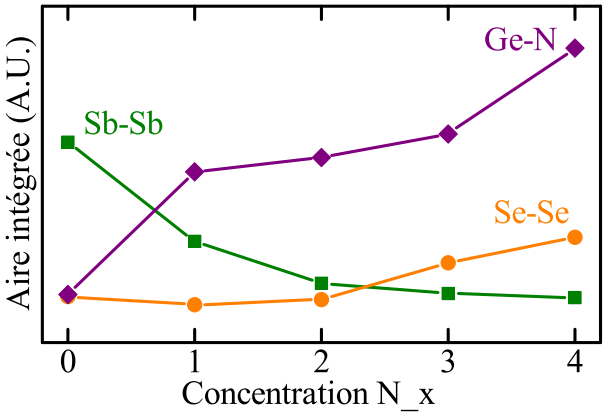


Figure III.23: Evolution de l'aire intégrée des modes Raman des liaisons Se-Se et Sb-Sb ainsi que de des modes d'absorption IR des liaisons Ge-N en fonction de la concentration en N.

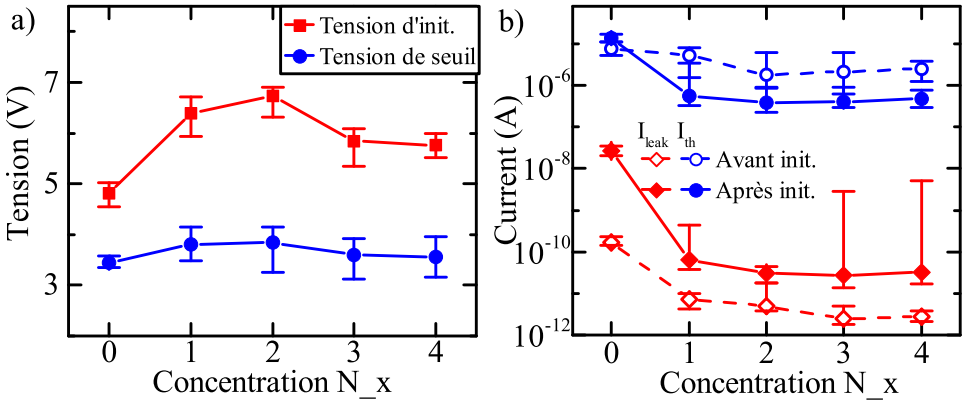


Figure III.24: a) Evolution de la tension d'intialisation et de la tension de seuil, et b) évolution du courant de fuite et du courant de seuil avant et après initialisation pour les différentes concentrations en N étudiées dans GSS.

L'ensemble de ces observations est cohérente avec d'autres études de matériaux Ge-Se-Sb réalisées à l'aide de spectroscopie d'absorption X, de diffraction de neutron ainsi que de diffraction de rayons X[198].

La **Figure III.23** représente l'évolution de l'intégrale des modes Raman et infrarouges en fonction de la concentration en N. Bien que la comparaison des valeurs ne puisse être directe du fait des différences des sections efficaces d'absorption et de diffusion Raman pour les différentes liaisons, on peut voir que la composition N_2 est celle présentant le moins de liaisons homopolaires Se-Se ou Sb-Sb.

III.3.2.2 Evolution des paramètres électriques

La **Figure III.24a** montre l'évolution de la tension d'initialisation ainsi que de la tension de seuil en fonction de la concentration en N dans le matériau. L'ajout de N induit une importante augmentation de la tension d'initialisation, d'environ 5 V à 6.7 V lorsque

la concentration en N passe de N_0 à N_2, puis elle décroît vers 6 V pour les concentrations en N supérieures. La tension de seuil suit la même évolution mais avec une amplitude plus réduite, étant comprise entre 3.5 V et 4 V. L'augmentation de la tension d'initialisation est également corrélée avec une diminution du courant de fuite, diminuant en dessous de 10^{-11} A avant l'initialisation. Ce qui est le plus marquant, c'est que l'ajout de N permet d'éviter l'importante augmentation du courant de fuite après l'initialisation. Ce dernier est compris entre 10^{-11} A et 10^{-10} A. Un point important à noter concerne l'évolution de la dispersion des mesures du courant de fuite après initialisation qui est minimale pour la concentration N_2. L'absence des liaisons homopolaires Se-Se et Sb-Sb observée en spectroscopie est donc bénéfique pour diminuer à la fois le courant de fuite ainsi que sa dispersion.

III.3.3 Récapitulatif de l'étude du dopage C et N dans GSS

Le dopage N est efficace pour diminuer le courant de fuite de GSS et pour éviter son importante augmentation après l'initialisation du dispositif. Cependant, pour obtenir une fiabilité optimisée il faut prendre soin de supprimer les liaisons homopolaires telles que Se-Se ou Sb-Sb afin de minimiser la variabilité du courant de fuite entre les dispositifs. Plusieurs remarques sur le développement de matériaux OTS dans le système Ge-Se-Sb-N peuvent être formulées :

- L'ajout de Sb dans $Ge_{30}Se_{70}$ induit la formation de liaisons Sb-Se Sb-Sb et Ge-Sb, dégrade la stabilité de la phase amorphe du matériau, diminue le gap optique du matériau et sa tension de seuil, mais augmente le courant de fuite des dispositifs OTS.
- L'ajout de Sb induit une importante augmentation du courant de fuite après l'initialisation, pouvant être le signe d'une ségrégation et/ou une cristallisation partielle du matériau lors de cette étape.
- D'une manière générale, la présence de liaisons homopolaires telles que Se-Se ou Sb-Sb ou des liaisons Ge-Sb participe à l'augmentation du courant de fuite. Ils introduisent de nouveaux états localisés à l'intérieur du gap et élargissent les bords des bandes de conduction et de valence[142,143,53,242].
- L'incorporation de C ne permet pas de diminuer les liaisons homopolaires car il réagit très peu avec le matériau. Il est donc inefficace pour réduire le courant de fuite, que ce soit avant ou après l'initialisation.
- Le dopage N modifie de façon importante la structure du matériau et permet de supprimer les liaisons homopolaires. Il permet de diminuer le courant de fuite avant et après initialisation, au prix d'une augmentation de la tension d'initialisation.
- La fiabilité des dispositifs est fortement impactée par la concentration en N qui recquiert un dosage précis permettant d'éliminer les liaisons Sb-Sb sans former de liaisons Se-Se. L'optimum de dopage N correspond à la composition GSS+N_2 qui est appelée GSSN dans le reste du manuscrit.
- La présence de liaisons Se-Se ou Sb-Sb induit une importante variabilité du courant de fuite entre les dispositifs après l'initialisation. On peut penser que lors de l'initialisation, une ségrégation favorisant la formation de liaisons homopolaires et/ou

la cristallisation d'une phase particulière peuvent avoir lieu de façon stochastique engendrant une augmentation importante du courant de fuite après l'étape d'initialisation de façon aléatoire.

III.4 Etude de fiabilité du matériau GSSN

III.4.1 Effet d'un recuit thermique à 400 °C

La fiabilité de la composition GSSN est étudiée après différents recuits à 300 °C et à 400 °C. Dans un premier temps, nous nous intéressons à une potentielle modification structurale en lien avec celle observée dans la **Section III.1.3**, puis nous observons l'impact que peut avoir un tel recuit sur les propriétés électriques du dispositif.

III.4.1.1 Modifications structurales sous l'effet d'un recuit à 400 °C

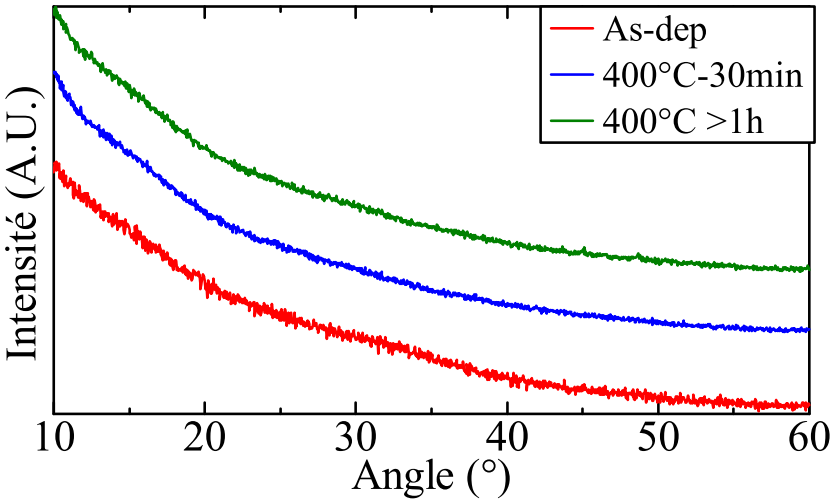


Figure III.25: Diffractogrammes de rayons X de films minces de GSSN réalisés sur trois films différents après différents recuits.

La composition GSSN est soumise à des recuits à différentes températures : 300 °C et 400 °C durant 30 min. Les diffractogrammes de rayons X, présentés à la **Figure III.25**, ne montrent pas de cristallisation après de tels recuits. Cependant, les spectroscopies infrarouge (**Figure III.26a**) et Raman (**Figure III.26b**) montrent une réorganisation du matériau impactant principalement les liaisons Ge-N. Les modes des liaisons Ge-Se et Sb-Se semblent assez peu modifiées, on note uniquement une augmentation du mode d'absorption infrarouge attribué aux liaisons Sb-Se dès le recuit à 300 °C et un affinement des modes Ge-Se et Sb-Se après un recuit à 400 °C pouvant résulter d'une diminution du désordre à l'intérieur du matériau. L'évolution du profil de la large bande d'absorption des liaisons Ge-N est similaire à celle observée dans la **Section III.1.3** pour les compositions ayant moins de 50% de Ge : la bande d'absorption est une convolution de deux modes principaux, et après le recuità 400 °C, le mode à plus faible nombre d'onde disparait et seul celui à plus grand nombre d'ondes persiste et gagne en intensité. Des conclusions similaires à celles de la **Section III.1.3** peuvent être avancées pour comprendre l'origine de cette réorganisation structurale : lorsqu'un matériau avec une faible concentration en Ge, en l'occurence GSSN, est recuit à 400 °C, une réorganisation structurale a lieu, favorisant la formation d'une phase GeN_x amorphe homogène avec une coordination Ge-N supérieure

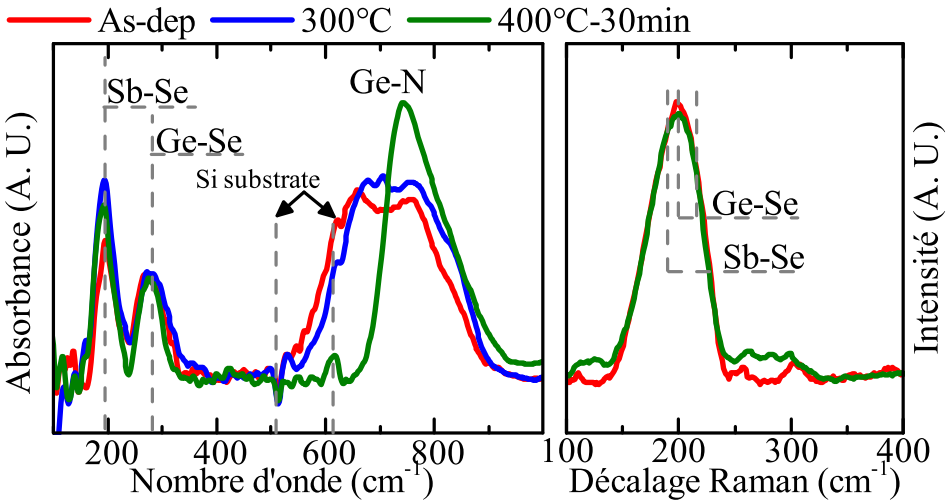


Figure III.26: Spectres a) d'absorption infrarouge et b) Raman réalisés sur des couches minces de GSSN après différents recuits.

à 1.

Le gap optique du matériau GSSN est mesuré après différents recuits (**Figure III.27**). On observe une valeur stable autour de 1.76 eV jusqu'à une température de recuit de 100 °C, suivie d'une augmentation jusqu'à 1.84 eV à une température de recuit de 250 °C, qui reste stable à 300 °C. Pour des températures de recuit plus élevées, le gap optique chute à 1.7 eV pour un recuit à 400 °C durant 30 minutes. Cependant, cette valeur est donnée à titre indicatif car après un tel recuit, la couche de capping est détériorée [8] et les modèles utilisés peuvent être insuffisants pour analyser les mesures ellipsométriques.

III.4.1.2 Evolution des paramètres électriques après un recuit à 400 °C

L'influence de différents recuits (vierge, 300 °C durant 1h et 400 °C durant 30 minutes) est étudiée sur les tensions d'initialisation et de seuil (**Figure III.28a**) et sur les courants de fuite et de commutation (**Figure III.28b**), avant et après l'initialisation. Après un recuit à 300 °C, on observe une légère augmentation des tensions de commutation et de seuil, ainsi qu'une légère diminution du courant de fuite. Cette évolution peut être corrélée avec le drift du matériau, activé par la température (voir **Section I.4.3**). Cependant, après un recuit à 400 °C, une observe une diminution importante de la tension d'initialisation, passant de 7 V à environ 4.5 V, ainsi qu'une diminution moins prononcée de la tension de seuil qui passe de 3.5 V à 2.7 V. De façon surprenante, le courant de fuite est relativement peu impacté par le recuit, avec une augmentation limitée à 10^{-10} A après initialisation. Le courant de seuil augmente légèrement autour de 10^{-6} A après initialisation. Sur les dispositifs vierges et ayant subi le recuit de 300 °C, le courant de seuil avant initialisation est environ 1 ordre de grandeur supérieur à celui après initialisation. Après le recuit à 400 °C, la valeur du courant de seuil avant et après recuit est sensiblement la

8. Des trous sont observés dans la couche de capping ainsi que des bulles sous la couche qui créeent une rugosité.

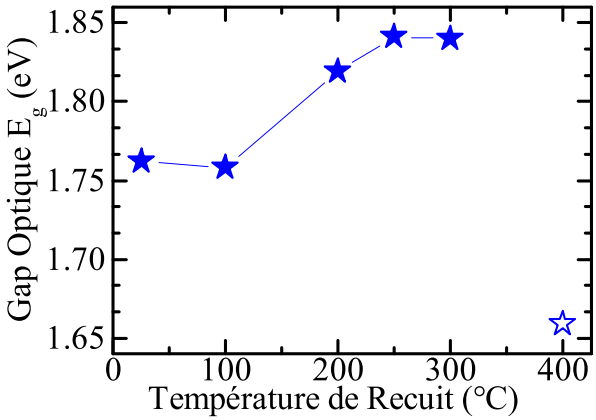


Figure III.27: Evolution du gap optique mesuré par ellipsométrie sur des couches minces de GSSN après différents recuits. La valeur à 400 °C est donnée à titre indicatif, la couche de capping étant détériorée après un tel recuit (voir texte), les modèles utilisés peuvent être insuffisants pour analyser les mesures ellipsométriques.

même.

L'évolution du courant sous seuil en fonction de la température de mesure peut donner des informations utiles à la compréhension du mécanisme de conduction électrique et de ses modifications après un recuit à 400 °C. Après initialisation, des facteurs non maitrisés, comme la dimension de la zone commutée (voir la **Section I.4.2**) ou la modification du matériau, peuvent biaiser les résultats de l'analyse. C'est pourquoi cette étude est réalisée sur des dispositifs vierges pour lesquels on suppose une conduction électrique homogène entre les électrodes. La **Figure III.29** montre l'évolution de la caractéristique I-V du courant sous seuil mesurée à différentes températures entre 25 °C et 150 °C à la fois sur des dispositifs non recuits mais aussi sur des dispositifs ayant subi un recuit de 400 °C durant 30 min. Les courbes expérimentales sont représentatives d'une population de 12 dispositifs. Elles peuvent être modélisées avec une conduction de type Poole-Frenkel, définie préalablement à la **Section I.2.1.4**. Les paramètres ajustés sont répertoriés dans la **Table III.4**. On observe que pour les dispositifs non recuits, l'énergie d'activation de la conduction électrique (0.824 eV) est proche de la moitié du gap optique (1.762 eV), supportant l'idée que la conduction prend place à partir d'états électroniques localisés proches du niveau de fermi situé au milieu de la bande interdite. Après un recuit à 400 °C durant 30 min, on observe une augmentation de l'énergie d'activation E_a. Cela signifie qu'après le recuit, la conduction électrique s'effectue par des états électroniques de plus faibles énergies ou plus espacés énergétiquement. On observe également une augmentation du paramètre $q\mu N_C$. Ce paramètre est générique et regroupe, entre autre, le nombre de porteurs, la distance spatiale entre deux états localisés et la période caractéristique d'émission d'un porteur. Ce paramètre ne peut donc pas être directement interprétable.

Pour conclure cette partie concernant l'impact d'une réorganisation structurale du matériau GSSN sous l'effet d'un recuit à 400 °C, on peut formuler plusieurs remarques :

- L'incorporation de N dans GSS et l'évolution de la structure de GSSN sous l'effet

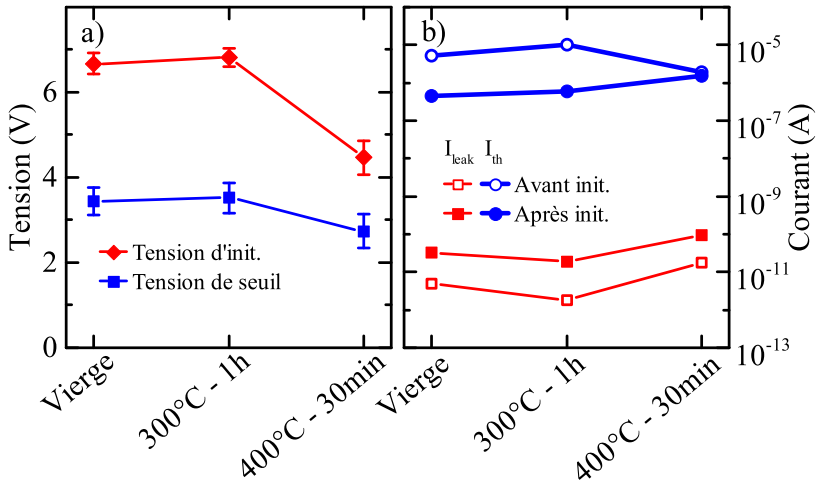


Figure III.28: Evolution a) de la tension d'initialisation et de la tension de seuil et b) du courant de fuite et du courant de seuil avant et après initialisation en fonction du recuit : vierge, 300 °C durant 1h et 400 °C durant 30 min.

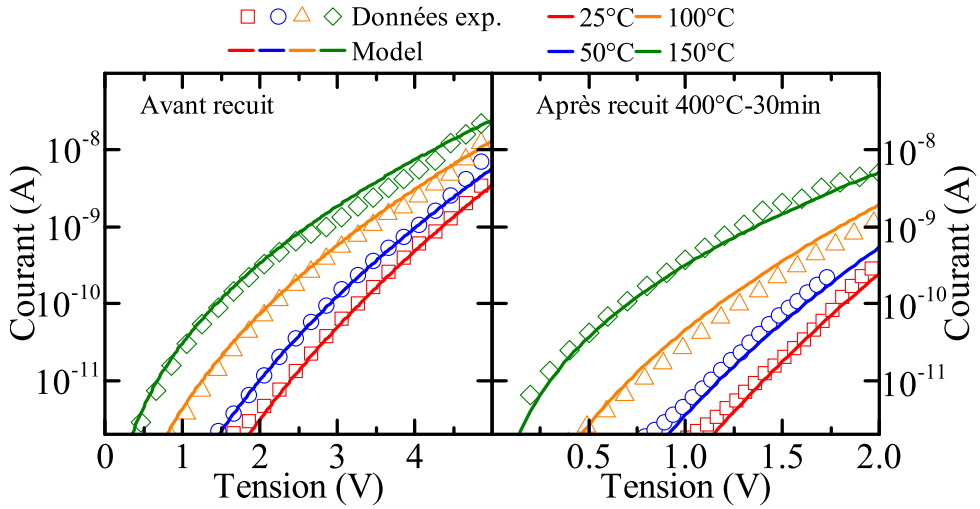


Figure III.29: Caractéristiques I-V sous seuil mesurées à différentes températures sur des dispositifs non initialisés, avant et après un recuit à 400 °C durant 30 min. La conduction électrique de l'état OFF peut être modélisée par une conduction de type Poole-Frenkel.

	$q\mu N_C$ (S/m)	E_a (eV)	β_{P-F} (m/V)	E_g (eV)
Non recuit	$e^{6.8}$	0.824	$-6.2 \times 10^{-4} + \frac{4.6^{-5}}{K_bT}$	1.76
Après 400 °C-30 min	$e^{17.8}$	1.195	$-1.9 \times 10^{-3} + \frac{1.0^{-4}}{K_bT}$	1.66

Table III.4: Paramètres du modèle de Poole-Frenkel défini dans la **Section I.2.1.4** et ajustés sur les mesures expériementales de la **Figure III.29**. La valeur du gap optique est également donnée (la valeur du gap pour le recuit à 400 °C est donnée à titre indicatif, voir légende de la **Figure III.27**).

d'un recuit à 400 °C semble similaire à l'incorporation de N dans une composition Ge-Se avec $[Ge] < 50\%$, avec une réorganisation structurale sous l'effet du recuit qui favorise la ségrégation d'une phase amorphe GeN_x avec $x > 1$ (la coordinence Ge-N est supérieure à 1), comme il avait été observé dans la **Section III.1.3**.

- La conduction à l'état OFF du dispositif vierge non recuit est de type Poole-Frenkel, et s'effectue par des états électroniques localisés au milieu du gap.
- Après recuit à 400 °C, la conduction électrique est toujours de type Poole-Frenkel et s'effectue par des états localisés à de plus faibles énergies.
- En supposant que la chute de E_g après le recuit est réelle, ce qui est également confirmé par la diminution de la tension d'initialisation, alors soit le recuit induit une baisse du niveau de fermi, soit il induit la disparition des états électroniques peuplant l'intérieur du gap, et seuls les états localisés proches des bandes de conduction et de valence persistent.
- Dans le cas de la précédente hypothèse, le recuit tend à diminuer les défauts structuraux induisant des états de défauts électroniques, ceux là même qui peuplent le gap. La modification structurale du matériau induit donc également une modification de la densité d'état électronique du matériau.
- L'important désordre du matériau vierge suite à l'incorporation de N peut être à l'origine d'une tension d'initialisation élevée. La réorganisation structurale sous l'effet d'un recuit est donc bénéfique pour limiter cet effet sans impacter la valeur du courant de fuite.

III.4.2 Influence de la température de fonctionnement sur les performances électriques

Dans cette partie, l'impact de la température de fonctionnement sur les performances des dispositifs électriques est étudié. La **Figure III.30a** montre l'évolution du gap optique du matériau GSSN vierge en fonction de la température de mesure. Contrairement au chapître précédent, il s'agit ici de mesures *in situ*, c'est à dire qu'elles sont réalisées durant le recuit. On observe une décroissance linéaire de la valeur du gap avec la température de mesure. Cette relation linéaire est cohérente avec des études précédentes sur cette plage de température[243,188] et peut être mise en équation par la relation empirique : $E_g(T) = 1.776 - 6.429 \times 10^{-4} \times T$, avec T la température en degré Celsius. Il est à noter que cette relation linéaire n'est pas valable jusqu'à 0 K, un fléchissement de cette courbe étant attendu pour des températures inférieures à celles utilisées ici. La **Figure III.30b** montre l'évolution de la tension d'initialisation et de seuil en fonction de la température de fonctionnement pour des dispositifs vierges et ayant subi un recuit de 400 °C durant 30 min. Une relation linéaire de type $V_{th} = V_{th}(T = 0) + \alpha \times T$. L'influence de la température sur la tension d'initilisation est moins forte avant le recuit ($\alpha = -4.6 \times 10^{-3}$ V/°C) qu'après le recuit ($\alpha = -7.9 \times 10^{-3}$ V/°C). Après initialisation, l'influence de la température sur la tension de seuil est très faible pour les dispositifs non recuits ($\alpha = -1.2 \times 10^{-3}$ V/°C) et quasi-inexistante pour les dispositifs recuits.

La **Figure III.31** représente l'évolution du courant de fuite et de commutation en fonction de la température de fonctionnement, après initialisation, pour des dispositifs

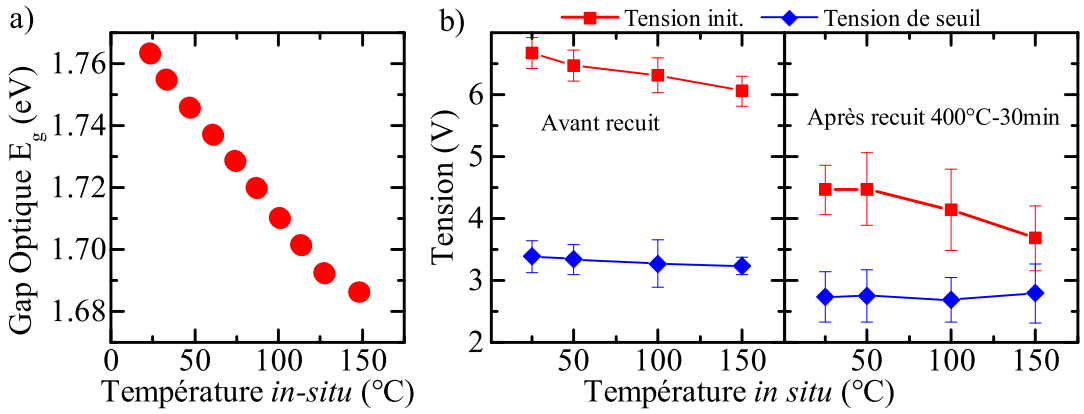


Figure III.30: Evolution a) du gap optique de GSSN déterminé par ellipsométrie spectroscopique *in situ* et b) de la tension d'initialisation et de seuil avant et après recuit à 400 °C en fonction de la température de mesure.

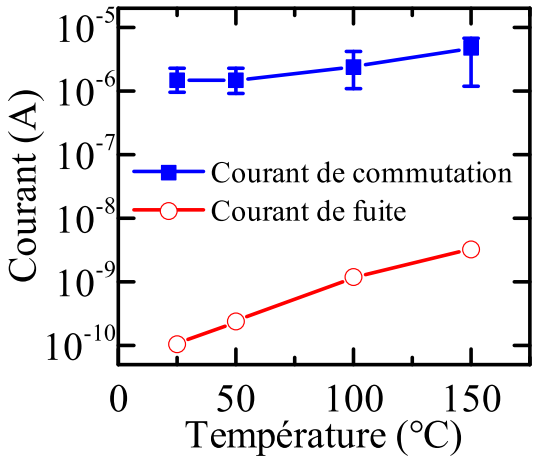


Figure III.31: Evolution du courant de fuite et du courant de seuil de dispositifs GSSN recuits, après initialisation, en fonction de la température de mesure.

ayant subi un recuit de 400 °C durant 30 min. La conduction de type Poole-Frenkel est à l'origine d'une importante augmentation du courant de fuite lorsque la température augmente : alors qu'il est de 10^{-10} A à température ambiante, il augmente d'un ordre de grandeur à 100 °C et atteint 3×10^{-9} A à 150 °C. Le courant de seuil augmente dans une moindre proportion, passant d'environ 1.5×10^{-6} A à température ambiante à 5×10^{-6} A à 150 °C. La prise en compte de l'influence de la température de fonctionnement sur ces paramètres est importante pour la fiabilité de la matrice finale. D'une part, l'augmentation du courant de fuite avec la température de fonctionnement limite la taille finale de la matrice, et d'autre part, l'évolution du courant de seuil avec la température peut fermer la fenêtre mémoire si cette valeur n'arrive pas à suivre la baisse de résistance de la mémoire avec l'augmentation de la température (voir **Section I.3.7** sur la stratégie de lecture avec un sélecteur OTS).

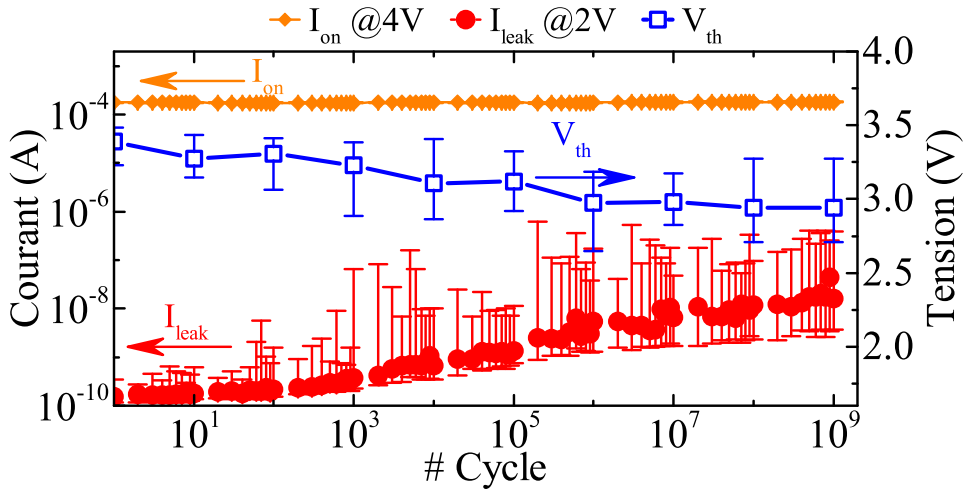


Figure III.32: Test d'endurance réalisé sur 36 dispositifs non recuits après la fabrication. On observe une augmentation progressive d'environ 2 ordres de grandeur du courant de fuite mesuré à 2 V, ainsi qu'une baisse progressive de la tension de seuil d'environ 0.5 V au cours des 10^9 cycles de commutation. Le courant à l'état ON est limité par une résistance intégrée avec le dispositif électrique.

III.4.3 Endurance et drift de GSSN

Un test d'endurance est réalisé sur une population de 36 dispositifs non recuits et jusqu'à 10^9 cycles de commutation. Le courant à l'état ON et courant de fuite à 2 V à intervalle logarithmique régulier sont mesurés ainsi que la tension de seuil à chaque décade. Les résultats sont présentés à la **Figure III.32**. On remarque que contrairement à la composition $Ge_{58}Se_{42}$ dont le courant de fuite augmente de façon abrupte (voir **Section III.1.5**), le courant de fuite présente ici une augmentation progressive tout au long du cyclage, passant d'environ 10^{-10} A à 10^{-8} A après 10^9 cycles de commutation. Cette augmentation du courant de fuite est également accompagnée d'une diminution de la tension de seuil d'environ 0.5 V au cours du test d'endurance. On remarque également que la dispersion des valeurs du courant de fuite augmente au cours du cyclage, prenant un aspect dissymétrique vers des valeurs plus importantes que la valeur de la médiane. Cet aspect fait penser à la dispersion observée dans la **Section III.3.2.2** (**Figure III.24**). Par analogie avec les conclusions de cette partie, on peut penser que lors du test d'endurance une ségrégation dans le matériau peut avoir lieu, pouvant promouvoir la formation de liaisons homopolaires telles que Se-Se ou Sb-Sb. L'apparition progressive de ces dernières pouvant expliquer l'augmentation graduelle du courant de fuite.

Le drift de la tension de seuil, c'est à dire l'évolution de cette dernière au cours du temps, est étudiée en faisant varier le délai entre deux pulses électriques successifs. Le premier pulse est un pulse de référence, permettant de définir le temps "0", et le second pulse a une forme triangulaire permettant la mesure de la tension de seuil (voir **Section II.3.2**). En faisant varier le délai entre ces deux pulses, il est possible de suivre l'évolution temporelle de la tension de seuil. Les résultats expérimentaux mesurés sur des dispositifs non recuits après la fabrication sont reportés à la **Figure III.33**. On observe

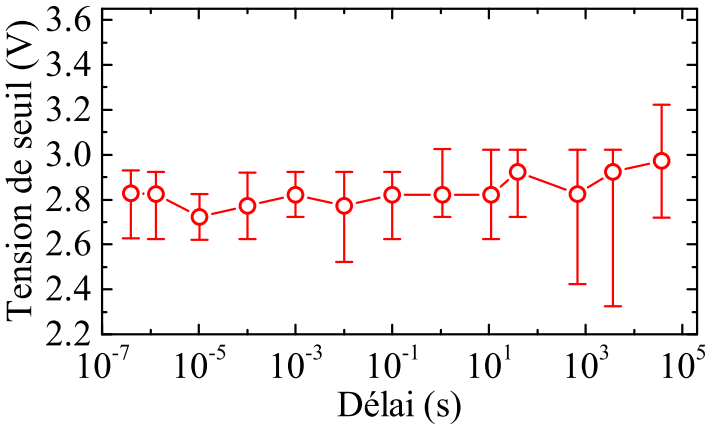


Figure III.33: Test de drift de la tension de seuil réalisé sur une population de 24 dispositifs non recuits après fabrication. La tension de seuil de GSSN est très stable dans le temps.

que la tension de seuil est stable au cours du temps, la tension de seuil étant comparable entre un délai de 10^{-7} s et un délai de 10^{4} s. Le mécanisme de drift est associé généralement à la disparition progressive de motifs structuraux ou de liaisons non favorables (comme des liaisons homopolaires) au cours du temps. La relaxation de la structure tend à minimiser l'énergie potentielle en diminuant le désordre et à tendre vers la structure locale la moins coûteuse en énergie qu'est le cristal (voir **Section I.4.3**). Comme il a été mis en évidence précédemment (**Section III.3.2.1**), l'optimisation de GSSN s'est réalisée en minimisant la présence des liaisons homopolaires Se-Se et Sb-Sb ainsi que des liaisons Ge-Sb normalement non favorables. De même, il a été précédemment observé qu'il n'y a pas de modification du gap optique après un recuit à 100 °C (**Figure III.27**). .

Les propos précédents doivent cependant être nuancés. Dans le phénomène de drift, il existe une notion de "temps d'incubation" [244] impliquant que le drift et son activation dépend de l'historique thermique du matériau. On peut donner un "âge virtuel" au matériau, en prenant en compte l'ensemble de son historique thermique. Ainsi, si il est recuit, son âge virtuel augmente bien plus rapidement que si il était maintenu à température ambiante [9]. Après un recuit, lorsque la température est stable, le drift n'est pas observé instantanément. Il faut attendre un temps d'incubation qui correspond à l'âge virtuel du matériau avant de pouvoir observer de nouveau les effets du drift. Or, lors de leur fabrication, les dispositifs électriques subissent un recuit maximum de 200 °C. Ainsi, l'âge virtuel du matériau intégré dans les dispositifs a préalablement été vieilli de façon accéléré lors de la fabrication. Ainsi, il se peut que l'absence de drift observée résulte du fait que la mesure s'est effectuée durant le temps d'incubation du matériau, signifiant qu'un drift peut être observé à des échelles de temps beaucoup plus longues. Les remarques précédentes supposent que le matériau reste solide, même durant la commutation. Si lors de la commutation, la température atteinte est supérieure à la température

9. D'une façon très simplifié, on peut dire, par exemple, que le vieillissement d'un matériau durant 10 min à 200 °C équivaut à un vieillissement de 1 ans à température ambiante. L'influence de la température sur l'âge virtuel est propre à chaque matériau.

de fusion du matériau, alors le matériau est de nouveau fusionné puis trempé, supprimant tout son historique thermique : son âge virtuel redevient 0. Dans un tel scénario, l'absence de drift mesuré correspond effectivement à une absence de drift du matériau puisque son historique thermique ne correspond qu'au délai entre les 2 pulses électriques de la mesure. L'étude approfondie du mécanisme de drift doit alors prendre en compte un ensemble de paramètres et d'hypothèses afin d'obtenir des résultats valides sur une large gamme de température et de temps. [10]

III.4.4 Récapitulatif de l'étude de fiabilité de GSSN

L'étude de fiabilité de la composition optimisée GSSN a permis de mettre en avant plusieurs points particuliers :

- Les dispositifs électriques ne présentent pas une perte de fonctionnalité abrupte au cours du cyclage, synonyme de la création d'un chemin conducteur entre les 2 électrodes, mais ils présentent une augmentation progressive du courant de fuite.
- L'origine de cette dégradation n'est pas connue, mais si elle est activée par le champ électrique ou le flux d'électrons alors on peut imaginer qu'un cyclage bi-polaire puisse régénérer le matériau. Une intéraction avec les électrodes peut également être envisagée, comme une diffusion de celles-ci dans le matériau au cours de cyclage.
- La suppression des laisons homopolaires comme Se-Se ou Sb-Sb ainsi que des liaisons Ge-Sb peut également être bénéfique pour diminuer le drift du matériau.
- La réorganisation structurale induite par un recuit à 400 °C semble bénéfique pour diminuer la tension d'initialisation du dispositif sans impacter son courant de fuite. La réorganisation structurale concerne principalement les motifs -(Ge-N)- comme il avait déjà été observé dans les alliages Ge-Se-N (**Section III.1.3**).
- La tension d'initialisation est impactée plus fortement par la température de fonctionnement que la tension de seuil.

10. A titre d'exemple, certains composants pour l'automobile doivent être garantis durant 10 ans à des températures comprises entre −40 °C et +150 °C.

III.5 Conclusion

Deux axes d'études principaux ont été abordés au cours de ce chapitre. D'une part, une étude du système $Ge_{30}Se_{70}$-Ge a permis de définir une plage de concentration optimale située entre 40% et 75% maximum de Ge au total (idéalement 60% maximum). L'efficacité de l'incorporation de N pour améliorer la stabilité thermique de la phase amorphe des alliges Ge-Se a été démontrée. Cependant, l'ajout de N s'accompagne d'une augmentation importante de la tension d'initialisation du dispositif. De même, il semble que l'ajout de N induit un important désordre dans le matériau, qui tend à se réorganiser sous l'effet d'un recuit thermique avec la formation d'une phase GeN_x et sans cristallisation du matériau. Enfin, il a été mis en évidence par imagerie TEM que le mécanisme de défaillance de l'alliage $Ge_{58}Se_{42}$ repose sur la ségrégation de deux phases, l'une riche en Se et l'autre riche en Ge, accompagnée de la cristallisation de cette dernière. Cette observation peut être signe d'une élévation de la température pouvant atteindre 400 °C au cours de la commutation. Une telle ségrégation pouvant être activée sous l'effet du champ électrique ou du flux d'électrons traversant le matériau OTS, une voie d'amélioration de l'endurance du dispositif pourrait être d'utiliser un cyclage bi-polaire, alternant des pulses électriques positifs et négatifs pour limiter le phénomène de ségrégation.

D'autre part, un deuxième axe d'étude a concerné la diminution des tensions de fonctionnement de $Ge_{30}Se_{70}$ en utilisant l'ajout de Sb. Il a été démontré que l'ajout de 20% de Sb permet d'obtenir une tension d'initialisation et de seuil minimale sur la gamme de concentration étudiée (entre 0% et 30% de Sb). Cependant, cela se fait au détriment de la stabilité thermique du matériau qui ségrège et cristallise à partir de 400 °C. De même, la valeur du courant de fuite après l'initialisation est élevée, de l'ordre de 10^{-7} A. Pour solutionner ces inconvénients, l'étude de 2 dopants, C et N, a été réalisée. Il a été observé que C est très mal incorporé dans le matériau et est inefficace pour diminuer le courant de fuite après initialisation. Au contraire, le dopage N de GSS forme des liaisons Ge-N et Sb-N permettant effectivement d'améliorer la stabilité thermique ainsi que de diminuer le courant de fuite après initialisation à environ 10^{-10} A. Cependant, l'ajout de N doit être optimisé pour minimiser la présence de liaisons homopolaires comme Se-Se et Sb-Sb. Ici, la composition optimisée a été appelée GSSN. L'ajout de N s'accompagne également d'une augmentation du gap optique du matériau et de la tension d'initialisation du dispositif. D'une façon similaire aux compositions Ge-Se-N, il a également été observé une réorganisation des liaisons Ge-N de GSSN après un recuit à 400 °C. Cette dernière a été bénéfique pour réduire la tension d'initialisation sans augmenter le courant de fuite. Enfin, une étude de fiabilité de GSSN a montré son comportement en fonction de la température de fonctionnement (diminution de la tension d'initialisation et augmentation du courant de fuite), une endurance réalisée jusqu'à 10^9 cycles et marquée par une augmentation progressive du courant de fuite de 2 ordres de grandeur sans changement abrupt, ainsi qu'un drift presque nul sur l'échelle de temps observée, pouvant être le résultat de la minimisation des liaisons homopolaires.

Chapitre IV

Etude des systèmes As_2Te_3-Al-N et As_2Te_3-$Ge_{30}Se_{70}$(-N)

- Allez, tu viens. Moi ils me font chier [...]
- Je crois, docteur, que l'Homme de Néandertal est en train de nous le mettre dans l'os. Deux intellectuels assis vont moins loin qu'une brute qui marche.

Un taxi pour Tobrouk

IV.1 Etude du système As_2Te_3-Al-N

IV.1.1 La littérature antérieure et les matériaux étudiés

Les propriétés OTS des alliages basés sur le ternaire As-Te-Al ont déjà été démontrés, notamment dans les systèmes $Al_{10}As_xTe_{90-x}$ et $Al_{20}As_xTe_{80-x}$[247], mais également dans les systèmes $Al_xAs_{30}Te_{70-x}$[245], $Al_xAs_{40}Te_{60-x}$ et $Al_xAs_{40-x}Te_{60}$[246]. Notamment, le passage entre un comportement à changement de phase et un comportement OTS lorsque la concentration en Al augmente est mis en évidence. La **Figure IV.1** reporte l'évolution du champ électrique de seuil pour différents matériaux en fonction de la concentration en Al, ainsi que la température de cristallisation mesurée dans l'alliage $Al_xAs_{40-x}Te_{60}$. Le champ électrique de seuil calculé est particulièrement bas par rapport à ce qui a pu être vu au chapitre précédent. Cela est dû au fait que les résultats expérimentaux de ces études ont été obtenus sur des matériaux épais (0.2 mm-0.3 mm). Une différence de champ de seuil d'environ 1 à 2 ordres de grandeur est attendu entre des couches minces et des couches épaisses[248]. Cependant, on s'aperçoit que la substitution de As ou Te par Al permet d'augmenter à la fois la température de cristallisation du matériau ainsi que sa tension de seuil. On observe également que la substitution de As par Al dans As_2Te_3(40/60) permet d'augmenter la température de cristallisation du matériau, cette dernière passant de 170 °C à presque 350 °C lorsque la concentration en Al passe de 0% à 20%.

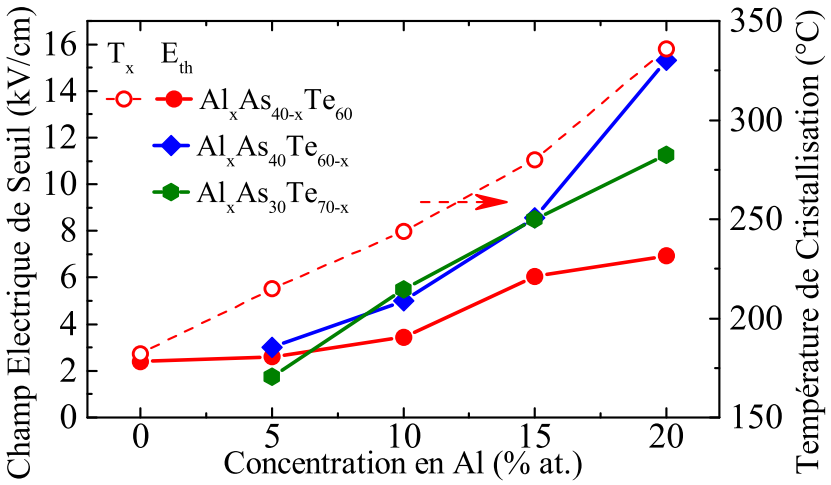


Figure IV.1: Champ électrique de seuil des alliages As-Te-Al de la littérature[245,246], ainsi que la température de cristallisation (T_x) de l'alliage $Al_xAs_{40-x}Te_{60}$[246].

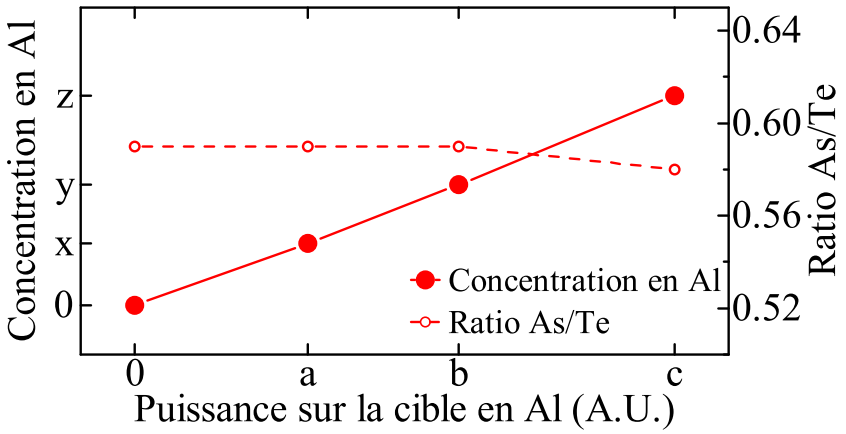


Figure IV.2: Les différentes compositions étudiées dans l'alliage As_2Te_3-Al-N quantifiées par WDS (Wavelength Dispersive Spectrocopy).

Au cours de cette thèse, c'est l'ajout de Al et N dans As_2Te_3 qui est étudié. Le dépôt est réalisé par co-pulvérisation d'une cible As_2Te_3 avec une cible de Al pure. N est ajouté dans un mélange Ar/N_2 réactif créant le plasma de pulvérisation. Pour faire varier la composition, la puissance appliquée sur la cible As_2Te_3 et le débit de N_2 sont maintenus fixes et c'est la puissance appliquée sur la cible Al qui est variable. La quantification des différentes compositions étudiées, représentée à la **Figure IV.2** montre que le ratio As/Te est fixe vers 0.59 quel que soit la puissance appliquée. Le ratio théorique attendu est de 0.66, ce qui signifie que la composition déposée est déficitaire en As. Soit la composition réelle de la cible ne respecte pas sa composition théorique, soit il y a une perte de As au cours du dépôt qui n'est pas influencée par la présence de Al.

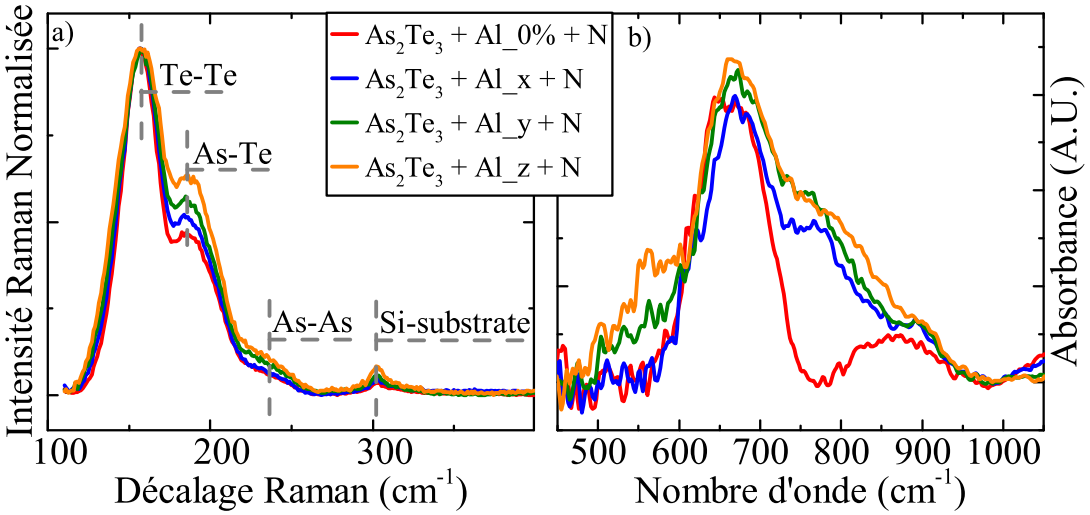


Figure IV.3: a) Spectres Raman et b) spectres d'absorption infrarouge des différentes compositions vierges étudiées dans le système As_2Te_3-Al_x-N. Une soustraction d'une ligne de base a été effectuée sur tous les spectres. Les spectres Raman sont normalisés sur le mode Te-Te.

IV.1.2 Etude du matériau et de sa stabilité thermique

IV.1.2.1 Etude de la structure du matériau vierge

La **Figure IV.3a** représente les spectres Raman des différentes compositions vierges. Tous les spectres sont caractérisés par la présence de trois modes de vibrations principaux attribués aux liaisons Te-Te (155 cm^{-1}), As-Te (190 cm^{-1}) et As-As (230 cm^{-1}). La présence de liaisons As-As peut sembler surprenante alors que la composition est déficitaire en As. Cependant, la présence des 3 liaisons s'explique par leur enthalpie de formation relativement proche[249,250] ne favorisant pas la formation d'une liaison principale unique. Le système As-Te est donc marqué par la présence inhérente des liaisons homopolaires As-As ou Te-Te. Lors de l'ajout de Al, on observe une diminution progressive du ratio entre l'intensité du mode Te-Te et du mode As-Te. Alors que la formation de nouvelles liaisons As-Te avec Al est difficilement envisageable, la décroissance du mode Te-Te due à la formation de nouvelles liaisons Al-Te semble une hypothèse plus plausible.

La **Figure IV.3b** montre l'évolution de l'absorption infrarouge des différentes compositions entre 500 cm^{-1} et 1000 cm^{-1}. Une observation surprenante est la présence d'un mode de vibration à 670 cm^{-1} dans la composition sans Al alors qu'aucun mode particulier n'est attendu. Ce mode pourrait être attribué à la formation de liaisons Te-N. La littérature est pauvre sur cet aspect, cependant Raty *et al.*[215] ont montré par des simulations *ab initio* que des liaisons Te-N peuvent exister dans GeTe dopé N. Cependant, ces liaisons n'existent qu'à la création de la boîte d'atomes. En effet, lorsque la simulation est portée à une température de 3000 K pour obtenir la structure d'un amorphe en simulant la fusion et la trempe du matériau, ces liaisons disparaissent définitivement. De plus la formation d'une hypothétique liaison As-N induit une absorption dans la gamme 420-440 cm^{-1}[251,252]. L'atome de Te étant plus lourd que As, on peut penser par une première

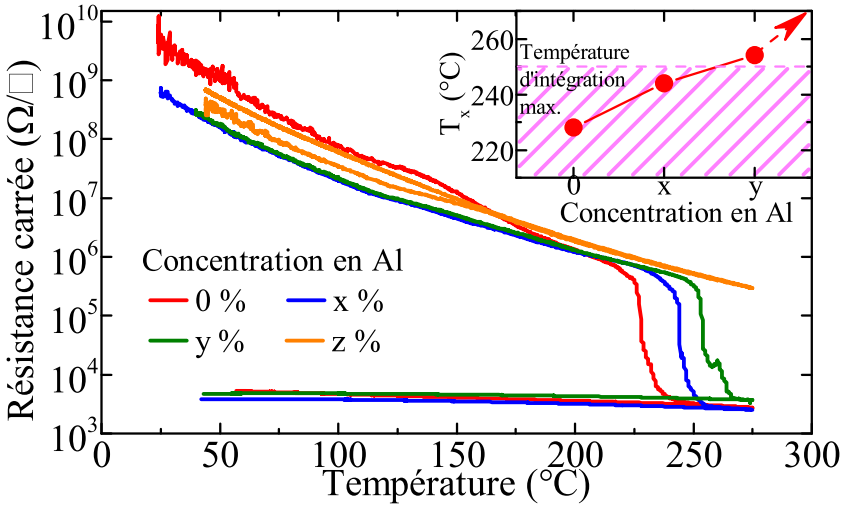


Figure IV.4: Courbe de résistivité en fonction de la température (10 °C/min) des différents alliages As_2Te_3-Al_x-N étudiés jusqu'à 275 °C. En insert, la température de cristallisation T_x mesurée en fonction de la concentration en Al.

approximation que la liaison Te-N va alors vibrer à un nombre d'ondes plus faible que la liaison As-N, ce qui est en contradiction avec les précédentes observations. L'indexation du mode à 670 cm^{-1} ne peut donc pas être clairement établie. La formation de liaisons Al-N doit entraîner l'apparition d'une bande d'absorption centrée dans la région 660-700 cm^{-1} [253–257]. Or, ici nous observons l'apparition de nouveaux modes vers 550 cm^{-1} et vers 800 cm^{-1}, loin de ceux attendus pour une liaison Al-N. Enfin, un mode existant à 850 cm^{-1} peut correspondre à l'absorption de la couche de capping en SiN découlant d'une différence d'épaisseur entre la couche de SiN du capping et la couche de SiN qui a été utilisée comme référence [258]. Les spectres d'absorptions sont difficilement interprétables sans plus de données complémentaires. De plus, la contamination par un autre élément léger comme O peut être envisagée, la liaison Te-O ayant plusieurs modes de vibration entre 600 cm^{-1} et 800 cm^{-1} [259,260], de même que la liaison Al-O [261–265]. La spectroscopie infrarouge seule ne permet pas d'apporter de nouvelles informations fiables sur la structure du matériau. Des mesures quantitatives ou d'analyse de la structure fine du matériau en recherchant la présence de contaminant comme O n'ont pas été menées.

IV.1.2.2 Etude de la stabilité thermique

La stabilité en température des différentes compositions est mesurée en suivant l'évolution de leur résistivité en fonction de la température (mesures R-T). Les résultats sont présentés à la **Figure IV.4**. Une rampe de température de 10 °C/min est utilisée jusqu'à 275 °C. Chaque composition montre un comportement semi-conducteur avec une chute abrupte et permanente de la résistivité. On observe une augmentation de la température de transition avec l'augmentation de la concentration en Al, passant de 230 °C à 255 °C lorsque la concentration en Al passe de 0% à y%. Elle est supérieure à 275 °C pour la composition avec z% de Al et ne peut pas être mesurée.

La **Figure IV.5** montre les diffractogrammes réalisés sur les différentes compositions

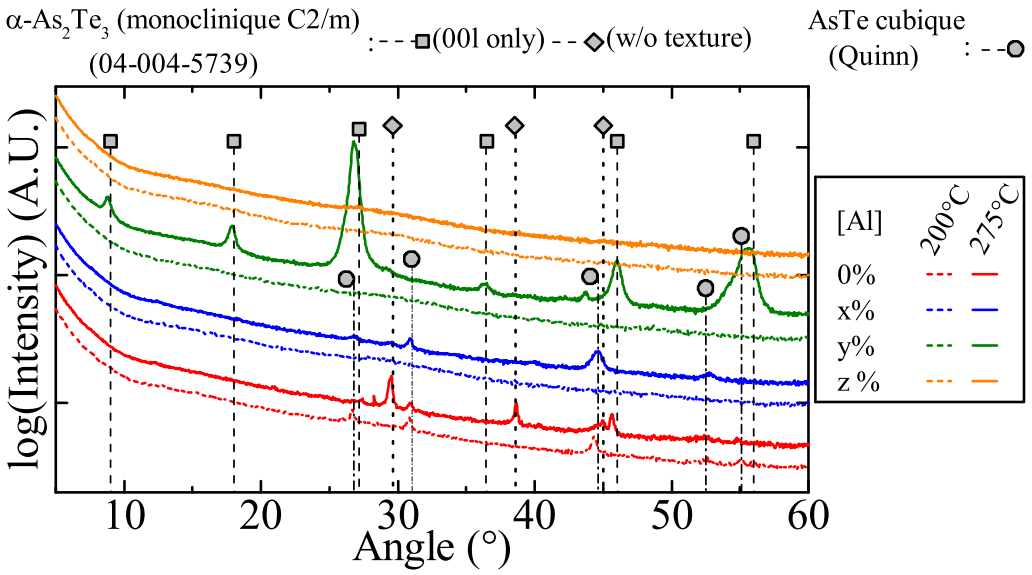


Figure IV.5: Diffractogrammes mesurés sur des couches minces des différents alliages étudiés dans le système As_2Te_3-Al_x-N après un recuit à 200 °C et un recuit à 275 °C. Les pics associés à la phase cubique AsTe sont issu de Quinn [266], ceux de As_2Te_3 monoclinique sont issus de la fiche ICDD #04-004-5739.

après un recuit à 200 °C et à 275 °C. A 200 °C, seule la composition sans Al présente des pics de diffraction. Ils sont caractéristiques d'une phase AsTe cubique [266]. Après un recuit à 275 °C, toutes les compositions exceptée la plus riche en Al sont marquées par la présence de pics de diffraction caractéristiques d'une phase cristalline As_2Te_3 monoclinique [1]. On remarque pour la composition avec y% de Al une forte texturation selon les plans 00l.

Après un recuit à 275 °C, les différentes compositions sont analysées par spectroscopie Raman (figure **Figure IV.6a**) et infrarouge (**Figure IV.6b**). La composition sans Al montre une modification importante de ses modes Raman après cristallisation par rapport au spectre du matériau vierge. Les modes observés après cristallisation sont cohérents avec la littérature [267]. De façon plus surprenante, alors que la DRX a confirmé que toutes les composisitions, à l'exception de celle ayant z% de Al, possèdent la même structure cristalline As_2Te_3 mnoclinique, les spectres Raman sont sensiblement différents. Le changement des modes de vibration est beaucoup moins marqué, et on observe principalement un amincissement des modes pouvant être corrélé avec une réduction du désordre due à la cristallisation du matériau. Cela peut être indicatif d'une cristallisation partielle, montrant qu'une partie du matériau est toujours amorphe après un tel recuit. La spectroscopie infrarouge montre la persistance du mode d'absorption principale vers 650-700 cm^{-1} après la cristallisation. Le mode d'absortion vers 750-800 cm^{-1} visible sur les matériaux vierges (**Figure IV.3**) est toujours présent après le recuit à 275 °C.

En se focalisant sur la composition As_2Te_3, la littérature observe deux températures de cristallisation en Calorimétrie Différentielle à Balayage (ou Differential Scanning Ca-

1. Groupe d'espace : C2/m, référence fiche ICDD : 04-004-5739.

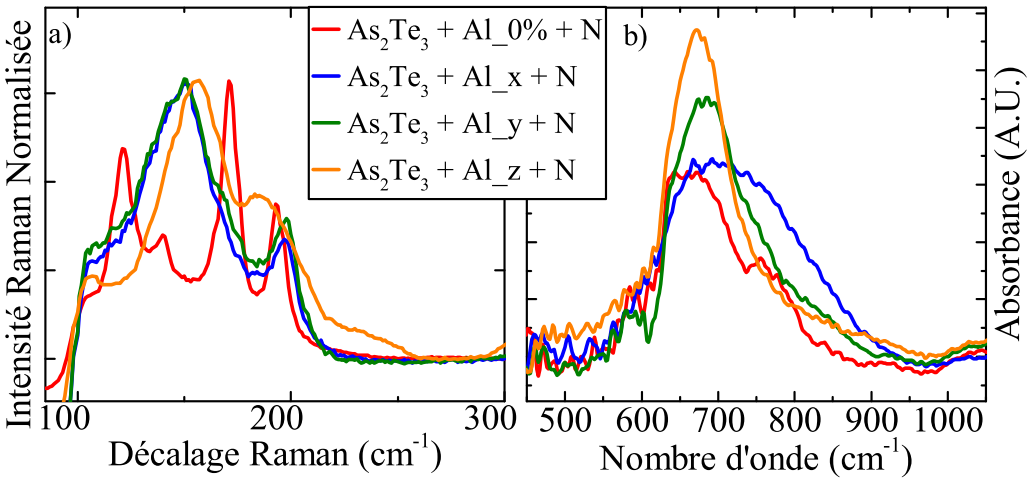


Figure IV.6: a) Spectres Raman et b) spectres d'absorption infrarouge des différentes compositions étudiées dans le système As_2Te_3-Al_x-N après un recuit à 275 °C. Une soustraction d'une ligne de base a été effectuée sur tous les spectres. Les spectres Raman sont normalisés sur le mode Te-Te.

lorimetry, DSC), une première à 160 – 180 °C et une deuxième à 213 – 230 °C[268,266,269]. Morin *et al.*[270] ont montré que la dynamique de cristallisation de As_2Te_3 s'effectue en 2 étapes. La première est une cristallisation partielle d'une phase AsTe aux alentours de 140 °C suivie de la cristallisation totale du matériau sur une phase As_2Te_3 pour des températures supérieures à 200 °C. Cette double cristallisation, correspondant aux observations de la littérature, est également observée au cours de cette étude. De même, la cristallisation de la phase AsTe étant partielle, elle n'induit pas la percolation d'un chemin de conduction faiblement résistif à l'intérieur du matériau, n'induisant pas de chute importante de la résistivité du matériau. Elle pourrait être à l'origine du changement de pente observé dans les mesures R-T vers 150 °C dans la composition As_2Te_3-N. Il faut que la phase As_2Te_3 cristallise vers 225 °C pour observer une chute importante de la résistivité. Lorsque la concentration en Al augmente, on observe la disparition de la cristallisation d'une phase AsTe à 200 °C ainsi que l'absence du changement de pente sur la courbe R-T avant la cristallisation de la phase As_2Te_3. L'ajout de Al peut donc avoir comme effet la suppression de la cristallisation de la phase AsTe, ou juste de repousser sa température de cristallisation à plus de 200 °C. Enfin, l'observation des spectres Raman des compositions avec Al laisse penser que la cristallisation du matériau est partielle à 275 °C avec la persistance d'une phase amorphe.

L'analyse des propriétés du matériau en fonction de l'ajout de Al, ainsi que de l'effet d'un recuit thermique à 275 °C a permis de mettre en évidence que :

- La présence de liaisons As-Te, As-As et Te-Te est inhérente à l'utilisation d'un alliage As-Te.
- L'ajout de Al dans As_2Te_3-N réduit le ratio entre les liaisons Te-Te et As-Te, pouvant être représentatif de la formation de liaisons Al-Te.
- L'effet de l'ajout de N sur la structure du matériau n'a pas pu être clairement établi.
- La cristallisation de As_2Te_3-N s'effectue en 2 étapes : la première est la cristallisation

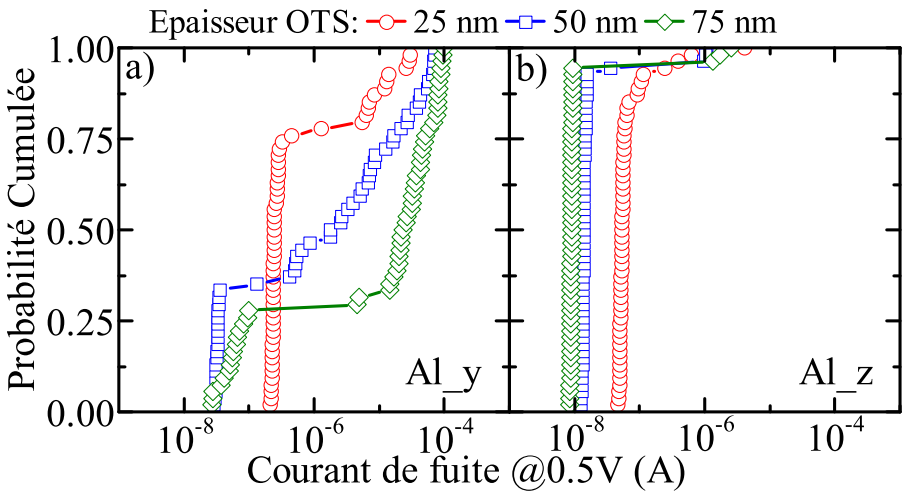


Figure IV.7: Distribution cumulée du courant de fuite mesuré à 0.5 V sur des dispositifs vierges de différentes épaisseurs (25, 50, 75 nm) pour les compositions contenant y% (a) et z% (b) de Al.

partielle d'une phase cubique AsTe qui n'induit pas une chute de la résistivité du matériau, et la deuxième est la cristallisation d'une phase As_2Te_3 monoclinique engendrant une chute de la résistivité.

- L'ajout de Al permet d'augmenter la température de cristallisation de la phase As_2Te_3 pour laquelle une chute de la résistivité du matériau est observée, tandis que son impact sur la cristallisation de la phase AsTe n'est pas clairement établi.
- Avec l'ajout de Al, une phase amorphe peut toujours être présente dans le matériau même après l'observation de sa cristallisation qui serait partielle.
- Pour atteindre une température de cristallisation de l'ordre de 400 °C, une concentration plus importante en Al doit être utilisée.

IV.1.3 Etude des caractéristiques électriques du dispositif

Les différentes compositions sont intégrées dans des dispotifs électriques avec différentes épaisseurs de matériaux OTS (25, 50, 75 nm). La température maximale d'intégration des dispositifs électriques est de 250 °C. Ainsi, les compositions avec 0% et x% de Al sont cristallisées en sortie de fabrication et ne peuvent être caractérisées électriquement. La **Figure IV.7** représente la distribution cumulée du courant de fuite mesuré à 0.5 V pour les différentes épaisseurs des compositions comportant y% et z% de Al. On remarque clairement que pour la composition à y% de Al, les différentes distributions sont composées d'au moins 2 contributions, l'une relativement peu dispersée à faible courant et une autre dispersée à des courants plus importants. Les distributions relatives à la composition contenant z% de Al ne sont composées que d'une contribution à faible courant et peu dispersée. La présence de 2 contributions dans la composition comportant y% de Al peut être due à une cristallisation partielle du matériau durant la fabrication, la température maximale de fabrication et la température de cristallisation mesurée de cette composition étant relativement proches. Ainsi, l'analyse du comportement électrique de cette composition est effectuée uniquement sur les dispositifs caractéristiques de la contribution à faible

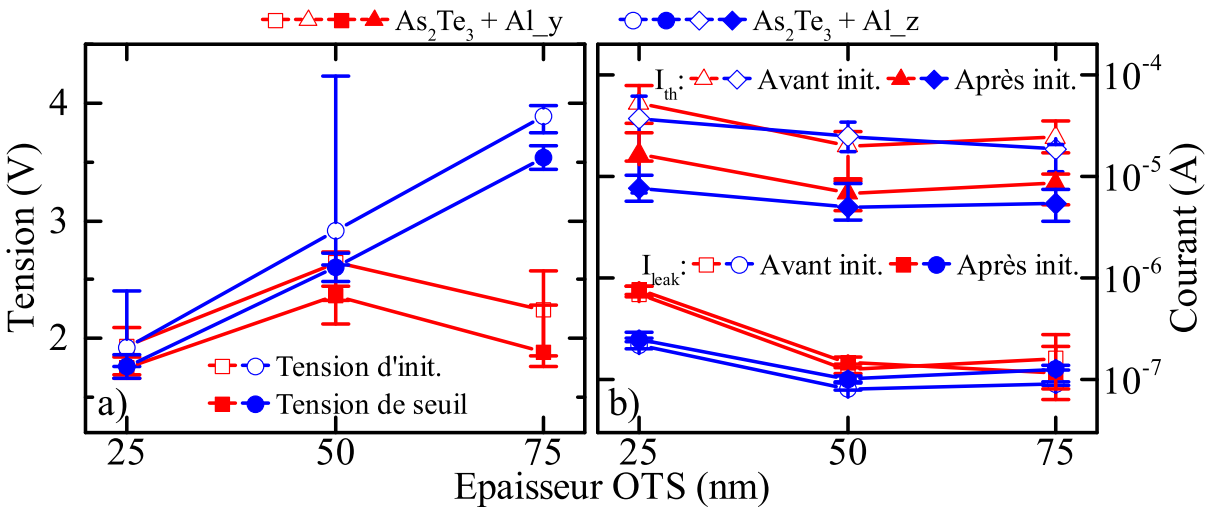


Figure IV.8: a) Evolution de la tension d'initialisation et de la tension de seuil et b) évolution du courant de fuite et du courant de seuil avant et après initialisation en fonction de l'épaisseur de la couche OTS et de la concentration en Al.

courant et peu dispersée, les autres dispositifs n'étant pas pris en compte.

IV.1.3.1 Evolution des paramètres électriques en fonction de l'épaisseur

L'évolution de la tension d'initialisation et de la tension de seuil en fonction de l'épaisseur est représentée dans la **Figure IV.8a**. On remarque que la différence entre les deux tensions est faible, inférieure à 0.5 V alors qu'elle est supérieure à 1 V dans le système Ge-Se-Sb-N (voir chapitre III). De plus, cette différence est ici constante quelle que soit l'épaisseur. Cependant, les deux compositions étudiées suivent une évolution différente en fonction de l'épaisseur. Alors que pour la composition contenant z% de Al on observe une augmentation linéraire de V_{fire} et V_{th} d'environ 2 V à $3.5-4$ V lorsque l'épaisseur augmente de 25 nm à 75 nm, la composition comportant y% de Al montre une évolution non-monotone. Les tensions de fonctionnement entre la couche de 25 nm d'épaisseur et celle de 75 nm sont très proches. Cette étrange évolution peut être imputée au fait que le matériau OTS a été dégradé durant la fabrication des dispositifs du fait d'une trop proche température de cristallisation par rapport à la température maximale de fabrication (ce point a déjà été abordé au paragraphe précédent). La morphologie de la couche OTS après la fabrication des dispositifs en microscopie électronique n'a pas été réalisée, on ne peut conclure sur l'origine de cette évolution.

La **Figure IV.8b** montre l'évolution du courant de fuite et du courant de seuil [2] avant et après initialisation en fonction de l'épaisseur du matériau. Une tendance générale ressort : une diminution du courant de fuite lorsque l'épaisseur de la couche OTS augmente. De même, on observe que la différence entre le courant de fuite sur les dispositifs

2. Exceptionnellement, la mesure du courant de seuil I_{th} a été extraite des mesures en DC. La comparaison des tensions de seuils mesurées en DC et en AC sont très proches, l'impact du stress électrique sur le matériau (TDDB) semble négligeable.

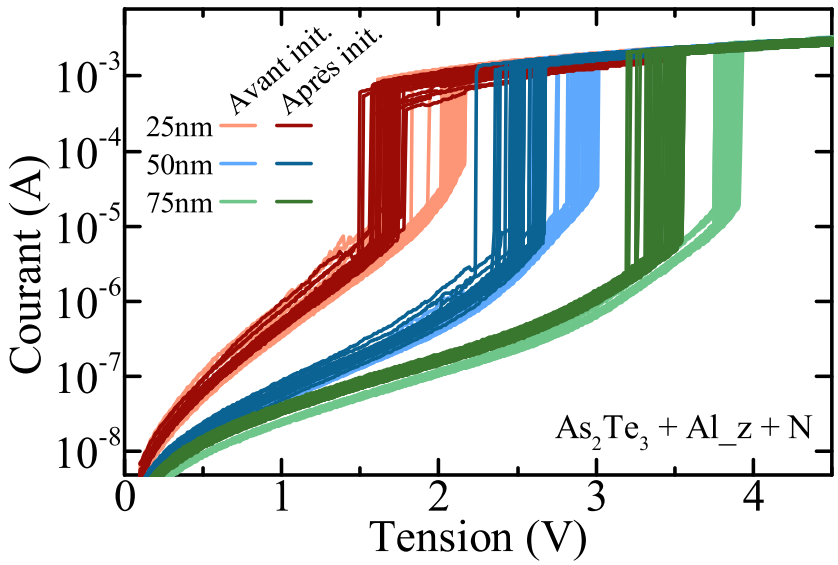


Figure IV.9: Caractéristiques I-V avant et après initialisation des dispositifs intégrant différentes épaisseurs de la composition avec z% de Al. Seule la rampe croissante de tension est représentée.

vierges et celui sur les dispositifs initialisés est également très faible, largement inférieure à un facteur 2 alors qu'une différence d'au moins un ordre de grandeur est observée dans le système Ge-Se-Sb-N (voir chapitre III). Enfin, la composition avec z% de Al est plus résistive que la composition avec y% de Al, en corrélation avec la résistivité des matériaux mesurée à la **Figure IV.4**. Concernant l'évolution du courant de seuil, on observe une diminution de sa valeur après l'initialisation d'un facteur 3 pour la composition contenant y% de Al et d'un facteur 5 pour la composition la plus riche en Al. Ce facteur est constant sur l'ensemble de la gamme d'épaisseur étudiée. Le courant de seuil décroit légèrement lorsque l'épaisseur augmente et sa valeur est légèrement plus faible pour la composition à z% de Al par rapport à celle de la composition à y% de Al.

Dans les compositions étudiées ici, l'impact de l'initialisation sur les propriétés électriques du matériau est moins important que pour les alliages du système Ge-Se-Sb-N. Les caractéristiques I-V pour les différentes épaisseurs du matériau contenant z% de Al avant et après l'initialisation sont représentées dans la **Figure IV.9**. Clairement, les caractéristiques avant et après initialisation se superposent. Bien que ces matériaux ne soient pas encore exempts de toute initialisation, cette dernière est ici bien moins prononcée que pour le système Ge-Se-Sb-N. Cheng *et al.* ont également démontré la possibilité de réduire l'impact de l'initialisation dans une composition du système As-Te-Ge-Si [110]. Dans cette même composition, un courant de fuite important, de plusieurs dizaines de nA est mesuré à $V_{th}/2$.

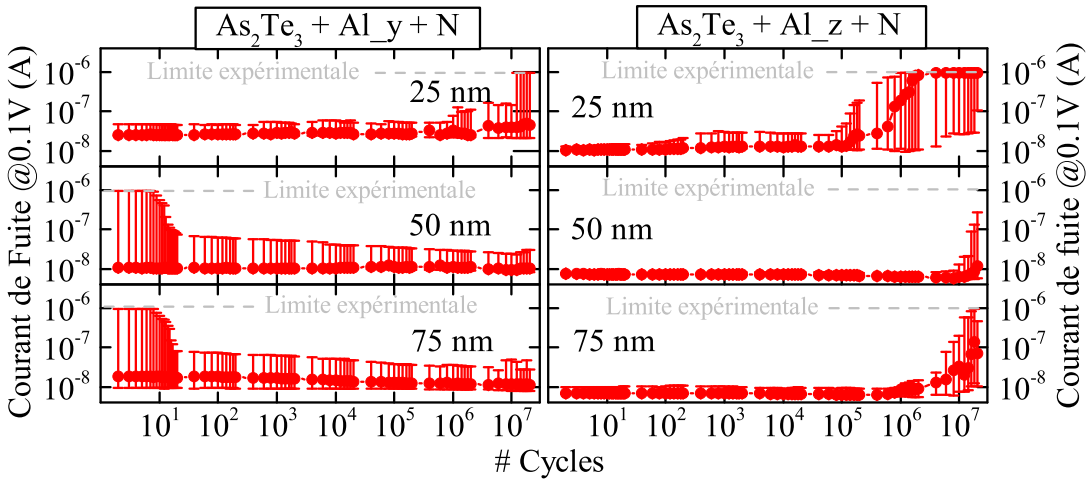


Figure IV.10: Test d'endurance réalisé sur 24 dispositifs pour chaque épaisseur de matériau. Des pulses rectangulaires d'une durée de 500 ns sont utilisés. La tension et appliquée est adaptée à la tension de seuil de chaque épaisseur et matériau. Le courant maximum mesurable par le montage expérimental est de 10^{-6} A.

IV.1.3.2 Tests d'endurance

Un test d'endurance est réalisé pour chaque épaisseur des deux compositions. 2×10^7 pulses rectangulaires d'une durée de 500 ns sont appliqués sur 24 dispositifs pour chaque épaisseur et matériau. La tension appliquée, et donc le courant injecté, sont adaptés à chaque épaisseur des matériaux. Pour le traitement des données, la résistance initiale des dispositifs n'a pas été prise en compte, contrairement aux résultats présentés dans la partie précédente. Les dispersions représentées prennent en compte l'ensemble des dispositifs testés.

Les résultats du test d'endurance sont représentés à la **Figure IV.10**. Le comportement entre les deux compositions étudiées est différent. Pour la composition la plus pauvre en Al, on observe une amélioration de l'endurance lorsque l'épaisseur augmente. Plus précisément, pour une épaisseur de 25 nm, on observe une légère hausse du courant de fuite à 10^6 cycles, suivi d'une importante dégradation à 10^7 cycles. Pour les épaisseurs plus importantes, on remarque l'existence de dispositifs présentant un important courant de fuite dès le début du test, en corrélation avec les résultats présentés à la **Figure IV.7**. Cependant, ces dispositfs "défaillants" deviennent résistifs après quelques dizaines de pulses électriques. Puis, aucune défaillance n'est observée jusqu'à la fin du test. Pour la composition la plus riche en Al, alors qu'aucun dispositif ne présente un important courant de fuite au début du test, des défaillances apparaissent peu après 10^5 cycles pour l'épaisseur de 25 nm, et aux alentours de 10^7 cycles pour les épaisseurs de 50 et 75 nm.

IV.1.3.3 Tests de drift

La comparaison du drift entre les deux compositions est exposée à la **Figure IV.11**. Les deux compositions semblent avoir le même coefficient de drift, bien qu'il semble que la composition la moins riche en Al soit marquéee par une saturation de sa tension de seuil

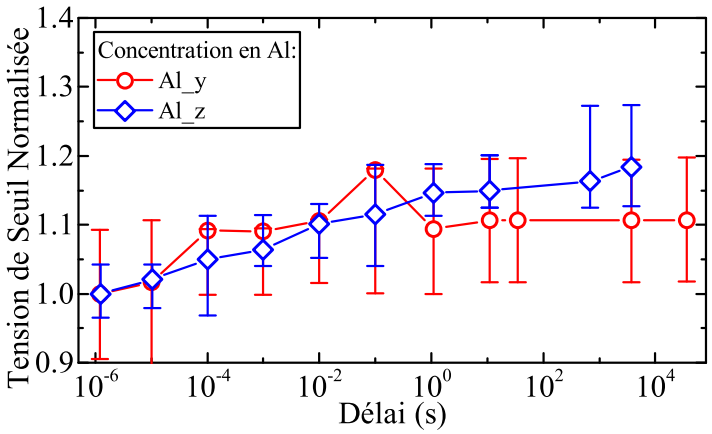


Figure IV.11: Comparaison du drift des deux compositions étudiées.

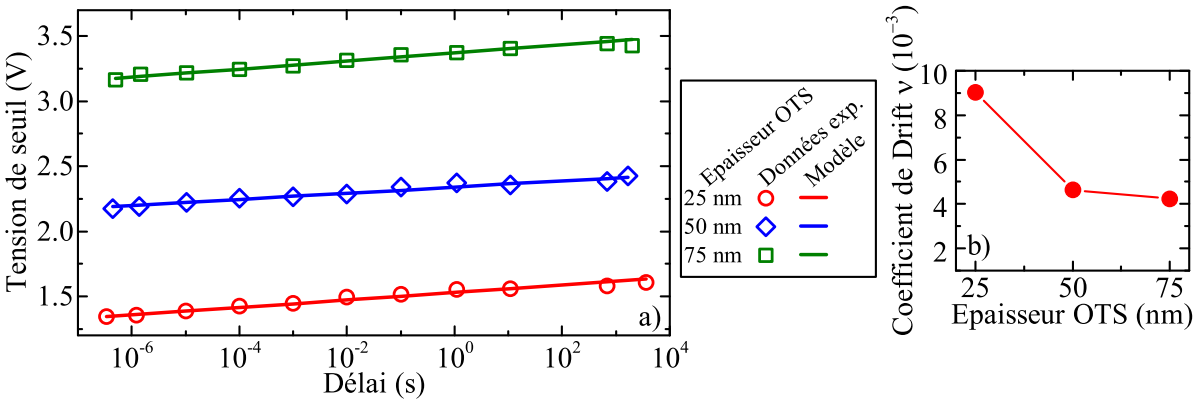


Figure IV.12: a) Drift sur les différentes épaisseurs de As_2Te_3 + Al_z + N. Le drift est modélisé par l'équation IV.1. b) Evolution du coefficient de drift en fonction de l'épaisseur.

après un délai de l'ordre de 1 s. Une telle saturation n'est pas visible sur la composition la plus riche en Al.

L'évolution du drift en fonction de l'épaisseur du matériau est étudiée sur la composition contenant z% de Al. La **Figure IV.12a** montre l'évolution de la tension de seuil au cours du temps pour les trois épaisseurs (25, 50 et 75 nm). La tension de seuil peut être modélisée par la relation suivante[271] (**Equation (IV.1)**) :

$$V_{th}(t) = V_{th}(t_0) \times \left(1 + \nu \times \ln\left(\frac{t}{t_0}\right)\right) \qquad \text{(IV.1)}$$

Avec $V_{th}(t_0)$ une tension de seuil de référence au temps t_0, et ν le coefficient de drift. La **Figure IV.12b** montre l'évolution du coefficient de drift ν en fonction de l'épaisseur. On observe une diminution de ce paramètre lorsque l'épaisseur augmente, en contradiction avec les observations de Karpov *et al.* pour qui aucune variation de ce paramètre n'est mesurée.

Bien que la température de cristallisation des matériaux étudiés soit trop basse par

rapport à la température d'intégration des dispositifs pour mener une étude sur un plus large pannel de matériau, l'étude du comportement électrique a permis de mettre en avant les points suivants :

- Une importante défectivité initiale de la composition contenant y% de Al peut être due à une température de cristallisation trop proche de la température maximale d'intégration.
- Les dispositifs initialement défectueux (présentant une faible résistance) peuvent retrouver leur état résistif par l'application d'un certain nombre de pulses électriques.
- Les tensions d'initialisation et de seuil augmentent linéairement avec l'épaisseur.
- Les courants de fuite (mesuré à $V_{th}/2$) et de seuil diminuent lorsque l'épaisseur augmente.
- L'ajout de Al participe à la diminution du courant de fuite mais semble également réduire l'endurance des dispositifs.
- Le coefficient de drift semble indépendant de la concentration en Al mais diminue lorsque l'épaisseur augmente.
- La différence entre les paramètres électriques avant et après initialisation est peu marquée dans les compositions étudiées.

IV.1.4 Récapitulatif de l'étude du système As_2Te_3-Al-N

L'analyse du système As_2Te_3-Al-N a permis de mettre en évidence la présence de liaisons As-As, Te-Te et As-Te intrinsèques à l'utilisation de As_2Te_3. La modification de la structure du matériau par l'incoporation de Al et N n'est pas clairement établie. Pour avoir une meilleure connaissance de leur impact, différentes techniques de caractérisation peuvent être envisagées, comme la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) qui permettrait d'étudier les liaisons chimiques du matériau, ou la spectroscopie d'absorption X (EXAFS) qui donnerait de plus amples informations sur la structure et l'ordre local du matériau. Bien que l'ajout de Al permette d'augmenter la température de cristallisation du matériau, la dynamique de cristallisation n'est pas clairement établie. Notamment, la possibilité qu'une cristallisation partielle du matériau ait lieu sans induire de changement important dans la résistivité du matériau semble possible. Des mesures de diffraction de rayons X *in situ* en température pourraient permettre d'approfondir ce point. Cette étude permet de mettre en avant les remarques suivantes :

- Une concentration en Al plus importante que celle utilisée ici doit être envisagée pour augmenter suffisamment la température de cristallisation du matériau.
- Augmenter la concentration en Al permet également de diminuer le courant de fuite.
- Le drift ne semble pas être impacté par la concentration en Al mais diminue avec l'épaisseur.
- L'endurance des dispositifs semble améliorée lorsque l'épaisseur augmente.
- L'étape d'initialisation est très peu marquée, les paramètres électriques des compositions étudiées évoluent très peu durant l'initialisation.

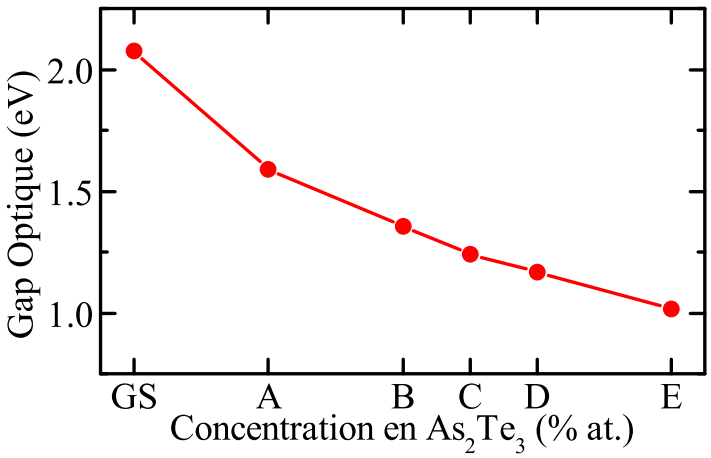


Figure IV.13: Evolution du gap optique des alliages $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3. La concentration en As_2Te_3 augmente de A à E. (GS : $Ge_{30}Se_{70}$).

IV.2 Matériaux OTS dans le système As_2Te_3-$Ge_{30}Se_{70}$(-N)

IV.2.1 La littérature antérieure et les matériaux étudiés

Les propriétés OTS des matériaux OTS du système $(As_2Se_3)_x$-$(GeTe_4)_{100-x}$ ont été démontrées dans la littérature[272,273]. Un comportement mémoire est observé lorsque $x \leq 10$, alors qu'un comportement OTS est observé lorsque $x \geq 15$, et une diminution d'environ 10% est mesurée entre V_{fire} et V_{th}.

Ici, l'alliage des deux composistions $Ge_{30}Se_{70}$ (GS) et As_2Te_3 (AT) est étudié. Ces compositions sont proches de la stœchiométrie de leur cristal respectif. Les alliages, dénommés de A à E, ont des concentrations croissantes en As_2Te_3. Ces deux composés ont des propriétés très différentes : alors que $Ge_{30}Se_{70}$ est caractérisé par une grande stabilité thermique ($T_x > 400$ °C) et un gap optique élevé de 2.1 eV, As_2Te_3 présente une mauvaise stabilité thermique ($T_x < 250$ °C) ainsi qu'un faible gap optique de 0.8 eV. L'évolution du gap optique en fonction de la concentration en As_2Te_3 est reportée à la **Figure IV.13**. On remarque que le gap optique diminue presque linéairement avec la concentration en As_2Te_3. La composition $Ge_{30}Se_{70}$ présente un gap optique légèrement plus important que celui attendu avec la relation linéaire observée précédemment.

IV.2.2 Etude de la structure du matériau

IV.2.2.1 Evolution de la structure en fonction de la composition

La **Figure IV.14a** montre les spectres Raman des couches minces composées de As_2Te_3 et $Ge_{30}Se_{70}$. Ces spectres ont déjà été analysés dans les parties précédentes (respectivement à la **Section IV.1.2.1** et à la **Section III.2.1**). La **Figure IV.14b** montre l'évolution des spectres Raman pour trois des compositions étudiées (A, B et D). Ils

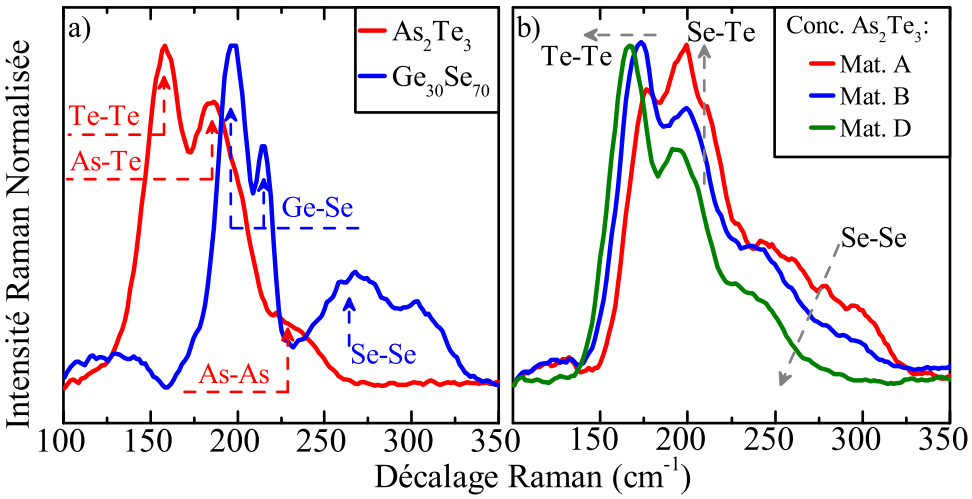


Figure IV.14: Spectres Raman normalisés a) des films minces As_2Te_3 (AT) et $Ge_{30}Se_{70}$ (GS), b) de différents alliages GS-AT.

sont caractérisés par la présence des principaux modes Raman des composés initiaux. On observe un shift progressif du mode Te-Te vers les plus bas nombres d'ondes lorsque la concentation en AT augmente, ainsi qu'une diminution de l'intensité des modes caractéristiques des liaisons Se-Se. On remarque la présence d'au moins deux modes Raman aux alentours de 200 et 215 cm^{-1}. Ces deux modes peuvent être attribués respectivement aux liaisons Ge-Se dans des tétraèdres $GeSe_4$ liés par un sommet (corner-sharing, CS) et liés par un côté (edge-sharing, ES) comme on l'observe dans le spectre Raman de $Ge_{30}Se_{70}$. Cependant, on remarque que le ratio d'intensité des modes ES/CS est plus important dans les alliages que dans le composé initial. Cela signifierait que dans les alliages, il y a plus de tétraèdres $GeSe_4$ liés par un côté que dans le composé initial $Ge_{30}Se_{70}$, synonyme d'une diminution du désordre à l'intérieur du matériau. Cette hypothèse ne semble pas plausible, d'autant plus que la contribution du mode As-Te proche de 200 cm^{-1} tend à inverser cette tendance. Une nouvelle contribution vers 215 cm^{-1} peut alors être considérée et interprétée comme la formation de liaisons Se-Te ente les tétaèdres $GeSe_4$ et les pyramides $AsTe_3$ [274–279].

La **Figure IV.15** montre l'évolution du spectre d'absorption infrarouge pour l'ensemble des compositions étudiées. On observe la persistance des modes d'absorption infrarouge des liaisons Ge-Se entre 250 et 300 cm^{-1} lorsque la concentration en AT augmente, ainsi que l'apparition progressive des modes d'absorption caractéristiques des liaisons As-Te vers 180 cm^{-1} [280].

Les spectroscopies Raman et infrarouge indiquent que la structure des alliages est composée des ordres locaux des matériaux initiaux. C'est à dire que l'on retrouve majoritairement des tétraèdres $GeSe_4$ ainsi que des pyramides $AsTe_3$. Cette observation indique que l'assemblage des deux composés binaires n'induit pas une réaction importante entre eux avec la formation, par exemple, de liaisons majoritairement As-Se ou Ge-Te.

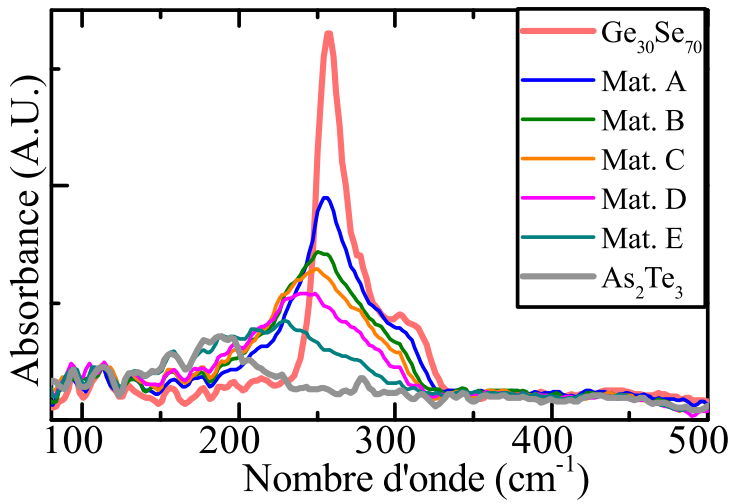


Figure IV.15: Spectres d'absorption infrarouge des compositions étudiées dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3.

IV.2.2.2 Etude de la stabilité thermique du matériau

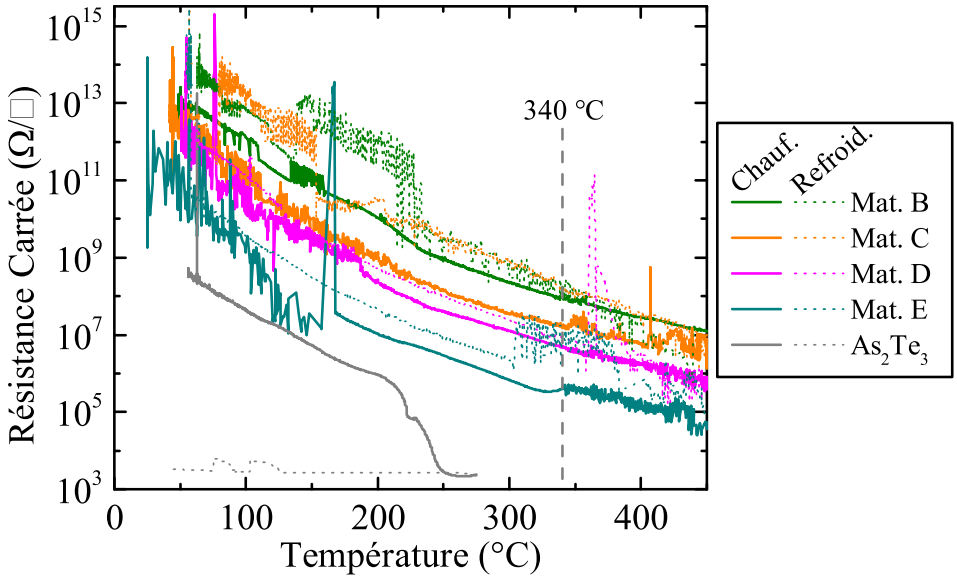


Figure IV.16: Courbe de résistivité en fonction de la température (10 °C/ min) pour les différents alliages $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3 étudiés.

La **Figure IV.16** montre l'évolution de la résistivité en fonction de la température (R-T) pour les différents alliages étudiés. Pour des températures inférieures à 200 °C, on remarque que le signal est particulièrement bruité. L'investigation de l'origine de ce bruit semble le lié à une interférence entre la régulation en température et les équipements de mesures. Lors de la chauffe, la régulation de température perturbe la mesure de courant. Lorsque la température augmente, le courant mesuré augmente et devient suffisament élevé pour que le courant de "bruit" devienne négligeable et qu'il n'ait plus d'impact sur la valeur mesurée. On remarque que l'ajout de As_2Te_3 induit une diminution de la

résistivité du matériau. On remarque également que pour toutes les compositions, il n'y a pas de baisse de résistivité après un recuit à 450 °C lors du retour à température ambiante, à l'exception de As_2Te_3 caractérisée par une chute abrupte de sa résistivité vers 250 °C (voir **Section IV.1.2.2**).

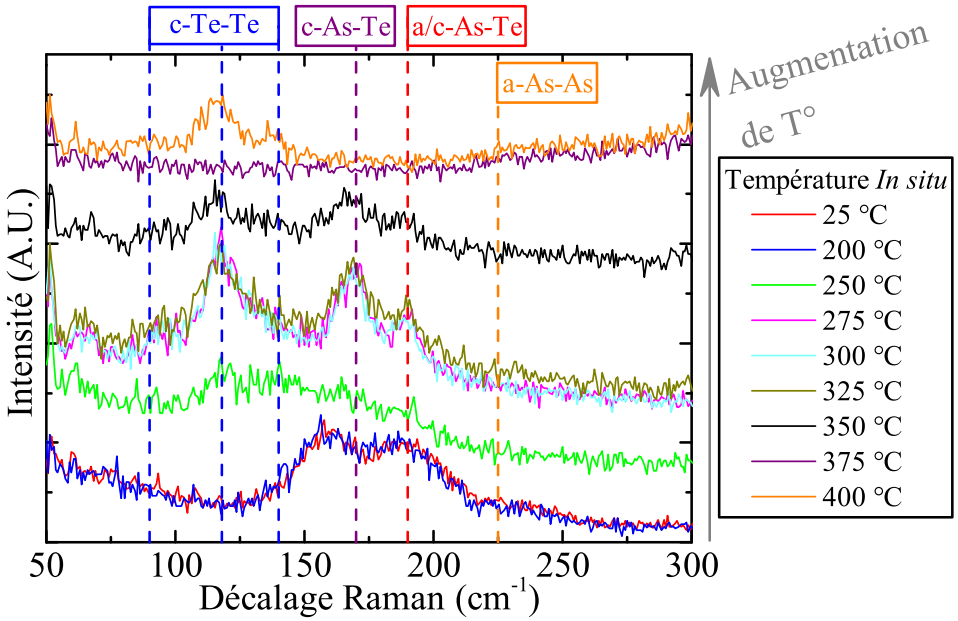


Figure IV.17: Spectres Raman réalisés à différentes températures *in situ* sur un film mince de As_2Te_3 lors d'une montée en température jusqu'à 400 °C. La focalisation du faisceau est réglée à chaque mesure sans modifier sa position sur l'échantillon. Les modes sont indexés selon la liaison et la phase à laquelle ils appartiennent (a : amorphe, c : cristal)

Cependant, on observe aux alentours de 340 °C l'apparition d'oscillations dans la mesure, pouvant être précédées par une inflexion de la courbe de résistivité dans le cas du matériau E. L'amplitude des oscillations augmente lorsque la concentration en As_2Te_3 augmente. L'origine de ces oscillations est étudiée dans une couche mince de As_2Te_3 en utilisant la spectroscopie Raman *in situ* lors d'une rampe croissante de température (**Figure IV.17**). Le microscope permettant la focalisation du faisceau permet également la prise de micrographes autorisant de suivre l'aspect morphologique de la couche mince au cours de la rampe de température (**Figure IV.18**). L'évolution du spectre Raman avec la température montre la cristallisation de la couche avec l'apparition de modes Raman caractéristiques d'une phase cristalline, progressivement entre 250 °C et 275 °C. La structure du matériau semble stable jusqu'à 350 °C. Pour les températures supérieures, on observe la disparition des modes caractéristiques des liaisons As-Te. On observe également la disparition des modes Te-Te à 375 °C puis leur réapparition à 400 °C. Les micrographes montrent un aspect uniforme de la couche jusqu'à 350 °C suivi d'une forte modification de son aspect à 370 °C. A 400 °C, une observation en temps réel montre que l'aspect de la couche est en continuelle évolution, comme le démontrent les trois clichés pris successivement à cette température. Le diagramme de phase du système As-Te indique une

température de fusion de la composition As_2Te_3 entre 350 °C et 375 °C, tandis que Te fond à une température légèrement supérieure à 450 °C[281]. La disparition des modes As-Te peut donc être corrélée à la fusion de la phase As-Te dans le matériau, pouvant provoquer une rupture de la couche de protection et l'évaporation du matériau. Cette fusion est partielle et une phase Te solide semble exister dont la température de fusion n'est pas atteinte au cours de la mesure. La disparition et la réapparition des modes Te-Te entre 375 °C et 400 °C peuvent être dues aux mouvements d'une phase solide Te se déplaçant dans une phase liquide. Le faisceau étant fixe et focalisé, le mouvement des cristallites de Te peut laisser place à un vide dans lequel seul le substrat Si est mesuré. La figure **Figure IV.19** représente les micrographes enregistrés sur un film mince du matériau E lors d'une rampe de température jusqu'à 400 °C. La perte d'homogénéité de la couche est observée dès 350 °C et non à 370 °C comme dans le cas de As_2Te_3, en corrélation avec l'apparition des oscillations dans les mesures R-T. Par analogie avec les observations précédentes, on peut en déduire que l'apparition de ces oscillations découle de la fusion, au moins partielle, d'une phase As-Te.

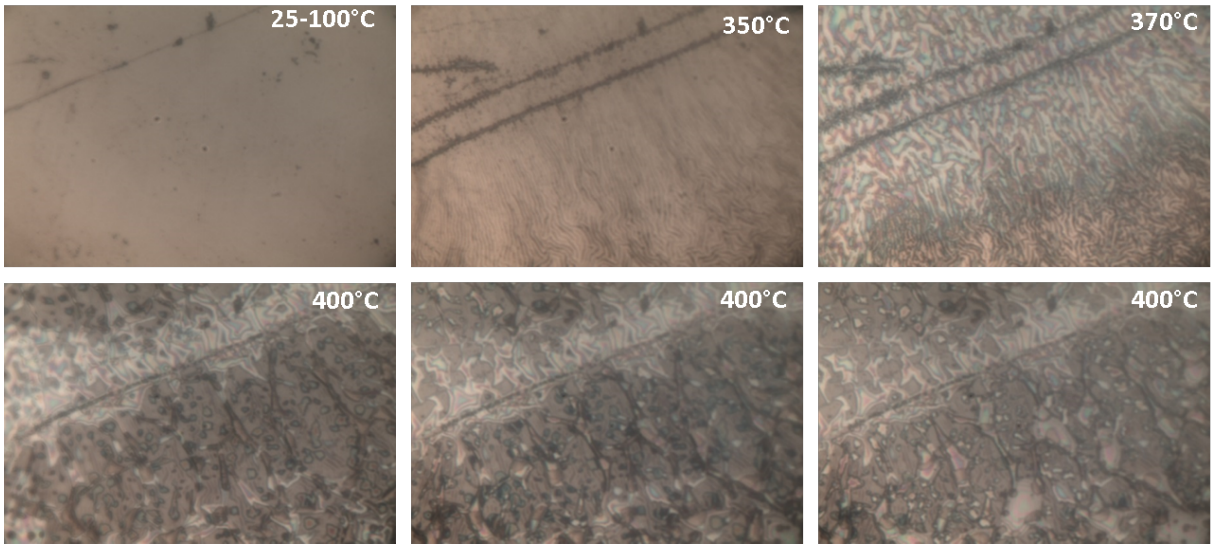


Figure IV.18: Micrographes d'un film mince de As_2Te_3 réalisés *in situ* à différentes températures. Plusieurs clichés sont pris à 400 °C.

La stabilité thermique des matériaux étudiés dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3 ne semble pas compromise par une cristallisation comme observée dans le chapitre précédent, mais par la fusion du matériau. La formation des liaisons Se-Te entre les différents motifs $GeSe_4$ et $AsTe_3$ semble limiter la ségégation et la cristallisation d'une phase As-Te. Cependant, c'est l'utilisation de As_2Te_3 qui induit une fusion partielle du matériau vers 340 °C. A la vue du diagramme de phase du système As-Te, cet évennement semble inhérent à toutes les compositions du système As-Te. Les oscillations dans les mesures R-T semblent s'amortir et presque disparaitre lorsque la concentration en $Ge_{30}Se_{70}$ augmente (matériau B). Ainsi, l'ajout d'une grande quantité de $Ge_{30}Se_{70}$ semble pouvoir limite cette fusion.

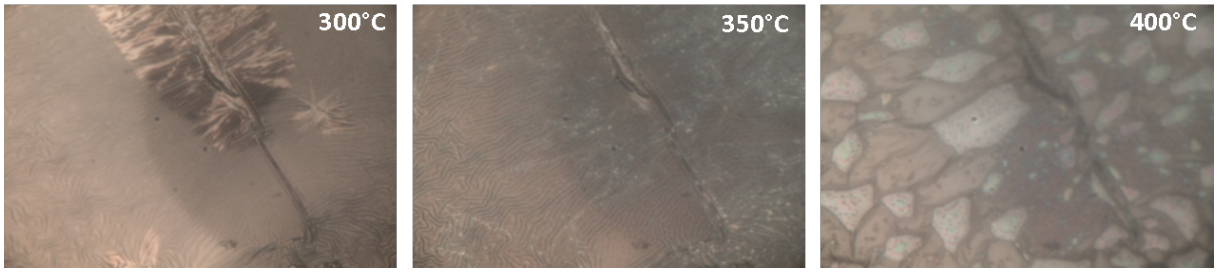


Figure IV.19: Micrographes d'un film mince du matériau E réalisés *in situ* à différentes températures.

IV.2.2.3 Impact du dopage N sur la structure du matériau

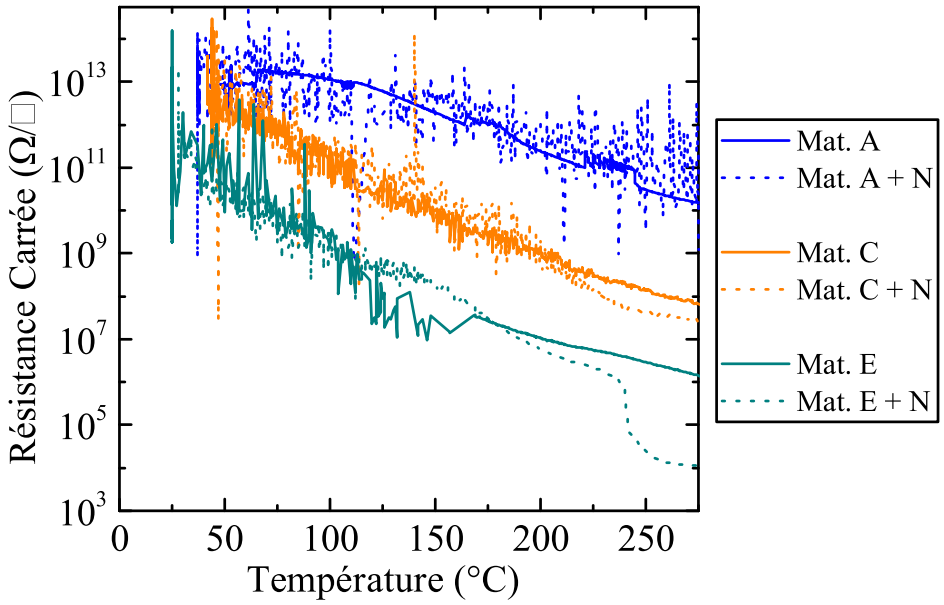


Figure IV.20: Courbe de résistivité en fonction de la température (10 °C/ min) pour différents alliages du système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3 étudiés avec et sans dopage N. Seule la rampe de température croissante est représentée.

La **Figure IV.20** montre l'évolution de la résistivité en fonction de la température (R-T) pour les matériaux A, C et E avec et sans dopage N. On observe que la résistivité initiale est similaire indépendemment de l'ajout de N. Cependant, dans le matériau E, le plus riche en As_2Te_3, une chute abrupte de la résistance peu avant 250 °C est observée. La **Figure IV.21a** montre le spectre d'absorption infrarouge du matériau A avec et sans dopage N. On observe la formation de liaisons Ge-N avec l'ajout de N, accompagnée par une diminution de l'absorption du mode Ge-Se liée à une diminution du nombre de liaisons Ge-Se pour former les liaisons Ge-N, comme discutée dans la **Section III.1.3**. La **Figure IV.21b** montre l'évolution du spectre Raman de la même composition en fonction du dopage N. On observe une diminution de l'intensité relative du mode Te-Te ainsi qu'une augmentation de l'intensité diffusée vers 215 cm^{-1}. Cette évolution peut s'interpréter par la formation de nouvelles liaisons Se-Te permise par la libération d'atomes Se par le dopage N. Le dopage N brise alors les chaînes Ge-Se-Te-As responsables d'une

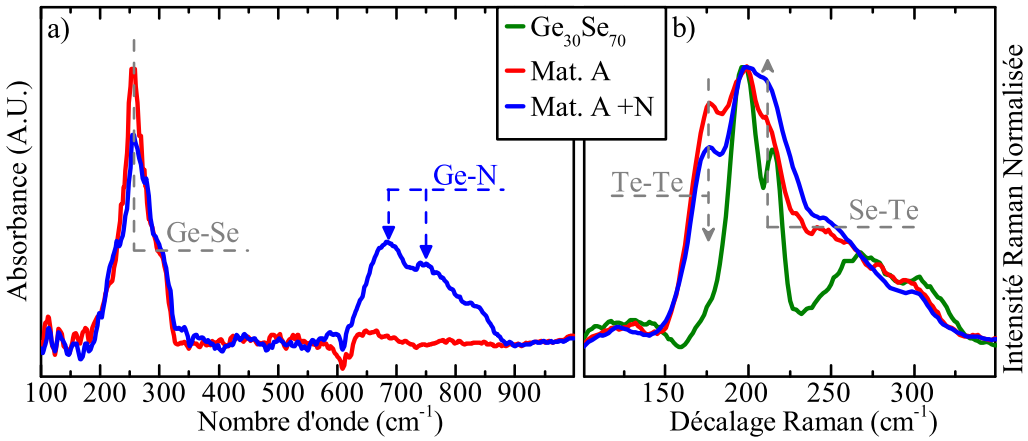


Figure IV.21: Spectroscopie a) infrarouge et b) Raman du matériau A avec et sans l'ajout de N.

augmentation de la stabilité de la phase amorphe du matériau en formant des liaisons Se-Te non liées à un tétraèdre $GeSe_4$. Ainsi, la stabilité thermique du matériau s'en retrouve dégadée, expliquant la cristallisation [3] du matériau E lorsque N est ajouté. Contrairement au système Ge-Se-Sb-N (voir **Section III.3.2.1**), l'ajout de N ne permet pas ici de modifier de façon importante la structure du matériau. La concentration en N utilisée ici ne permet pas de faire disparaitre les liaisons homopolaires, comme Te-Te, ni de faire disparaitre un motif structural au profit d'un autre. Dans la gamme de concentration utilisée, le dopage n'a donc que peu d'impact sur la résistivité du matériau et ses propriétés de conduction électrique. De surcroît, il brise les motifs structuraux à l'origine d'une amélioration de la stabilité thermique de la phase amorphe du matériau, pouvant faire diminuer sa température de cristallisation apparente.

IV.2.3 Comportement électrique des alliages du système As_2Te_3-$Ge_{30}Se_{70}$(-N)

IV.2.3.1 Evolution des paramètres électriques

Les matériaux précédemment étudiés sont intégrés dans des dispositifs électriques. La **Figure IV.22a** montre l'évolution de la tension d'initialisation V_{fire} et de la tension de seuil V_{th} en fonction de la concentration en As_2Te_3 dans des dispositifs électriques avec une épaisseur de 25 nm. On observe une diminution monotone de V_{fire} et V_{th} en fonction de la concentration en As_2Te_3. On remarque que la différence $V_{fire} - V_{th}$ est non monotone avec un maximum de 1.5 V pour le matériau B. La **Figure IV.22b** montre l'évolution du courant de fuite I_{leak}, du courant de seuil I_{th} et du courant de maintien I_h mesurés après l'initialisation en fonction de la concentration en As_2Te_3. On observe que I_{leak} et I_{th} suivent une même tendance à augmenter avec la concentration en As_2Te_3, d'un facteur 10^3 pour le premier et 10 pour le second. Le courant de maintien I_h suit une tendance

3. Sans mesures cristallographiques, il n'est pas possible d'affirmer rigoureusement la cristallisation du matériau uniquement avec les mesures R-T. Cependant, on sait que avec cette classe de matériaux, une chute abrupte de résistivité découle d'une cristallisation du matériau.

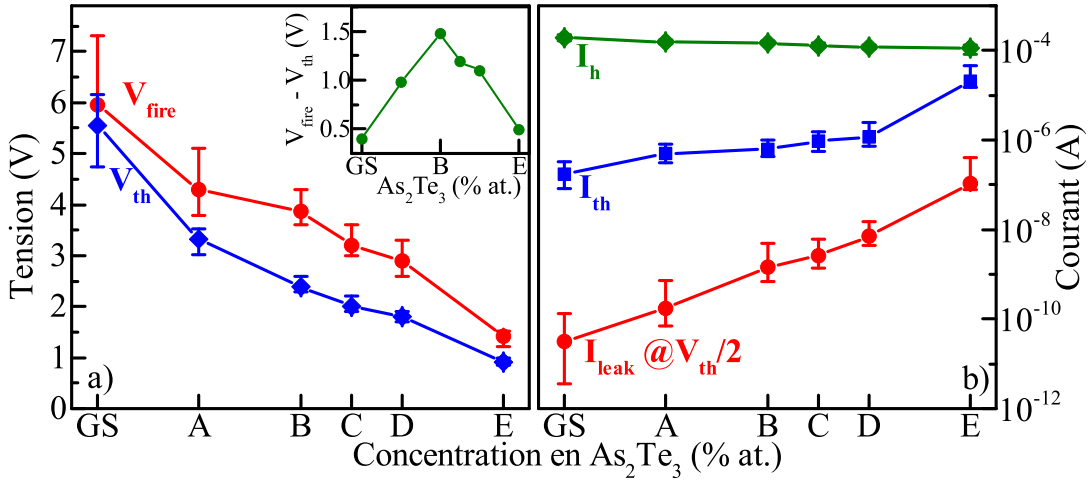


Figure IV.22: a) Evolution de la tension d'initialisation V_{fire} et de la tension de seuil V_{th} en fonction de la concentration en As_2Te_3. La figure insérée représente la différence entre ces deux tensions en fonction de la concentration en As_2Te_3. b) Evolution du courant de fuite I_{leak}, du courant de seuil I_{th} et du courant de maintien I_h mesurés après l'initialisation en fonction de la concentration en As_2Te_3. Ces données sont mesurées avec une épaisseur de 25 nm.

inverse avec une diminution d'un facteur 2 sur l'ensemble de la plage de concentration étudiée. On remarque également que les résultats pour la composition $Ge_{30}Se_{70}$ sont en contadiction avec ceux présentés dans la **Section III.2.2**. La même intégration a été utilisée pour mener les deux études. Cependant, ce n'est pas la même cible $Ge_{30}Se_{70}$ qui a été utilisée pour le dépôt de cette étude. Une micro-structure et une usure différente pourraient être à l'origine de ces résultats non similaires.

En se focalisant sur le matériau B, la **Figure IV.23a** montre l'évolution V_{fire} et V_{th} en fonction de l'épaisseur du matériau B. On remarque une augmentation linéaire de ces deux tensions lorsque l'épaisseur augmente (V_{fire} augmente de 2.9 V à 6.3 V lorsque l'épaisseur passe de 15 nm à 50 nm, tandis que V_{th} passe de 1.8 V à 4.5 V sur la même gamme d'épaisseur). Le rapport entre V_{fire} et V_{th} est quasiment constant sur l'ensemble de la gamme d'épaisseur étudiée. La **Figure IV.23b** montre l'évolution de I_{leak}, I_{th} et I_h en fonction de l'épaisseur de matériau B. Encore une fois on observe une tendance similaire entre I_{leak} et I_{th} qui diminue lorsque l'épaisseur augmente, tandis que I_h suit une tendance inverse avec une légère augmentation.

Un récapitulatif des mesures de V_{th} et I_{th} pour différentes compositions et différentes épaisseurs est présenté respectivement à la **Figure IV.24a** et à la **Figure IV.24b**. Les tendances observées précédemment sont confirmées sur l'ensemble des compositions et épaisseurs étudiées. De plus, on remarque que l'évolution de V_{fire} et V_{th} en fonction de la composition suit la même allure que le gap optique E_g (voir **Figure IV.13**). La tension de commutation semble donc intimement liée à la valeur du gap optique du matériau. Une première approximation pour modéliser l'évolution de la tension de seuil est de considérer un champ électrique de seuil E_{th} qui décroît proportionnellement avec la concentration en

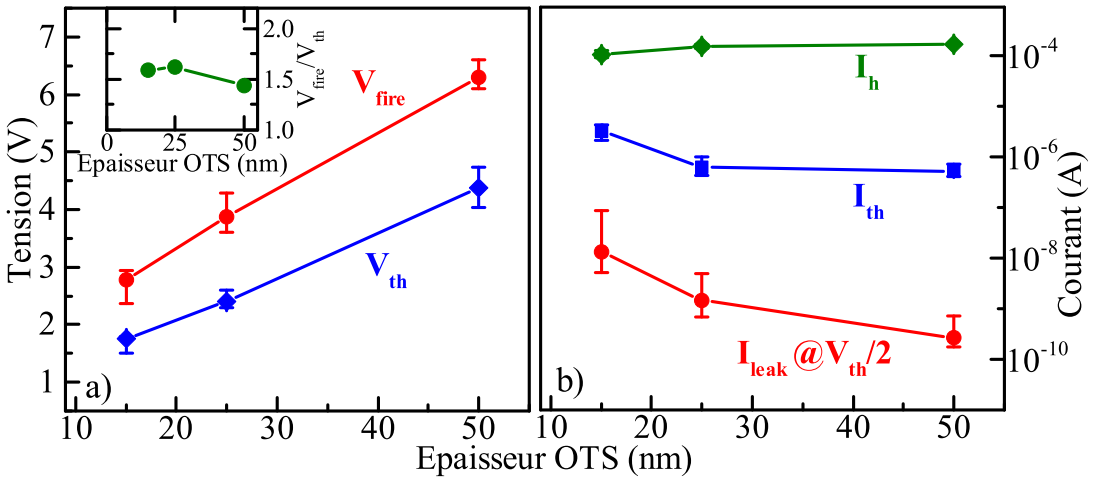


Figure IV.23: a) Evolution de la tension d'initialisation V_{fire} et de la tension de seuil V_{th} en fonction de l'épaisseur du matériau B. La figure insérée représente le rapport entre ces deux tensions en fonction de l'épaisseur. b) Evolution du courant de fuite I_{leak}, du courant de seuil I_{th} et du courant de maintien I_h mesurés après l'initialisation en fonction de l'épaisseur du matériau B.

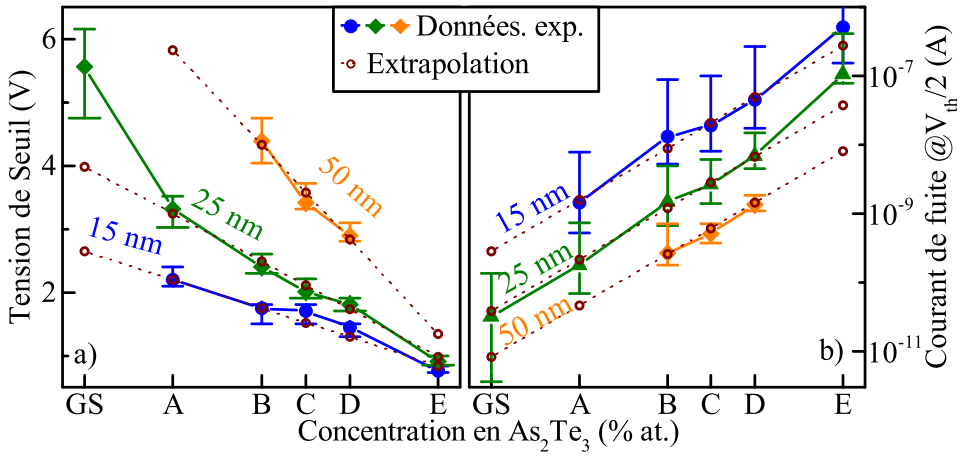


Figure IV.24: Interpolation et modélisation de a) la tension de seuil V_{th} et b) le courant de fuite I_{leak} après initialisation pour différentes compositions et différentes épaisseurs.

As_2Te_3, C_{AT}. Ainsi, l'évolution de la tension de seuil en fonction de la concentration et de l'épaisseur t_{OTS} peut être modélisée par la relation suivante :

$$V_{th}(C_{AT}, t_{OTS}) = E_{th}\,(1 - \alpha_V \times C_{AT}) \times t_{OTS} + V_{th0} \tag{IV.2}$$

Avec α_V le coefficient de proportionnalité entre la V_{th} et E_g et V_{th0} représentant une tension résiduelle pour une épaisseur nulle.

De même, la conduction électrique sous seuil étant de type Poole-Frenkel dont l'énergie d'activation correspond sensiblement à $E_g/2$ (voir **Section I.2.1.4**), on peut modéliser le courant de fuite I_{leak} par la relation suivante :

$$I_{leak}(C_{AT}, t_{OTS}) \propto \exp\left(\alpha_I \times C_{AT}\right) \times \exp\left(\frac{\beta_1}{t_{OTS}} - \beta_2\right) \tag{IV.3}$$

Cette relation suppose que dans l'équation initiale (**Equation (I.1)**) les paramètres σ_0 et E_a sont proportionnels à C_{AT} selon le paramètre α_I. Ces équations simples permettent de modéliser les résultats expérimentaux de la **Figure IV.24**. Les paramètres ajustés sont présentés dans la **Table IV.1**. Cette relation de proportionnalité avec la concentration en As_2Te_3 découle de l'évolution linéaire du gap optique avec la concentration. Ceci est permis grâce à la faible réaction observée entre les deux composés initiaux des alliages étudiés. On obtient ainsi une combinaison linéaire de leurs propriétés en fonction de leur concentration respective. Par exemple, dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-Sb (voir **Section III.2**) une telle évolution linéaire et monotone entre le gap optique et la concentration en Sb n'existe pas. La modélisation et la prédiction précédentes des tensions de fonctionnement et du courant de fuite par des relations simples (linéaire pour la tension de seuil et exponentielle pour le courant de fuite) ne s'appliquent pas. On remarque donc ici l'avantage d'utiliser un alliage de deux composés n'ayant pas une forte réactivité entre eux : en étudiant quelques compositions et épaisseurs, on peut facilement prédire leurs propriétés électriques sur de larges gammes de concentration et d'épaisseur.

Paramètre	α_V	E_{th}	V_{th0}	α_I	β_1	β_2
Valeur	0.115	0.13	$-4 \times 10^{-4} \times C_{AT} + 0.7$	0.09	75.8	27

Table IV.1: Tableau récapitulatif des paramètres ajustés des **Equations (IV.2)** and **(IV.3)** aux résultats expérimentaux de la **Figure IV.24**.

IV.2.3.2 Tests d'endurance

La **Figure IV.25** expose les résultats d'un test d'endurance réalisé sur 15 nm et 25 nm du matériau C. L'évolution de I_{leak}, I_{th} et V_{th} est suivie tout au long du test réalisé jusqu'à 10^8 cycles. On observe une décroissance de V_{th} inférieure à 0.5 V durant les premiers cycles, puis une stabilité de l'ensemble des paramètres sur plusieurs décades.

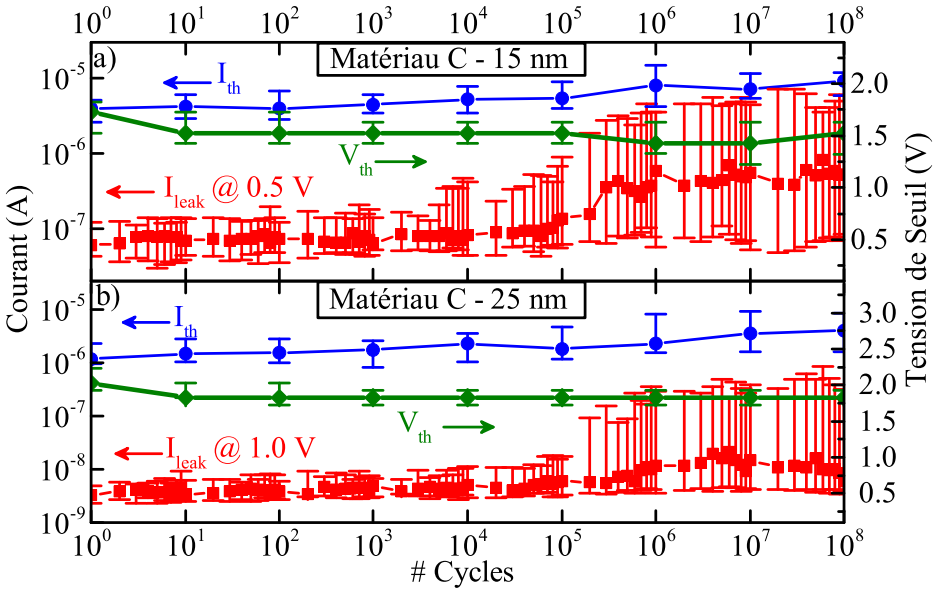


Figure IV.25: Test d'endurance réalisé sur des dispositifs intégrant a) 15 nm et b) 25 nm du matériau C.

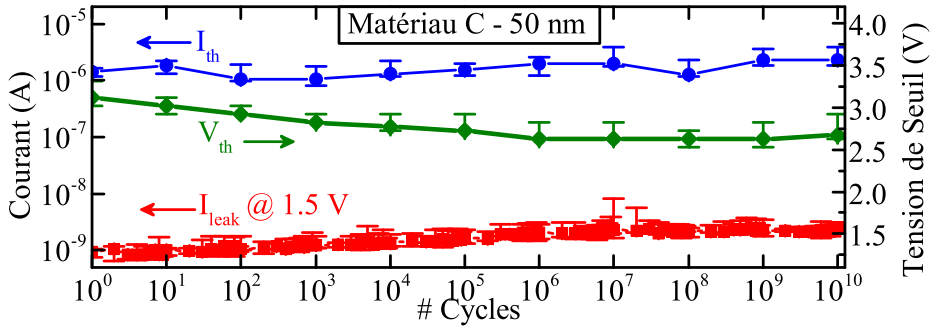


Figure IV.26: Test d'endurance réalisé sur des dispositifs intégrant 50 nm du matériau C.

Après 10^4 cycles pour la couche de 15 nm et 10^5 pour celle de 25 nm, on observe une augmentation de la dispersion de I_{leak} vers des valeurs plus élevées. Pour des nombres de cycles plus élevés, on observe également une augmentation de la valeur de la médiane de I_{leak}. La modification de I_{leak} au cours du cyclage ne semble pas impacter la valeur des autres paramètres. La **Figure IV.26** [4] montre le test d'endurance réalisé sur une couche de 50 nm et jusqu'à 10^{10} cycles. Alors qu'il n'y a pas d'augmentation de la dispersion tout au long du cyclage, on observe cependant que la tension de seuil diminue d'environ 3 V à environ 2.7 V au cours de 10^6 premiers cycles puis se stabilise. I_{leak} est caractérisé par une augmentation progressive inférieure à un facteur 3 tout au long du cyclage.

En se focalisant uniquement sur le matériau C dans le paragraphe précédent, on remarque que lorsque l'épaisseur de la couche OTS augmente, l'endurance du dispositif

4. A cause du temps de mesure long, seul 6 dispositifs sont testés. Les barres de dispersion correspondent aux valeurs minimales et maximales mesurées.

augmente également. Cette tendance s'observe également sur les autres matériaux. La **Figure IV.27** montre l'évolution de l'endurance maximale mesurée sur les différents matériaux et épaisseurs. Le critère afin de définir cette endurance maximale correspond au nombre de cycles à partir duquel la dispersion [5] atteint 10 fois la valeur de la médiane. Afin de pouvoir mesurer une population de 24 dispositifs dans des temps raisonnables, le test est effectué jusqu'à 10^8 cycles. On remarque que l'augmentation de la concentration en As_2Te_3 et de l'épaisseur permet d'augmenter l'endurance maximale. Pour une épaisseur de 50 nm, une endurance supérieure à 10^{10} peut être envisagée (**Figure IV.26**).

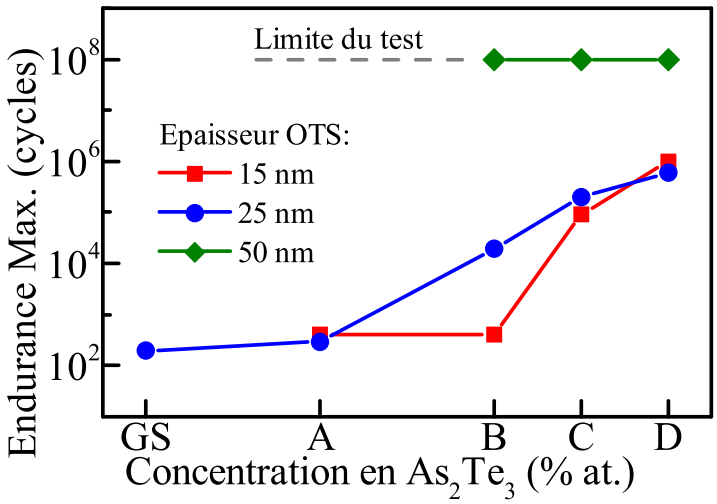


Figure IV.27: Récapitulatif des mesures d'endurance sur les différentes compositions et épaisseurs. L'endurance maximum est déterminée lorsque la dispersion atteint une valeur correspondant à 10 fois la valeur médiane. Le test est arrêté à 10^8 cycles, mais plus de 10^{10} cycles peuvent être atteints pour les couches de 50 nm (voir **Figure IV.26**).

IV.2.3.3 Tests de drift

Avant la mesure de drift, les dispositifs sont cyclés préalablement avec 20 pulses. La **Figure IV.28a** montre l'évolution de la tension de seuil au cours du temps pour différents matériaux avec une épaisseur de 25 nm. La composition $Ge_{30}Se_{70}$ ne présente pas de drift apparent, et dès l'ajout de As_2Te_3, un drift de la tension de seuil est observé. La **Figure IV.28b** montre l'évolution de la tension de seuil au cours du temps pour différentes épaisseurs du matériau C. On observe que le drift diminue lorsque l'épaisseur augmente. Le drift peut être modélisé par l'**Equation (IV.1)**. L'évolution du coefficient de drift ν en fonction du matériau et de l'épaisseur est illustrée à la **Figure IV.29**. On y remarque deux tendances générales : le drift augmente lorsque la concentration en As_2Te_3 augmente et il diminue lorsque l'épaisseur augmente.

Le phénomène de drift est expliqué par la disparition progressive des défauts structuraux existants dans le matériau, comme des liaisons homopolaires énergétiquement non

5. Pour rappel, la dispersion représentée dans les graphes représente la médiane comme point central et la valeur à plus ou moins 34% autour de cette médiane comme barre de dispersion.

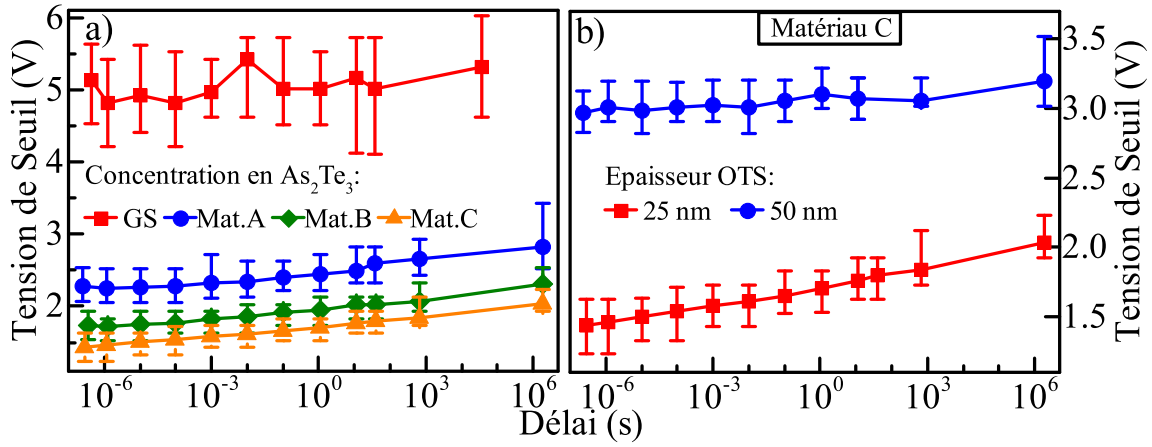


Figure IV.28: Mesure du drift de la tension de seuil V_{th} sur des dispositifs intégrant a) 25 nm de différents alliages et b) différentes épaisseurs du matériau C.

favorables ou une sur- ou sous- coordination (voir **Section I.4.3**). La structure locale du matériau amorphe tend à atteindre celle du cristal. Dans la composition $Ge_{30}Se_{70}$, le matériau est caractérisé majoritairement par une structure tétraédique $GeSe_4$, équivalente à celle que l'on retrouve dans sa phase cristalline. La présence de liaisons homopolaires Se-Se est minoritaire. Ainsi, le drift observé dans $Ge_{30}Se_{70}$ est faible. L'utilisation de As_2Te_3 introduit également de nombreux défauts stucturaux et liaisons homopolaires comme Te-Te et As-As, inhérents à cette composition et peuplant d'états électroniques localisés le gap du matériau. De plus, l'ordre local de As_2Te_3 entre sa phase amorphe et sa phase cristalline est différent, comme en attestent les modifications observées dans son spectre Raman (**Section IV.1.2.2**). Ainsi, un drift plus important est observé lorsque la concentration en As_2Te_3 augmente. Comme observé précédemment dans le système As_2Te_3-Al-N (**Section IV.1.3.3**), le coefficient de drift diminue lorsque l'épaisseur augmente.

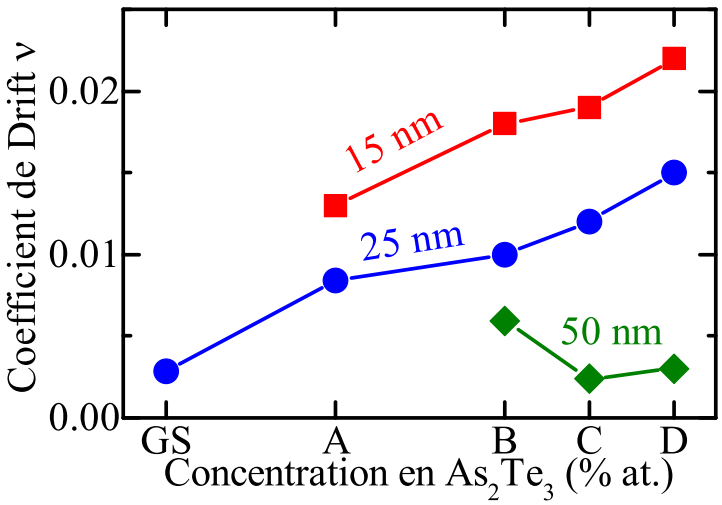


Figure IV.29: Evolution du coefficient de drift ν (**Equation (IV.1)**) en fonction de la composition et de l'épaisseur du matériau.

IV.2.3.4 Impact du dopage N sur les propriétés électriques

La **Figure IV.30** compare la tension d'initialisation V_{fire} et la tension de seuil V_{th} de différents alliages avec et sans dopage N. Il n'y a pas une tendance claire de l'impact du dopage sur ces tensions. On observe uniquement une augmentation de V_{fire} et V_{th} avec le dopage N d'environ 0.5 V dans la composition la plus riche en As_2Te_3 (Matériau E). La **Figure IV.31** représente l'évolution du courant de fuite I_{leak}, du courant de seuil I_{th} et du courant de maintien I_h avant et après initialisation pour différentes compositions avec et sans dopage N. Comme décrit précédemment, l'effet du dopage N sur ces paramètres semble négligeable, seule une diminution de la dispersion des mesures sur le courant de fuite est observée.

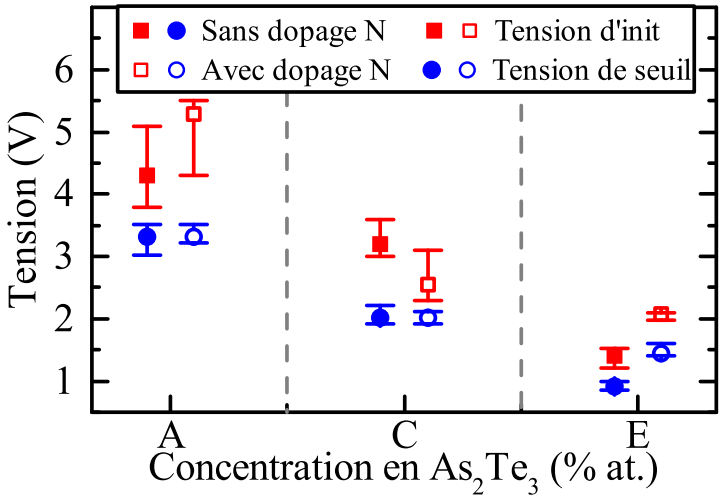


Figure IV.30: Impact du dopage N sur la tension d'initialisation V_{fire} et la tension de seuil V_{th} pour différentes compositions étudiées dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3.

Dans la **Section IV.2.2.3** nous avons vu que la structure et la résistivité du matériau sont relativement peu impactées par le dopage N. En ne formant que des liaisons Ge-N, le dopage N ne permet pas de supprimer les liaisons homopolaires inhérentes à l'utilisation de As_2Te_3, ni de favoriser un motif structural aux dépends d'un autre. Ainsi, on peut penser que la densité d'état électronique est également relativement peu impactée par le dopage N. Ainsi, contrairement au système $Ge_{30}Se_{70}$-Sb-N (voir **Section III.3.2**), le dopage N ne permet pas de modifier les propriétés électriques du matériau.

IV.2.4 Récapitulatif de l'étude du système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3(-N)

L'analyse du système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3(-N) a permis de démontrer les avantages du mélange de deux composés binaires réagissant peu entre eux. En préservant l'ordre local des composés initiaux, les propriétés électroniques du matériau évoluent graduellement et proportionnellement à leur concentration. Il en résulte que les paramètres électriques peuvent être modélisés par des relations simples, reposant sur l'influence du gap optique sur la tension de commutation et le courant de fuite du matériau. Ainsi, la tension de

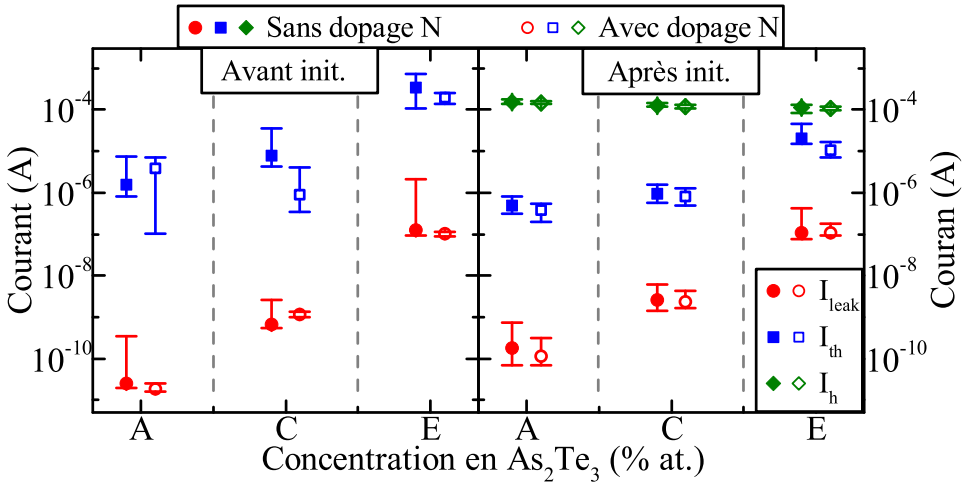


Figure IV.31: Impact du dopage N sur le courant de fuite I_{leak}, le courant de seuil I_{th} et sur le courant de maintien I_h avant et après initialisation pour différentes compositions étudiées dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3.

seuil est directement proportionnelle au gap optique, tandis que le courant de fuite est exponentiellement proportionnel au gap optique du fait d'une conduction électique de type Poole-Frenkel. L'augmentation de la concentration en As_2Te_3 permet d'augmenter l'endurance des dispositifs électriques mais induit également une augmentation du drift. L'augmentation de l'épaisseur de la couche OTS est bénéfique à la fois pour l'endurance mais également pour la réduction du drift.

Il a été démontré que la formation de liaisons Se-Te entre les tétraèdres $GeSe_4$ et les pyramides As_2Te_3 est à l'origine d'une importante amélioration de la stabilité thermique de la phase amorphe du matériau. Ces liaisons limitent la ségrégation et la cristallisation d'une phase As-Te. Cependant, l'utilisation d'un composé As-Te induit une fusion partielle du matériau, correspondant à une phase As-Te, lorsque la température atteint environ 340 °C. Ce point limite la possibilité d'intégrer ce matériau sur une ligne de fabrication industrielle. Contrairement au système $Ge_{30}Se_{70}$-Sb-N, le dopage N ne semble pas apporter un bénéfice au matériau. Il semble même dégrader la stabilité de la phase amorphe en cassant les chaînes Ge-Se-Te-As.

IV.3 Effet mémoire dans $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3 : Non Volatile Threshold Switching (NVTS)

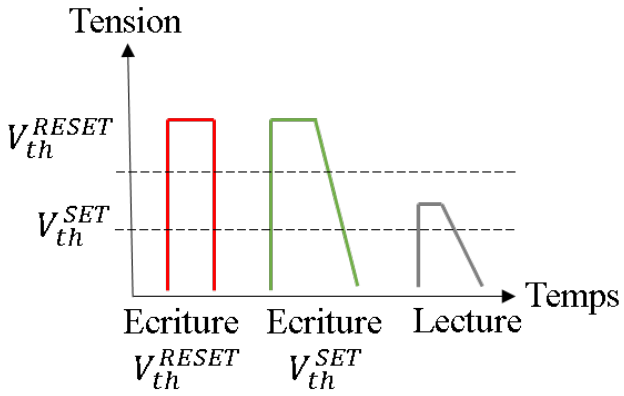


Figure IV.32: Schéma des pulses de programmation et de lecture utilisés. Un pulse abrupt permet d'enregistrer une tension de seuil élevée (V_{th}^{RESET}), tandis qu'un pulse avec un temps de descente long permet d'abaisser la tension de seuil (V_{th}^{SET}). La lecture consiste à appliquer une tension entre les deux tensions de seuil et à observer si le dispositif commute ou non.

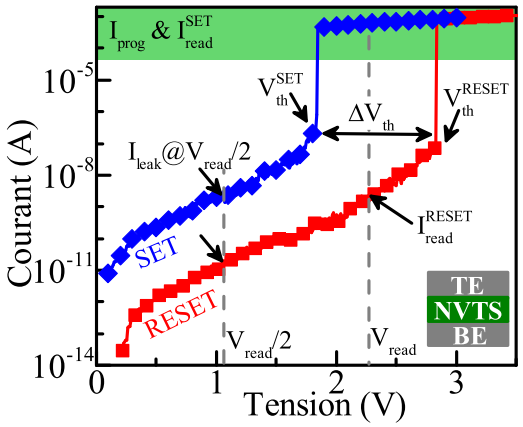


Figure IV.33: Caractéristiques I-V des deux états programmés. La différence de la tension de seuil V_{th} entre les deux états permet d'obtenir une fenêtre mémoire ΔV_{th} tout en assurant de faibles courants de fuite I_{leak}.

Dans la **Section I.3.6**, un mode de fonctionnement particulier d'un sélecteur OTS a été abordé. Il repose sur la modification de sa tension de seuil suivant la forme du pulse électrique appliqué. En gardant son état OFF résistif, ce "défaut" permet la réalisation d'une mémoire dont l'information est stockée dans sa tension de seuil et ne nécessitant pas de dispositif sélecteur. Nous appelons cet effet "Non Volatile Threshold Switching" (NVTS). La **Figure IV.32** schématise la forme des pulses électriques utilisés. Un pulse avec un temps de descente très court permet d'obtenir une tension de seuil élevée (V_{th}^{RESET}), tandis qu'un pulse avec un temps de descente long permet d'obtenir une tension de seuil faible (V_{th}^{SET}). La programmation requiert la commutation du dispositif, la tension de programmation doit donc être au moins égale à la tension de seuil du dispositif. La lecture consiste à appliquer une tension intermédiaire entre les deux états programmés. Si le dispositif commute, un courant important sera mesuré signifiant que le dispositif était dans l'état SET. La lecture peut donc être destructive lors de la lecture d'un état SET, nécessitant une reprogrammation du dispositif. Une solution est d'appliquer une rampe de tension à la suite du pulse de lecture, semblable à celle utilisée pour la programmation d'un état SET. La **Figure IV.33** montre la caractéristique I-V des deux états programmés. Sous seuil, le courant de fuite I_{leak} reste faible quel que soit l'état. La fenêtre mémoire (ΔV_{th}) peut être de l'ordre du Volt, et le contraste du courant de lecture I_{read} entre la lecture d'un état SET et d'un état RESET est de plusieurs ordres de grandeur. Le dispositif OTS ne permettant pas une limitation du courant intrinsèque, la valeur du courant de programmation et de lecture maximum doit être limitée par un dispositif externe.

L'influence de la forme du pulse électrique sur la tension de seuil des dispositifs OTS est présente dans presque la totalité des matériaux étudiés au cours de cette thèse. Cependant, son amplitude est souvent bien trop faible, de quelques 0.1 V, pour obtenir une mémoire fiable, alors que dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3, une amplitude de l'ordre du Volt est atteinte. La suite de ce chapite propose une étude de fiabilité de ce mode de fonctionnement, inexistant dans la littérature scientifique.

IV.3.1 Influence de la composition et de l'épaisseur

La **Figure IV.34a** montre l'évoution de la tension de seuil en fonction de la rampe de descente du pulse de programmation et de la concentration en As_2Te_3. On remarque que plus la concentration en As_2Te_3 est faible et plus la tension de seuil est influencée par la forme du pulse de programmation. Cependant, pour la composition $Ge_{30}Se_{70}$, la tension de seuil ne dépend pas de la forme du pulse (les résultats ne sont pas affichés sur la figure par soucis de clarté). La **Figure IV.34b** montre l'évolution du courant de fuite en fonction de la rampe de descente du pulse de programmation et de la concentration en As_2Te_3. Le courant de fuite est mesuré à une tension fixe correspondant à $V_{th}^{max}/2$, c'est à dire la tension de seuil maximale correspondant à la rampe de tension la plus rapide. On remarque que la diminution de la tension de seuil est également accompagnée par une augmentation du courant de fuite. De plus, le courant de fuite augmente lorsque la concentration en As_2Te_3 augmente, comme observé dans la partie précédente. Enfin, la **Figure IV.34c** montre l'évolution du courant de fuite correspondant à l'état SET en fonction de la fenêtre mémoire programmée pour différentes compositions étudiées. La fenêtre mémoire est définie par $\Delta V_{th} = V_{th}^{RESET} - V_{th}^{SET}$, avec $V_{th}^{RESET} = V_{th}^{max}$. Le courant de fuite est mesuré à $V_{th}^{max}/2$. On observe que pour une même fenêtre mémoire, diminuer la concentration en As_2Te_3 permet de diminuer le courant de fuite.

La **Figure IV.35** compare le courant de fuite en fonction de la tension de seuil pour

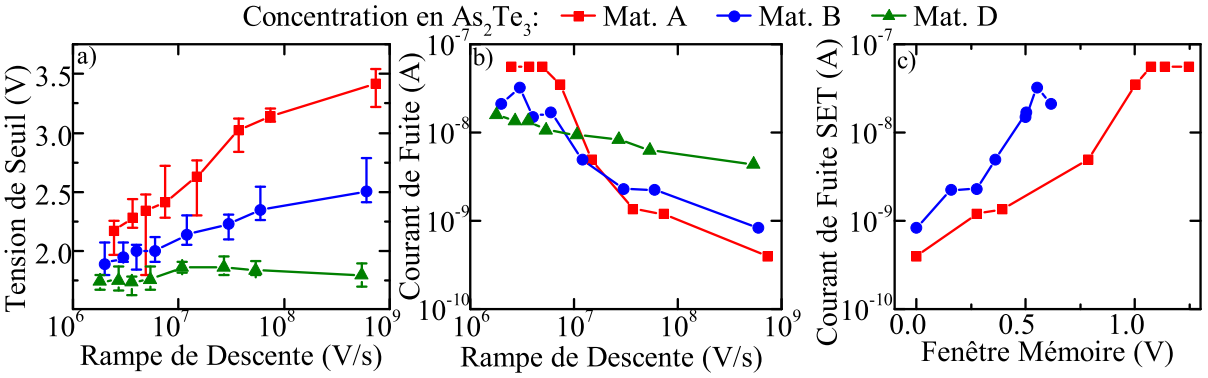


Figure IV.34: a) Evolution de la tension de seuil en fonction de la vitesse de décroissance du pulse pour les différents matériaux étudiés. b) Evolution du courant de fuite en fonction de la vitesse de décroissance du pulse pour les différents matériaux étudiés. Le courant de fuite est mesuré à V_{th}^{max} correspondant à la tension de seuil pour la vitesse de rampe la plus rapide. c) Evolution du courant de fuite de l'état SET en fonction de la fenêtre mémoire. La fenêtre mémoire est calculée avec $V_{th}^{RESET} = V_{th}^{max}$

différentes compositions du système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3 ainsi que les différentes rampes de descente appliquées au matériau A [6]. On observe que pour l'effet mémoire, lorsque la rampe de descente du pulse de programmation diminue, les valeurs de V_{th} et I_{leak} suivent la même évolution que lorsque la concentration en As_2Te_3 augmente. Ainsi, on peut penser que l'effet mémoire réside dans la ségrégration entre $Ge_{30}Se_{70}$ et As_2Te_3. Réduire la rampe de descente induit une augmentation de la concentration en As_2Te_3 de la zone active, et donc une diminution de la tension de seuil. On comprend également que lorsque le matériau est initialement riche en As_2Te_3 l'effet de cette sépration de phase est moins prononcée. Ainsi, plus la concentration en As_2Te_3 est importante, et moins l'effet mémoire est présent. Cependant, des études supplémentaires sont requises pour comprendre l'origine des forces de diffusion responsables de cette segrégation.

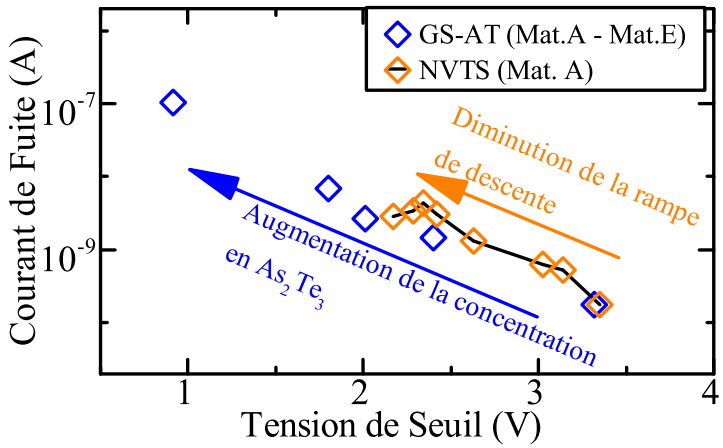


Figure IV.35: Comparaison du courant de fuite en fonction de la tension de seuil pour les différentes compositions du système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3 et pour les différentes rampes de descente appliquées au matériau A.

La **Figure IV.36a** montre l'évolution de la tension de seuil en fonction de la rampe de descente du pulse de programmation et de l'épaisseur du matériau B. La différence de tension de seuil observable entre deux valeurs de rampe de descente augmente lorsque l'épaisseur augmente. Un tel effet semble indiquer que c'est une modification du matériau dans son volume qui est à l'origine du phénomène, et non une modification des interfaces avec les électrodes. La **Figure IV.36b** montre l'évolution du courant de fuite mesuré à $V_{th}^{max}/2$ pour différentes épaisseurs du matériau B en fonction de la rampe de descente du pulse de programmation. Conformément aux observations précédentes, le courant de fuite augmente lorsque l'épaisseur diminue. Pour un même matériau, l'augmentation de son épaisseur permet ainsi d'obtenir une fenêtre mémoire plus importante et un courant de fuite plus faible.

IV.3.2 Etude de la rétention et de l'endurance

La rétention de l'information est limitée au drift de la tension de seuil de l'état SET. Lors de son augmentation progressive au cours du temps, lorsqu'elle atteint la valeur de la

6. Le courant de fuite est mesuré ici à $V_{th}/2$, et non à $V_{th}^{max}/2$ comme sur les graphes précédents.

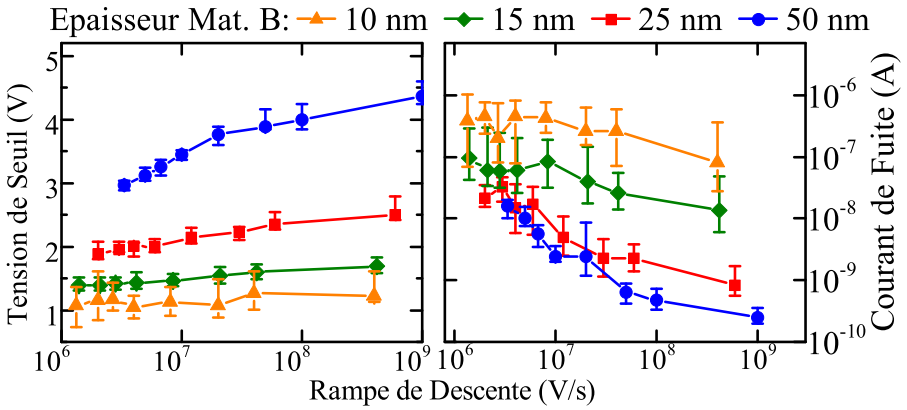


Figure IV.36: a) Evolution de la tension de seuil en fonction de la vitesse de décroissance du pulse et de l'épaisseur du matériau B. b) Evolution du courant de fuite en fonction de la vitesse de décroissance du pulse et de l'épaisseur du matériau B. Le courant de fuite est mesuré à V_{th}^{max} correspondant à la tension de seuil pour la vitesse de rampe la plus rapide.

tension de seuil de l'état RESET juste après la programmation (correspondant à la durée la plus faible), alors l'état programmé est perdu. La **Figure IV.37** montre l'évolution de la tension de seuil au cours du temps pour deux configurations : l'une consistant en une couche de 25 nm du matériau A (**Figure IV.37a**) et l'autre consistant en une couche de 50 nm du matériau B (**Figure IV.37b**). Ces mesures ont été réalisées à température ambiante et à 85 °C. La durée correspondant à un mois et 10 ans est indiquée pour information. Plusieurs remarques générales peuvent être formulées :

- la tension de seuil diminue lorsque la température augmente,
- le drift augmente lorsque la température augmente,
- le temps de rétention diminue lorsque la température augmente.

La durée de rétention de l'information dépendant de différentes spécifications comme la température maximale de fonctionnement, de la fenêtre mémoire minimale acceptable et de la dispersion inter-dispositifs, aucune valeur ne sera donnée ici. Ni l'intégration, ni le matériau, ni la programmation n'étant optimisés pour la conception de mémoires à partir d'un sélecteur OTS, cette étude se veut qualitative et non quantitative.

La **Figure IV.38** montre un test d'endurance réalisé sur un dispositif unique d'une couche de 50 nm du matériau B. Alors que la tension de seuil correspondant à l'état SET est stable tout au long du cyclage, on remarque que celle correspondant à l'état RESET décroît progressivement. Après 10^8 cycles, une différence de 0.7 V est encore observée entre les deux tensions de seuil. L'endurance semble limitée ici par la diminution de la tension de seuil de l'état RESET.

IV.3.3 Optimisation du pulse de programmation de l'état SET

La programmation de l'état SET requiert une rampe de descente assez longue et donc un temps de pulse total relativement long. Cette durée peut être supérieure à la µs, en fonction de la fenêtre mémoire désirée. Une optimisation de l'amplitude et de la forme

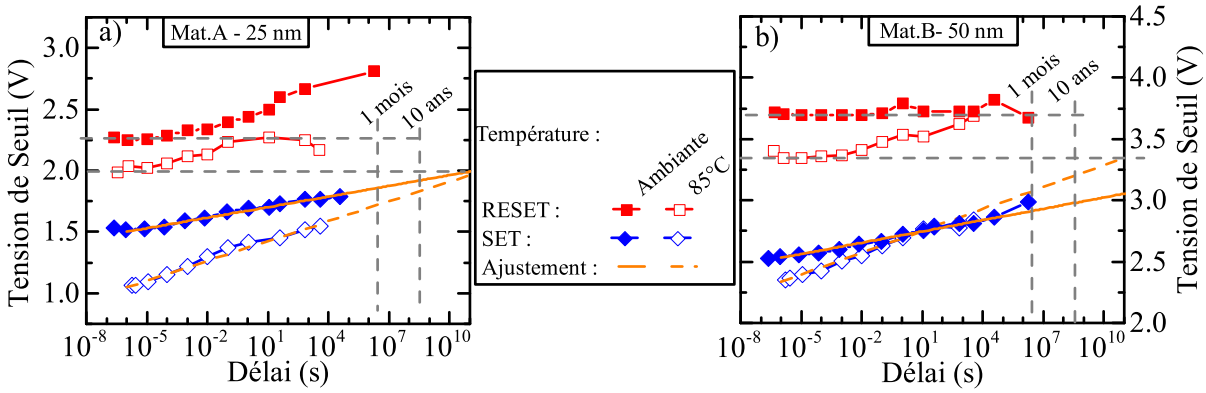


Figure IV.37: Evolution de la tension de seuil de l'état SET et RESET en fonction du temps (drift) et de la température de mesure pour a) 25 nm du matériau A et b) 50 nm du matériau B. L'état RESET est programmé avec une rampe de tension d'environ 10^9 V/s, et l'état SET avec une rampe d'environ 3×10^6 V/s. Chaque point représente la moyenne de la tension de seuil calculée sur 24 dispositfs, les barres de dispersion ne sont pas représentées dans un soucis de clarté.

du pulse de programmation permet de diminuer cette durée. La **Figure IV.39** montre l'évolution de la tension de seuil en fonction de la rampe de descente et de l'amplitude du pulse de programmation dans des dispositifs intégrant 50 nm du matériau B. On remarque que pour les valeurs les plus faibles de la rampe de descente, soit pour l'écriture d'un état SET, l'amplitude influence relativement peu la tension de seuil. De même, pour la valeur la plus élevée de la rampe de descente, soit pour l'écriture d'un état RESET, augmenter l'amplitude en courant du pulse d'un facteur 2 ne permet d'augmenter la tension de seuil que d'environ 0.2 V soit un gain d'environ 5%. La tension de seuil semble donc influencée principalement par la rampe de descente du pulse de programmation. Diminuer l'amplitude du pulse permet *in fine* de diminuer la durée totale du pulse de programmation.

La forme du pulse peut également être optimisée. La **Figure IV.40** montre différents exemples de formes de pulse permettant de diminuer la durée de la rampe de descente. Le pulse A correspond au pulse le plus long, c'est à dire celui pour lequel la rampe de descente est maintenue de sa tension maximale jusqu'à atteindre 0 V. Ces dispositifs fonctionnant toujours comme un dispositif OTS, on sait que lorsque le courant devient inférieur au courant de maintien I_h, alors il passe dans son état OFF, bloquant, entrainant une baisse très importante du courant le traversant. Ainsi, le pulse B propose d'arrêter la rampe de descente lorsque le courant atteint le courant de maintien. Enfin, en supposant que seule la partie finale de la rampe de descente est utile à la programmation, les pulses C1, C2 et C3 proposent de diminuer la tension progressivement et rapidement après la commutation du dispositif. Ainsi, la rampe de descente n'est pas appliquée depuis la tension de programmation, mais à partir d'une tension plus faible permettant ainsi de diminuer la durée de la rampe de descente. Ces pulses sont appliqués à des dispositifs intégrant 50 nm du matériau B (**Figure IV.41**). On remarque que la tension de seuil est relativement peu impactée par la forme du pulse jusqu'à l'utilisation du pulse C2.

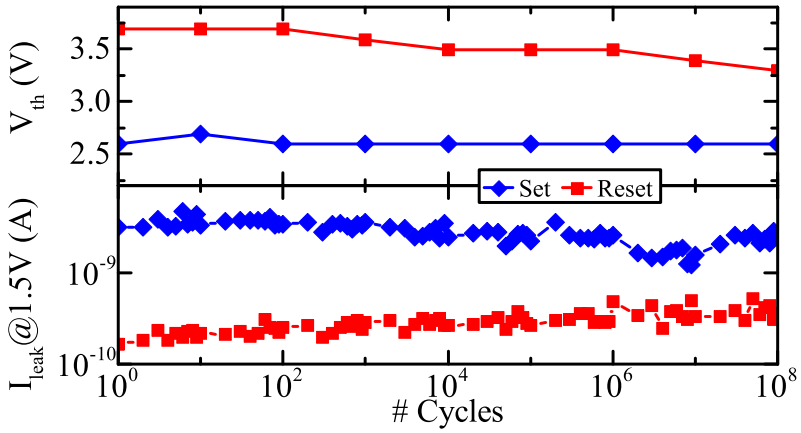


Figure IV.38: Test d'endurance réalisé sur une couche de 50 nm du matériau B. L'état RESET est programmé avec une rampe de tension d'environ 10^9 V/s, et l'état SET avec une rampe d'environ 3×10^6 V/s

Ainsi, une diminution d'un facteur $\simeq 3$ de la durée de la rampe de descente du pulse de programmation peut être achevée sans dégradation de la tension de seuil. L'utilisation du pulse C3, permettant une diminution de cette durée d'un facteur $\simeq 6$, n'induit une augmentation de la tension programmée que d'environ 0.2 V. La programmation de l'état SET étant l'étape de programmation la plus chronophage, l'optimisation du pulse de programmation permet de réduire cette durée sans modifier l'état programmé. De même, cette stratégie de programmation peut être appliquée au pulse de lecture, permettant une réécriture de l'état SET lors de sa lecture.

IV.3.4 Récapitulatif sur l'étude de l'effet mémoire dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3

L'étude a montré la possibilité de réaliser une mémoire basée sur un dispositif sélecteur OTS. Les compositions pauvres en As_2Te_3 du système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3 montrent une forte influence de la forme du pulse de programmation sur leur tension de seuil. Il est possible d'obtenir une fenêtre mémoire de l'ordre de 1 V tout en assurant un courant de fuite inférieur à 10^{-8}A. Plusieurs remarques peuvent être formulées :

- l'origine de l'effet mémoire semble provenir d'une ségrégation à l'intérieur du matériau. La diminution de la rampe de croissance induit une augmentation de la concentration en As_2Te_3 de la zone active. Il en résulte donc une diminution de la tension de seuil et une augmentation du courant de fuite.
- de faibles concentrations en As_2Te_3 ($\leq 50\%$) sont bénéfiques pour obtenir une influence de la rampe de descente du pulse de programmation sur la tension de seuil du dispositif,
- la fenêtre mémoire augmente lorsque l'épaisseur de matériau augmente. Cela semble indiquer que le mécanisme par lequel la tension de seuil est modifiée a un effet majoritaire sur le volume du matériau et non sur ses interfaces avec les électrodes,
- la rétention de l'information est limitée par l'augmentation progressive au cours du temps de la tension de seuil de l'état SET,

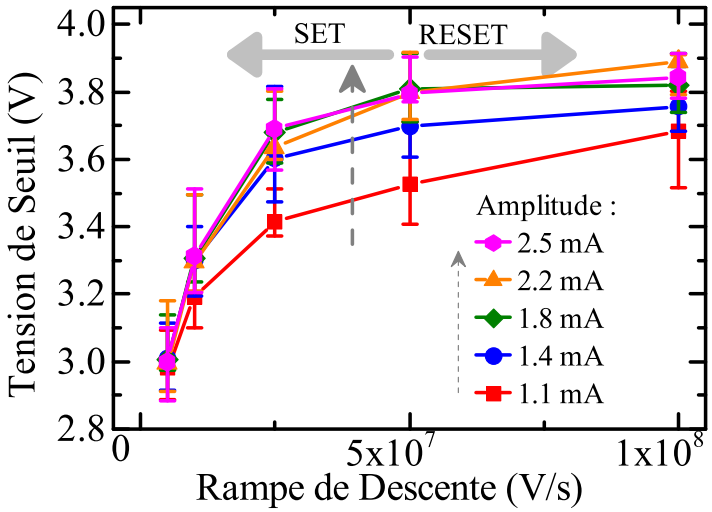


Figure IV.39: Evolution de la tension de seuil en fonction de la rampe de descente et de l'amplitude du pulse de programmation, mesurée dans des dispositifs intégrant 50 nm du matériau C.

- l'endurance semble limitée par la diminution progressive de la tension de seuil de l'état RESET au cours du cyclage,
- la durée du pulse de programmation de l'état SET est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de l'état RESET. Cependant, une optimisation de la forme du pulse de programmation permet de diminuer le temps de la rampe de descente d'un facteur 3 à 6 sans modifier la tension programmée,
- l'amplitude du pulse de programmation semble n'avoir que peu d'influence sur la tension de seuil,
- la lecture d'un état SET requiert la commutation du dispositif, nécessitant une reprogrammation. Une reprogrammation intelligente peut être envisagée en appliquant une rampe de programmation au pulse de lecture si un état SET est détecté. Ainsi, l'application d'un deuxième pulse de programmation peut être évité.

Rampe de Descente	Temps de Descente				
Pulse	A	B	C1	C2	C3
3.3x10^6 V/s	1500 ns	1100 ns	850 ns	550 ns	250 ns
5x10^6 V/s	1000 ns	760 ns	560 ns	360 ns	160 ns

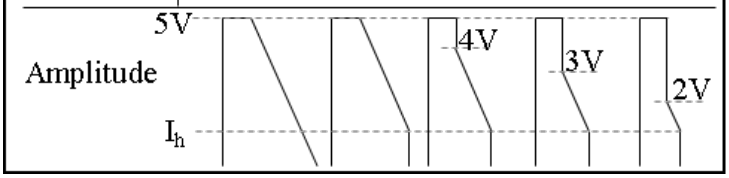


Figure IV.40: Schéma des différentes formes de pulse utilisées pour l'optimisation du temps de programmation d'un état SET (voir texte). Les temps indiquent la durée de la rampe de descente en fonction de la forme du pulse et de sa rampe de descente appliqués à des dispositifs intégrant 50 nm du matériau B (**Figure IV.41**).

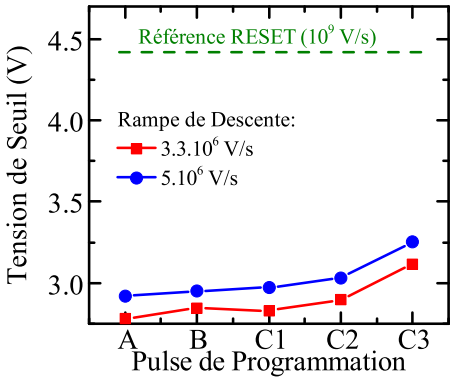


Figure IV.41: Evolution de la tension de seuil en fonction des différents pulses décrits à la **Figure IV.40** dans des dispositifs intégrant 50 nm du matériau B.

IV.4 Conclusions sur l'étude des systèmes As_2Te_3-Al-N et As_2Te_3-$Ge_{30}Se_{70}$(-N)

Dans ce chapitre, nous avons étudié le développement de dispositifs OTS en utilisant As_2Te_3. Dans une première partie, nous avons vu comment augmenter sa température de cristallisation en utilisant un dopage Al+N. Dans une seconde partie, nous avons vu l'intérêt d'utiliser la combinaison de deux composés binaires (As_2Te_3-$Ge_{30}Se_{70}$) qui réagissent peu entre eux. Cela permet d'obtenir une valeur de gap optique qui varie linéairement avec la concentration, permettant la modélisation des tensions de commutation et du courant de fuite par des relations simples, permettant de prédire le comportement du dispositif sur de larges gammes de concentrations et d'épaisseurs, facilitant le développement de dispositifs sélecteurs. Enfin, une particularité de ce système a permis de démontrer la faisabilité d'une mémoire stockant l'information dans sa tension de seuil et ne nécessitant pas de dispositif sélecteur. Une telle mémoire est presque inexistante dans la littérature scientifique.

D'une manière générale, l'utilisation d'une grande concentration en As_2Te_3 ne semble pas opportune du fait de sa température de fusion inférieure à 400 °C. Elle peut induire une fusion partielle du matériau et détériorer la fiabilité du dispositif électrique. Nous avons également vu que la température de cristallisation de As_2Te_3 peut être repoussée dès l'ajout de $Ge_{30}Se_{70}$. La formation de liaisons Se-Te dans des chaînes Ge-Se-Te-As semble permettre d'éviter une ségrégation et une cristallisation d'une phase As_2Te_3. Au contraire du système $Ge_{30}Se_{70}$-Sb-N précédemment étudié, le dopage N ne semble pas opportun ici. Du fait de son faible impact sur la structure du matériau, il ne permet pas de modifier les paramètres électriques dans les concentrations étudiées ici. De plus, en cassant les chaînes Ge-Se-As-Te par la formation de liaisons Ge-N au détriment des

liaisons Ge-Se, il participe à une dégradation de la température de cristallisation des alliages étudiés. L'endurance et le drift du matériau semblent tous deux influencés par son épaisseur. Dans les différentes compositions, nous avons observé une tendance générale : la diminution du drift et l'augmentation de l'endurance lorsque l'épaisseur augmente. Des effets d'interfaces ou de géométrie de l'intégration semblent donc à prendre en considération.

Chapitre V

Synthèse, conclusions et perspectives

Mettre les choses dans des cases, c'est un jeu d'enfant.
C'est plus facile de séparer les genres que de les réunir.
Le narrateur dans *Release Party* de Carpenter Brut

Au cours de cette thèse, les propriétés physico-chimiques et électriques d'un certain nombre de matériaux ont pu être étudiées. L'étude systématique de certains paramètres permet de réaliser des comparatifs entre les différents matériaux, montrer des corrélations entre les propriétés "matériaux" et les propriétés "électriques", et proposer des règles de conception du matériau pour atteindre les spécifications recherchées. Ce chapitre représente ainsi une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus et apporte des perspectives scientifiques à ce travail de thèse

V.1 Corrélation entre gap optique, tension de seuil et courant de fuite

La **Figure V.1a** montre l'évolution de la tension d'initialisation en fonction du gap optique pour différents matériaux étudiés au cours de cette thèse. On remarque clairement une relation de proportionalité entre ces deux paramètres. De même, on remarque que cette proportionalité semble toujours respectée lors de mesures *in situ* en température sur GSSN. La **Figure V.1b** montre l'évolution du courant de fuite avant initialisation en fonction du gap optique pour différents matériaux étudiés au cours de cette thèse. On remarque une relation exponentielle entre ces deux paramètres. Une telle relation peut s'expliquer par la conduction de type Poole Frenkel, dans laquelle l'énergie d'activation de la conduction électrique a une valeur correspondant approximativement à 1/2 de la valeur du gap. Lors des mesures *in situ* en température sur GSSN, on observe que l'augmentation du courant de fuite avec la diminution du gap ne suit pas la même pente, mais augmente de façon plus rapide du fait de la dépendance thermique de ce type de conduction. Seuls les paramètres électriques avant initialisation sont considérés ici pour la comparaison avec le

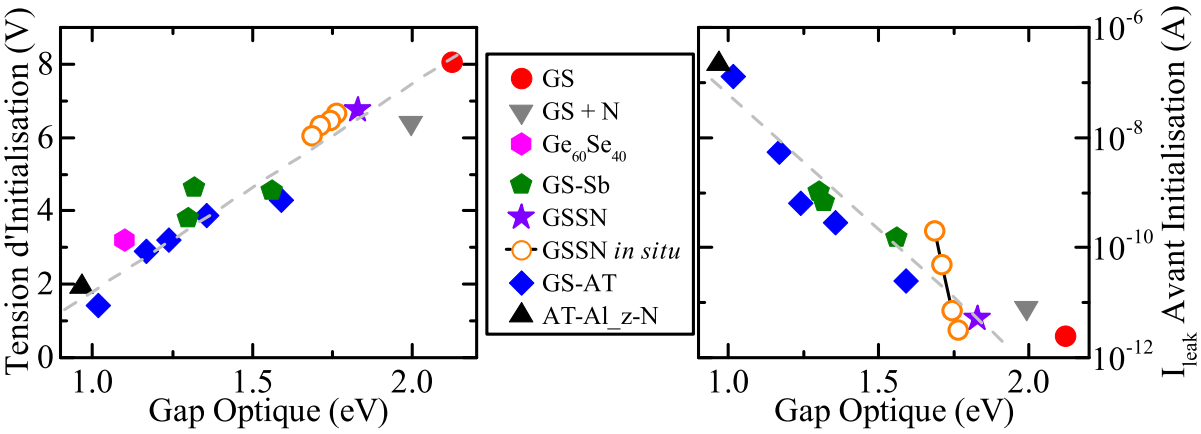


Figure V.1: a) Corrélation entre la tension d'initialisation et le gap optique et b) corrélation entre le courant de fuite avant initialisation et le gap optique de différents matériaux étudiés au cours de la thèse.
(GS : $Ge_{30}Se_{70}$, N : dopage N, GSSN : $Ge_{24}Se_{56}Sb_{20}$-N_2, GSSN *in situ* : mesures réalisées à différentes températures *in situ* sur GSSN, AT : As_2Te_3)

gap optique du matériau. En effet, lors de l'initialisation, une modification de la structure du matériau et de ses propriétés électroniques peut avoir lieu, rendant non pertinente la comparaison de la tension de seuil avec la valeur du gap optique mesuré sur des matériaux vierges.

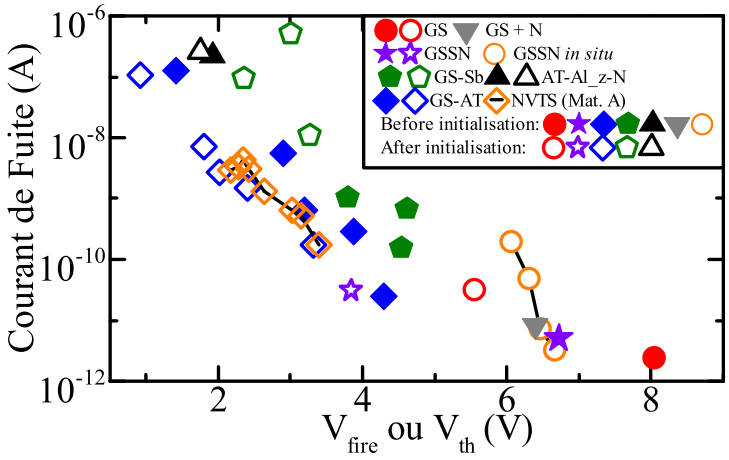


Figure V.2: Corrélation entre le courant de fuite et de la tension de seuil, avant et après initialisation, pour différents matériaux étudiés au cours de la thèse. Voir légende de la **Figure V.1** pour la définition des acronymes.

Tension d'initialisation et courant de fuite semblent intimement liés entre eux par la valeur du gap optique du matériau, comme le résume la **Figure V.2**. Sur cette même figure, il est également représenté la tension de seuil en fonction du courant de fuite après initialisation pour différentes compositions étudiées au cours de cette thèse. La tendance observée avant l'initialisation est également observée après initialisation. Ainsi, à la vue

des résultats obtenus au cours de cette thèse, une corrélation semble exister entre tension d'initialisation/de seuil et courant de fuite. Pour une structure et une intégration données, la diminution de la tension de seuil suite à une modification de la composition induit indéniablement une augmentation exponentielle du courant de fuite du dispositif sélecteur. Un compromis doit donc être réalisé entre la tension de seuil et le courant de seuil.

V.2 Comparaison des paramètres électriques des différents matériaux

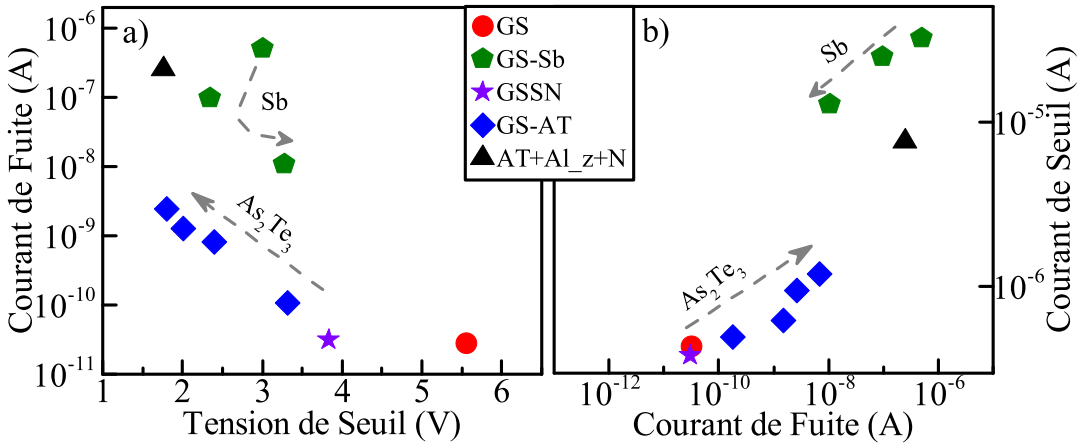


Figure V.3: Comparaison des différents paramètres électriques des matériaux étudiés. a) Le courant de fuite en fonction de la tension de seuil. b) Le courant de seuil en fonction du courant de fuite.

La comparaison des différents matériaux s'effectue autour de trois paramètres : la tension de seuil, le courant de fuite et le courant de seuil, tous mesurés après initialisation. La **Figure V.3a** représente le courant de fuite en fonction de la tension de seuil pour différentes compositions étudiées. On remarque que pour diminuer la tension de seuil, il est préférable d'incorporer As_2Te_3 à la place de Sb dans $Ge_{30}Se_{70}$ car il permet d'obtenir des courants de fuite plus faibles. La **Figure V.3b** montre le courant de seuil en fonction du courant de fuite pour différentes compositions étudiées au cours de cette thèse. Pour rappel, la valeur du courant de seuil doit être adaptée à la valeur de la résistance de l'état RESET de la mémoire co-intégrée (voir **Section I.3.7**). Le dopage de $Ge_{30}Se_{70}$ avec Sb permet d'obtenir des courants de seuil d'au moins un ordre de grandeur plus élevés que le dopage As_2Te_3. Ainsi, le dopage Sb semble mieux adapté pour la co-intégration avec des mémoires dont l'état RESET est peu résistif, tandis que le dopage As_2Te_3 et Sb&N semble mieux adapté à l'utilisation de mémoire avec un état RESET plus résistif. Dans tous les cas, la composition As_2Te_3-Al_z-N ne semble apporter aucun avantage à cause de son courant de fuite important. L'ensemble de ces remarques ne prend en compte que les paramètres électriques des dispositifs, la stabilité thermique des matériaux n'intervient pas dans cette comparaison.

V.3 Comparaison du drift en fonction du matériau

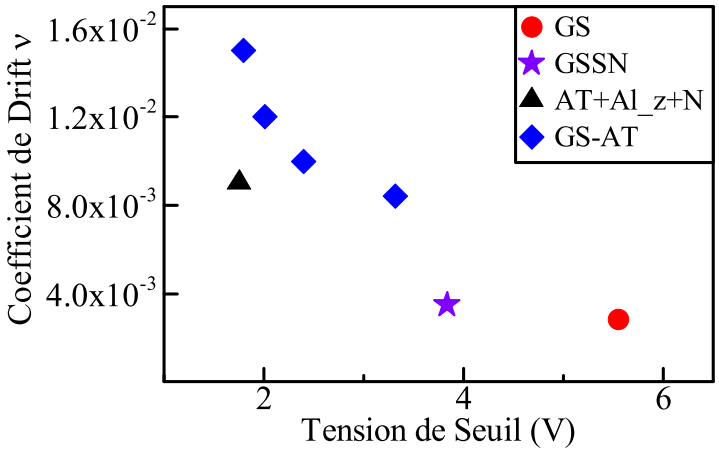


Figure V.4: Corrélation entre le drift et la tension de seuil pour différents matériaux étudiés au cours de la thèse.

La **Figure V.4** représente le coefficient de drift ν de différents matériaux en fonction de leur tension de seuil. On y remarque que le coefficient de drift augmente lorsque la tension de seuil diminue. L'utilisation du composé As_2Te_3 est à l'origine d'une augmentation du drift du matériau. Ce phénomène est attribué au désordre structurel important induit par ce composé, notamment avec la présence de nombreuses liaisons homopolaires As-As et Te-Te. De plus, la spectroscopie Raman, qui sonde la densité d'état de phonon, montre une différence importante entre la structure de sa phase amorphe et celle de sa phase cristalline. Or, le mécanisme de drift est expliqué également comme une évolution de la structure amorphe du matériau vers sa structure cristalline. Si l'ordre local des deux structures est différent, alors l'impact du drift sur les propriétés électroniques du matériau en est d'autant plus important.

Les précédentes observations mettent en garde le concepteur qui souhaite diminuer le gap optique du matériau pour obtenir une tension de seuil faible. D'une part, il fera augmenter les courants de fuite, mais il augmentera également le drift. De même, il risque de dégrader la stabilité thermique du matériau, le rendant incompatible avec les procédés de fabrication industriels. A la lumière de ces remarques, il semble souhaitable de développer des matériaux avec un gap optique raisonnable et, indirectement, une stabilité thermique compatible avec les procédés de fabrication. Puis, l'épaisseur du matériau doit être ajustée afin d'approcher les spécifications en terme de tension et de courant de fonctionnement. Ainsi, la composition doit permettre d'appocher certaines spécifications, puis le choix de l'épaisseur et de l'intégration permet d'ajuster

les paramètres électriques aux spécifications, tout en gardant à l'esprit la corrélation entre tension de seuil - courant de fuite - courant de seuil - drift qui semblent tous liés plus ou moins directement à un même paramètre : le gap optique du matériau. La température maximale de fonctionnement doit également être prise en compte comme un facteur majeur du fait de son impact exponentiel sur les courants de fuite et sur la fenêtre de lecture d'un dispositif intégrant un sélecteur et une mémoire. Le sélecteur OTS se doit donc d'être développé en adéquation avec sa mémoire et les spécifications du système complet : le sélecteur universel n'existe pas.

V.4 Réflexions sur la stabilité thermique des matériaux OTS

La cristallisation du matériau OTS est généralement considérée comme le principal facteur limitant sa stabilité thermique. Cependant, nous avons montré qu'un autre facteur limitant est à prendre en considération : la fusion, totale ou partielle, du matériau. Par exemple, l'utilisation d'un excès de Se peut former localement une phase très riche en Se et induire une fusion partielle du matériau proche de sa température de fusion de 221 °C. De même, l'étude des diagrammes de phases As-Se[282], As-Te[281], (Te-Se)-(Te-Ge)[283], GeSe-Te[283], Sb-Se[233], Ge-Se[233] montre bien souvent une température de fusion inférieure à 400 °C sur de larges gammes de compositions. Or, la réalisation de matériaux OTS repose bien souvent sur ces éléments (Ge, As, Se, Te). Leur trop faible température de fusion pouvant en découler est un frein à l'industrialisation de ces matériaux et requiert une étude à part entière. De plus, lorsque la température augmente, la viscosité du matériau amorphe devient suffisante pour induire une modification du volume du matériau, équivalente à la transition vitreuse des verres. Une telle modification peut être à l'origine de nouvelles contraintes mécaniques entre le chalcogénure et les autres matériaux en contact avec lui et peut entraîner une perte d'adhérence ou une rupture de ces matériaux.

V.5 Intérêt du dopage avec un élément léger (N/C)

Le dopage d'un matériau avec un élément léger tel que N ou C n'apporte pas *de facto* un bénéfice pour atteindre les propriétés recherchées. Afin qu'un tel dopage ait un impact sur les propriétés du matériau, il doit être capable de modifier sa structure d'une façon non négligeable. Notamment, en formant de nouvelles liaisons qui peuvent avoir une répercussion sur les autres liaisons, permettant de favoriser une liaison aux dépens d'une autre. L'ordre local du matériau s'en retrouve ainsi fortement modifié.

Tel est le cas dans le système $Ge_{24}Se_{56}Sb_{20}$-N_x pour lequel le dopage N, en formant des liaisons Ge-N au détriment des liaisons Ge-Se permet de libérer suffisamment d'atomes Se pour se lier aux atomes Sb, supprimant ainsi les liaisons homopolaires Sb-Sb. Une forte réduction du courant de fuite, et une meilleure stabilité thermique est ainsi observée. *A contrario*, le dopage C dans le même système ne s'incorpore pas dans la structure du matériau, ne permet pas de la modifier, et n'a donc aucun impact sur les

propriétés électriques des dispositifs.

Dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3, bien que le dopage N induise la formation de laisons Ge-N, il n'impacte pas les propriétés électriques des dispositifs. La présence de liaisons homopolaires As-As et Te-Te est inhérente à l'utilisation du composé As_2Te_3, et le dopage N ne permet pas de les faire disparaitre, ni de favoriser une structure par rapport à une autre. Ainsi, dans les concentrations étudiées au cours de cette thèse, le dopage N n'apporte pas de bénéfice dans ce système.

La spectroscopie infrarouge montre que dans les systèmes pauvres en Ge (Ge-Se et GSSN) le dopage N peut créer une phase azotée non homogène, dénotée par la contribution de plusieurs bandes d'absorption. Celles-ci ont toutes été indexées comme représentant des liaisons Ge-N dans différents environnements, notamment en fonction du nombre d'atomes N en proches voisins de l'atome de Ge. Cependant, elles pourraient également être dues à des liaisons entre N et d'autres éléments composant le matériau. En outre, on remarque que les compositions riches en Ge ne possèdent qu'une contribution Ge-N, relativement stable après un recuit. *A contrario*, les compositions pauvres en Ge présentent au moins deux contributions, dont celle à plus faible nombre d'ondes disparait au profit de celle à plus grand nombre d'ondes lors des recuits à 400 °C ou 475 °C. Cet événement dénote une réorganisation structurale du matériau sous l'effet du recuit, interprétée comme la formation d'une phase GeN_x homogène dans le matériau. Cette réorganisation n'est pas non plus sans conséquences sur les propriétés électriques des dispositifs, puisqu'on observe une diminution de la tension de seuil après recuit. L'origine d'une telle réorganisation ayant lieu à des températures de recuit correspondantes aux températures d'intégration doit être étudiée plus en détails, son impact sur la micro-structure du matériau n'étant pas encore clairement établi.

V.6 Conclusions

Cette thèse a été l'occasion d'étudier un large panel de matériaux, permettant une meilleure compréhension des matériaux chalcogénures amorphes pour la conception de dispositifs sélecteurs utilisant la commutation ovonique. La mesure systématique d'un certain nombre de paramètres comme la tension d'initialisation et de seuil (V_{fire} et V_{th}), le courant de fuite et de seuil (I_{leak} et I_{th}) avant et après l'initialisation, le paramètre de drift ν ou encore l'endurance des dispositifs, a permis de réaliser un comparatif pertinent mettant en avant les avantages et les inconvénients de chaque composition. En parallèle de l'étude des propriétés électriques des dispositifs, une analyse approfondie des propriétés des matériaux, comme la micro-structure, le gap optique, ou la stabilité de la phase amorphe en fonction de la température, a permis de mieux comprendre l'impact de chaque élément et de dicter des règles de conception de matériaux OTS. La **Figure V.5** réalise un comparatif qualitatif de ces résultats. Ces derniers sont détaillés dans les prochains paragraphes. Nous avons montré la corrélation directe entre le gap optique, la tension de commutation et le courant de fuite montre une première limite au développement de matériaux OTS : la modification de la composition ne permet pas de diminuer la tension de seuil sans augmenter le courant de fuite. De même, l'utilisation du dopage Sb dans $Ge_{30}Se_{70}$ ne semble utile que pour augmenter le courant de seuil, alors que le dopage As_2Te_3 permet d'atteindre un courant de fuite plus faible pour une même tension de seuil. Le co-dopage Sb et N permet, lorsque la composition est optimisée pour avoir le moins de liaisons homopolaires, d'atteindre un très faible courant de fuite, inférieur à 10^{-10} A. Enfin, la stabilité thermique des matériaux OTS ne réside pas uniquement dans la cristallisation de sa phase amorphe, mais également dans sa fusion. Les éléments utilisés peuvent induire une fusion, au moins partielle, du matériau à des températures inférieures à celles rencontrées lors de l'intégration des dispositifs. Ainsi, ce travail de thèse permet de proposer une méthodologie pour optimiser un matériau OTS. Lors de son développement, les spécifications demandées en terme de stabilité thermique, tensions et courants de fonctionnement, drift et endurance, doivent pouvoir être appochées en modifiant sa composition puis son épaisseur doit être ajustée pour les atteindre.

Dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-Ge(-N), l'ajout de Ge est bénéfique pour la diminution de la tension de seuil. Cependant, un ajout trop important en Ge induit une augmentation très importante du courant de fuite. Ainsi, une concentration optimale en Ge se situe entre 40% et 60%. De même, l'ajout de Ge est également à l'origine d'une cristallisation du matériau lorsque la température approche 400 °C. Le dopage N peut être utilisé pour repousser la température de cristallisation du matériau, mais il induira une augmentation de la tension de seuil et peut nécessiter un recuit afin de former une phase Ge-N stable.

Doper $Ge_{30}Se_{70}$ avec Sb permet également de diminuer la tension de seuil des dispositifs. Alors qu'avec 10% de Sb, aucune cristallisation du matériau n'est observée après un recuit à 475 °C, l'ajout d'une concentration supérieure en Sb induit la cristallisation d'une phase Sb_2Se_3 et Se. Alors que 20% de Sb permet une tension de seuil minimale, le matériau amorphe ne peut supporter un recuit de 400 °C sans cristalliser. Le dopage avec des éléments légers est une solution pour augmenter la température de cristallisation du matériau. Cependant, le dopage C est inefficace car il n'est pas incorporé dans la structure

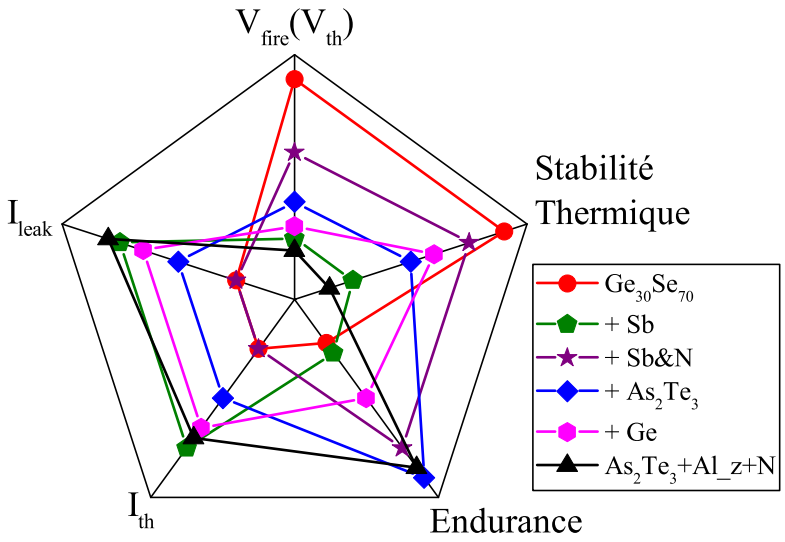


Figure V.5: Graphe en étoile comparant qualitativement les différents paramètres des compositions étudiées. La position des points est représentative de leur valeur, le centre correspond à une valeur faible alors que l'extrémité correspond à une valeur élevée.

du matériau, au contraire du dopage N qui permet non seulemenent un augmentation de la température de cristallisation, mais également une diminution de plusieurs ordres de grandeur du courant de fuite. Au même titre que pour le système $Ge_{30}Se_{70}$-Ge-N, un recuit peut être nécessaire pour former une phase Ge-N stable qui peut être bénéfique pour réduire la tension d'initialisation sans détériorer le courant de fuite. Une optimisation de la composition a montré que l'absence de liaisons homopolaires comme Sb-Sb ou Se-Se est bénéfique pour limiter la valeur et la dispersion du courant de fuite après l'initialisation.

La diminution de la tension de seuil peu également se faire en ajoutant As_2Te_3 à $Ge_{30}Se_{70}$. Les deux composés de cet alliage pseudo-binaire réagissent relativement peut entre eux. C'est à dire que l'ordre local $GeSe_4$ et $AsTe_3$ des composés initiaux n'est pas modifié. Il n'y a pas de réaction pour former majoritairement, par exemple, des liaisons As-Se ou Ge-Te. Ainsi, les propriétés électroniques, comme le gap optique, montrent une évolution progressive et proportionnelle en fonction de la composition. C'est un avantage non négligeable lors du développement de matériaux OTS car il permet de modéliser, et de prédire, l'évolution de paramètres électriques comme la tension de seuil ou le courant de fuite sur de larges gammes de compositions et d'épaisseurs en étudiant uniquement quelques compositions et épaisseurs. Cependant, l'utilisation de As_2Te_3 induit une fusion partielle du matériau aux alentours de 340 °C, ce qui est faible au regard de la température d'intégration habituellement rencontrée, de l'ordre de 400 °C.

L'alliage pseudo-binaire $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3 présente également un comportement non-idéal intéressant : sa tension de seuil peut être modifiée en fonction de la forme du

pulse électrique, et notammant de sa rampe de descente. De nombreux matériaux OTS présentent la même caractéristique. Cependant, il n'est possible d'y modifier la tension de seuil que de quelques 0.1 V. Dans le système $Ge_{30}Se_{70}$-As_2Te_3, la tension de seuil peut être modifiée de l'ordre de 1 V, tout en gardant un état OFF suffisament résistif pour envisager de l'utiliser comme une mémoire non-volatile ne nécessitant pas de dispositif sélecteur. Dans une telle mémoire, l'information est stockée dans la valeur de la tension de seuil du dispositif. Elle est programmée en faisant varier la rampe de descente d'un pulse de programmation. La lecture s'effectue en appliquant une tension intermédiaire entre deux valeurs de tensions de seuil définissant deux niveaux de mémoire. Ce mode de fonctionnement d'un dispositif OTS est très peu présent dans la littérature et une étude de faisabilité a démontré sa fiabilité. Notamment, l'utilisation d'une faible concentration en As_2Te_3 exalte cet effet, tout comme une augmentation de l'épaisseur du matériau. La rétention de l'information est limitée par le drift de la tension de seuil la plus basse (état SET, programmé avec une rampe de descente longue). Enfin, une optimisation de la forme du pulse de programmation a montré qu'il est possible de réduire le temps de programmation d'un état SET sans modifier la tension programmée. Il semble que ce soit une ségrégation à l'intérieur du matériau qui soit à l'orine de cet effet, bien qu'elle ne soit pas déterminée avec précision. La diminution de la rampe de descente induit une augmentation de la concentration en As_2Te_3 de la zone active. Il en résulte donc une diminution de la tension de seuil et une augmentation du courant de fuite. Cependant, des études supplémentaires sont requises pour comprendre l'origine des forces de diffusion responsables de cette segrégation. Cette étude ouvre la voie à une nouvelle technologie de mémoire non-volatile.

V.7 Perspectives

Les perspectives à ce travail de thèse sont nombreuses, tant au niveau du développement de dispositifs que de la recherche scientifique. La finalité de ces travaux réside bien évidemment dans la co-intégration avec une mémoire résistive. Cependant, la compréhension même de l'impact qu'un élément peut avoir sur la structure du matériau et ses propriétés électroniques, tout au long de sa vie, ne sont pas non plus établis. De même que le mécanisme de commutation et la nature de l'état ON ne sont pas non plus établis de manière claire.

V.7.1 Vers le développement de matériaux OTS et de dispositifs sélecteurs

Lors de cette thèse, seul le germanium a été utilisé comme élément structurant de la colonne IV. L'intérêt du silicium doit être étudié. Le silicium est reconnu pour être un bon "glass former", et pourrait être ainsi utilisé pour améloirer la stabilité de la phase amorphe contre la cristallisation. De même, la comparaison de diagrammes de phases binaires Ge-Te[284] et Ge-Se[233] avec ceux des systèmes Si-Te[285] et Si-Se[286] montre une température de fusion plus importante dans certaines gammes de composition lorsque le silicium est utilisé. Il pourrait ainsi être utilisé pour augmenter la température de fusion d'un matériau. En outre, comme exposé dans la **Section I.5.2**, l'utilisation de Si induit une augmentation de l'énergie de gap du matériau, permettant d'augmenter la tension de seuil et de diminuer le courant de fuite. Des études préléminiaires sur l'incorporation de Si ont été réalisées, sans aboutir à une conclusion.

L'utilisation de compositions simples, si possible binaires, permettrait de faciliter l'étude et le développement de matériaux OTS. Cependant, rares sont les systèmes binaires qui arrivent à remplir toutes les spécifications demandées, comme nous l'avons vu avec le système Ge-Se. Des études montrent l'intérêt de l'utilisation d'un élément léger couplé avec un élément chalcogène, comme Si-Te[133], Al-Te[126], B-Te[126] ou encore C-Te[126,128]. Une telle approche devrait être appronfondie. L'utilisation d'éléments légers avec le tellure permet de repousser la température de cristallisation à plus de 400 °C. Les auteurs expliquent qu'une telle température de cristallisation est permise grâce à l'importante différence de taille entre les 2 éléments utilisés.

L'influence des dimensions latérales du dispositif sur les différents paramètres du sélecteur n'a pas été abordée au cours de cette thèse. L'intégration utilisée, avec une électrode faisant 350 nm de diamètre, est très large comparée à une application nécessitant une très haute densité. Une dimension de l'ordre de 10 nm à 20 nm est envisagée pour une telle application. Ainsi, l'étude réalisée au cours de la thèse montre des tendances, mais n'est pas capable de prédire les performances de ces matériaux à de telles échelles. De même, le comportement de couches fines, inférieure à 20 nm, doit être étudié, en lien avec les préconisations d'ajuster les paramètres électriques avec l'épaisseur du matériau. A une telle échelle, une influence des électrodes et de l'interface entre le matériau et

les électrodes peut être supposée. Certaines publications de la littérature vont dans ce sens[287,128]. De même, les matériaux chalcogénures sont très réactifs avec de nombreux gaz, comme les gaz utilisés pour la gravure du matériau. Ainsi, atteindre ces échelles de dimensions requiert également de mener en amont une optimisation des procédés de gravure pour ne pas qu'ils modifient le matériau. Il peut également être nécessaire de développer des procédés d'encapsulation *in situ* au cours de la gravure afin de protéger les flancs de gravure d'une éventuelle oxydation lors de la remise à l'air du wafer. Enfin, l'étude de l'influence des paramètres du dépot (vitesse, température, pression ...) sur la structure du matériau et ses propriétés électriques doit être menée car ce peut être également une voie d'optimisation, notamment en ce qui concerne l'incorporation des éléments légers comme N.

Les propriétés thermodynamiques des matériaux n'ont pas été approfondis au cours de cette thèse. La cristallisation du matériau a été détectée indirectement par le suivi de sa résistivité en fonction de la température et par diffraction de rayons X réalisée *ex situ* après un recuit. L'utilisation de DRX réalisée *in situ* lors d'une élévation de la température permettrait de connaitre la dynamique complète de la cristallisation. *A contrario*, la connaissance plus fine des propriétés thermodynamiques des matériaux requiert l'utilisation d'autres techniques. La température de fusion peut être intuitée des mesures de résistivité et confirmée à l'aide d'observations *in situ* en microscopie optique, tandis que la détermination de la température de transition vitreuse requiert des techniques de mesures plus spécifiques comme la calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry) ou l'analyse thermodifférentielle (ou DTA pour Differential Thermal Analysis). Ces techniques permettent une connaissance approfondie des températures de transistion vitreuse, de cristallisation(s) et de fusion(s) des matériaux étudiés.

V.7.2 Vers l'étude du mécanisme de commutation et de l'état ON

Actuellement, il n'y a pas de consensus dans la littérature sur le mécanisme de commutation. De même, il n'y a pas d'étude sur l'état du matériau lorsqu'il est excité dans son état conducteur. Au cours de la thèse, un partenariat avec Jean Yves Raty de l'université de Liège a mené sur une étude du mécanisme de commutation par une simulation *ab initio* de dynamique moléculaire. La simualtion étant conçue et réalisée par Jean Yves Raty, seule une description et une analyse brève des résultats est apportée ici. Le lecteur est invité à consulter l'article scientifique[288] résultant de cette étude pour y trouver une analyse complète. Cependant, pour confirmer ou infirmer les résultats de cette simulation, plusieurs expériences peuvent être envisagées. Elles sont décrites dans les prochains paragraphes.

V.7.2.1 Etude du mécanisme de commutation par simulation *ab initio*

La simulation est réalisée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) à une température fixe de 300 K. Les matériaux considérés

sont $Ge_{30}Se_{70}$ et GSSN. Les modèles des matériaux amorphes sont composés de 240 atomes et obtenus par la simulation d'une fusion suivie d'une trempe. Afin de s'assurer que les modèles des matériaux correspondent aux matériaux déposés, la **Figure V.6** compare les nombres de coordination atomique entre les résultats expérimentaux (voir l'analyse quantitative des mesures EXAFS à la **Section III.3.2.1**) et les simulations. On remarque une bonne adéquation entre eux et les écarts observés dans GSSN peuvent être attribués à la différence de concentration en N entre l'expérience et la simulation. La structure des matériaux simulés semble donc correspondre aux matériaux étudiés.

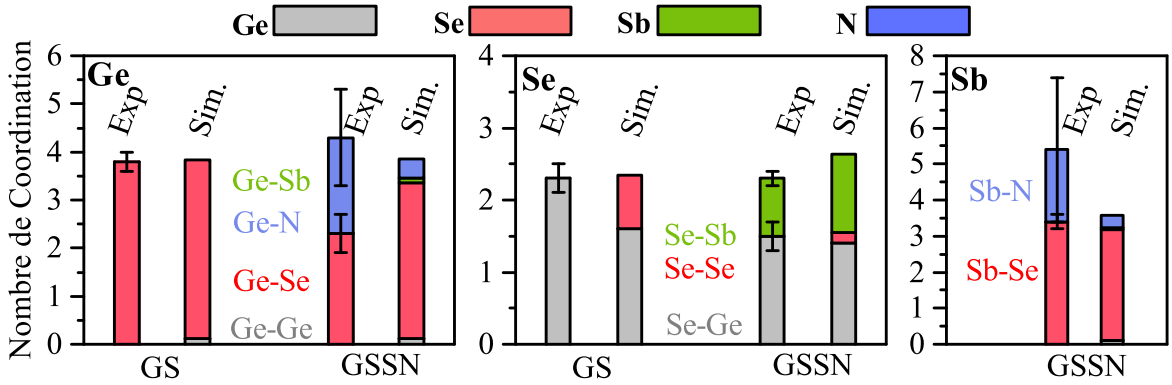


Figure V.6: Comparaison des nombres de coordination atomique des différents atomes entre les mesures expérimentales par EXAFS (**Section III.3.2.1**) et les simulations *ab initio*.

L'application d'un champ électrique n'est pas aisée dans les simulations *ab initio*. La diminution apparente de la barrière d'énergie lorsque le champ électrique est appliqué peut être vue comme une augmentation de la température électronique de la distribution électronique de Fermi-Dirac, autorisant le peuplement d'états électroniques normalement non peuplés lorsque la température électronique est égale à la température du réseau. Cependant, en présence d'un gap optique important, une température électronique modérée n'amènne pas de changements natables, et peu même mener dans certains cas à une augmentation du gap. Ici, l'excitation électronique consiste à fixer l'occupation d'états électroniques au dessus du niveau de Fermi en forçant l'excitation d'électrons situés à des niveaux électroniques juste en dessous du niveau de Fermi. L'occupation des états électroniques excités est fixe et ne dépend pas de leurs énergies. Ainsi, au cours de la simulation, si leurs énergies sont modifiées, leurs occupations ne seront pas modifiées. La simuation est réalisée en deux étapes. La première consiste à simuler l'excitation électronique et observer l'évolution de la structure du matériau et de sa densité d'état électronique lors de l'évolution dynamique. La deuxième étape consiste à retirer l'excitation électronique et observer si la structure revient à son état initial.

Lorsque l'excitation électronique est appliquée, la structure du matériau se modifie. Il ne se produit pas une destruction de la structure, mais un changement de conformation impliquant une mobilité atomique à très courte échelle. La **Figure V.7** montre l'impact

de l'excitation électronique sur plusieurs paramètres : le paramètre d'ordre [1], l'alignement des liaisons [2] et la polarisabilité des liaisons (Z*) [3] autour des atomes de Ge et Sb. $Ge_{30}Se_{70}$ est essentiellement composé de tétraèdres autour de Ge dans son état initial. Lors de l'excitation, on observe une augmentation du degré d'alignement des liaisons, signifiant que des angles s'ouvrent autour de certains tétraèdres, accompagnée d'une augmentation de la polarisabilité des liaisons. L'effet est encore plus marqué dans GSSN. Sb présente dès l'état initial une charge effective anormalement élevée, supérieure à +5, la charge nominale étant +3. On remarque qu'initialement, GSSN est composé de motifs distordus avec certaines liaisons déjà alignées, et un paramètre d'ordre suggérant la formation d'octaèdres distordus autour de Ge et Sb. Les atomes de Ge étant majoritairement liés à Se, on remarque donc que Sb a une influence sur les motifs Ge-Se sans intervenir directement dans la liaison. Lors de l'excitation, on remarque une augmentation du nombre de liaisons alignées et de leur polarisabilité. Les mêmes remarques s'appliquent pour l'évolution de l'ordre local autour des atomes de Sb. L'excitation électronique a donc pour conséquence une réorganisation structurale du matériau en formant des octaèdres distordus et en augmentant la polarisabilité des liaisons, c'est à dire en leur apportant un caractère métallique. De même, cet alignement des liaisons est à l'origine des propriétés spécifiques aux liaisons qualifiées de "métavalentes" (voir **Section I.5.1**), en introduisant des états électroniques délocalisés au niveau de Fermi.

L'impact de cette réorganisation structurale sur la densité d'état électronique du matériau est illustré à la **Figure V.8**. Seul $Ge_{30}Se_{70}$ est considéré sur ce graphe. Il est connu que la DFT ne permet pas d'obtenir une valeur fiable de la eDOS. Notamment, elle sous-estime la valeur du gap. Cependant, une comparaison qualitative des résultats est tout de même possible. Dans l'état initial (**Figure V.8a**), le niveau de Fermi est à l'intérieur d'un gap. On remarque également que des états électroniques existent à l'intérieur du gap. L'importante valeur de l'Inverse Participation Ratio (IPR) [4] indique que ces états sont localisés, ce sont des états de défauts. On remarque également que les états en bord de bande sont plus localisés que les états à l'intérieur des bandes [5]. Lors de l'excitation électronique (**Figure V.8b**), on observe une forte concentration d'états électroniques au niveau de Fermi. Ces états ne sont pas des états de défauts, comme le montre leur va-

1. Le paramètre d'ordre est représentatif des différentes longueurs de liaisons autour d'un atome central. Il considère les 4 plus proches atomes autour de l'atome central et il est calculé comme le ratio entre la distance avec le 4ème atome le plus éloigné et la moyenne des distances des 3 plus proches atomes. Ainsi, pour un atome de Ge, un paramètre d'ordre de 1 équivaut à un tétraèdre parfait. Une valeur plus élevée représente un octaèdre distordu, ou un atome avec uniquement 3 liaisons si la valeur est particulèrement élevée.

2. L'alignement des liaisons est défini comme le nombre moyen de paires de liaisons quasi-alignées présentant une déviation de moins de 20° entre elles de part et d'autre d'un atome central.

3. La polarisabilité est représentée ici par la charge effective de Born. Pour les atomes Ge, Sb et Se, il est attendu une valeur de +4, +3 et -2.

4. L'Inverse Participation Ratio représente le degré de localisation d'un électron. Une valeur de 1 signifie que l'électron est parfaitement localisé sur une orbitale. Plus la valeur est faible et plus l'électron est délocalisé sur plusieurs orbitales.

5. La présence des états localisés en bord de bande est due à la structure amorphe du matériau. Pour définir le gap du matériau, il est souvent fait référence au "mobility gap" [289], entendu comme un gap dans la mobilité électronique, et dont les niveaux de conduction et de valence sont situés à l'intérieur des bandes à la frontière entre états localisés et états délocalisés.

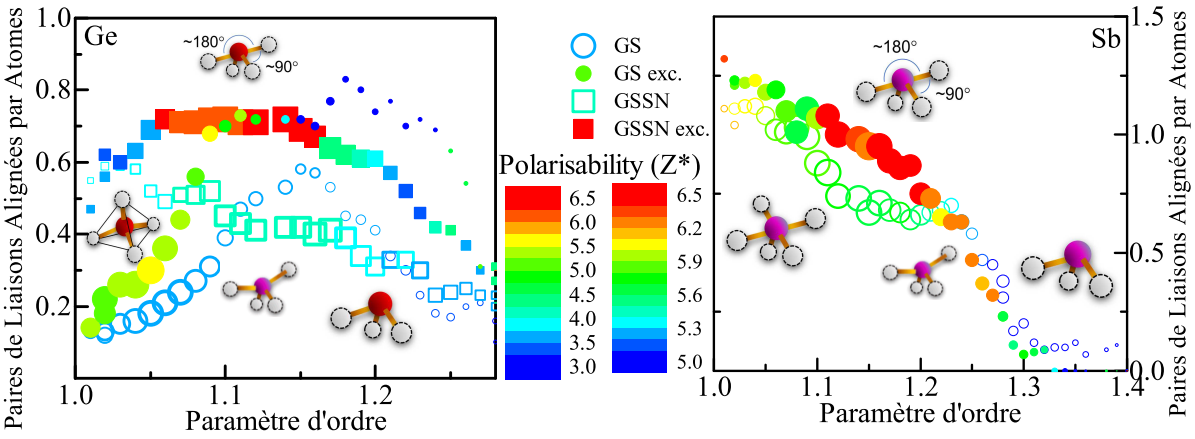


Figure V.7: Comparaison de l'alignement et de la polarisabilité (Z*) des liaisons en fonction du paramètre d'ordre dans $Ge_{30}Se_{70}$ (GS) et $Ge_{24}Se_{56}Sb_{20}$-N_2 (GSSN) avant et durant l'excitation. Les schémas représentent la conformation de l'ordre local en fonction du paramètre d'ordre. La taille des symboles est représentative du nombre d'atomes. Voir texte pour l'explication de chaque paramètre.

leur de IPR plus faible. L'excitation électronique a donc eu pour conséquence la création de chemins de conduction au niveau de Fermi.

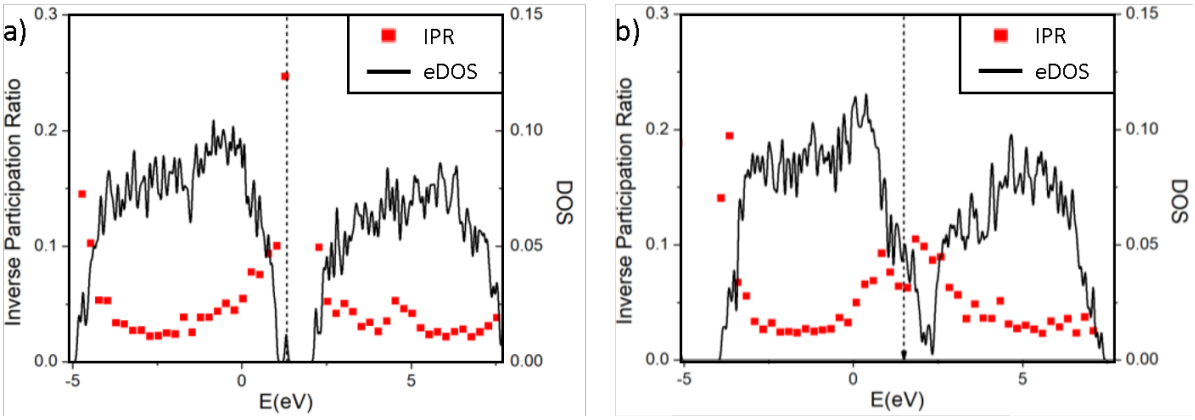


Figure V.8: Densité d'état électronique et Inverse Participation Ratio de $Ge_{30}Se_{70}$ dans son état a) initial et b) excité. Le niveau de Fermi est symbolisé par la ligne pointillée.

Lorsque l'excitation électronique est retirée, le matériau retrouve son état initial. Les motifs apparus lors de l'excitation disparaissent pour retrouver l'ordre local de l'état initial. Ainsi, le matériau retrouve son état semiconducteur. La simulation *ab initio* se révèle être un outil puissant pour l'étude du mécanisme de commutation. Cette première étude a permis d'établir un nouveau scénario pouvant expliquer la commutation ovonique. Ainsi, l'excitation électronique perturbe la stabilité du matériau, entrainant sa réorganisation autour de motifs octaédriques caractéristiques des liaisons métavalentes. Cette réorganisation est également accompagnée d'un changement de la densité d'état électronique avec l'apparition d'états délocalisés au niveau de Fermi, responsables d'une

augmentation importante de la conductivité électrique du matériau. Cet état est métastable, et lorsque l'excitation électronique est retirée, le matériau retrouve son ordre local initial. Ainsi, ce modèle se situe à la croisée de deux autres modèles précédemment utilisés pour décrire la commutation ovonique : la nucléation induite par un champ électrique et la commutation purement électronique (voir **Section I.4.1**).

Des études plus approfondie de simulations *ab initio* peuvent apporter plus d'informations sur la compréhension du mécanisme de commutation, l'impact que peut avoir la composition et les propriétés physiques de l'état excité. Elle peut également apporter des informations utiles pour comprendre les modifications induites lors de l'initialisation. Cependant, la simulation *ab initio* a deux limites principales. D'une part, la simulation doit être confirmée par des mesures expérimentales afin de valider les différentes hypothèses utilisées ainsi que les analyses qui en découlent. D'autre part, la simulation ne prend pas en compte l'effet du flux important d'électrons qui s'établit juste après la commutation et elle ne permet pas de simuler des temps longs de l'ordre de la nanoseconde. Différentes techniques expérimentales doivent alors être utilisées pour une étude plus approfondie du fonctionnement de la commutation ovonique.

V.7.2.2 Etudes expérimentales du mécanisme de commutation

Plusieurs techniques expérimentales reposant sur des mesures "pompe-sonde" peuvent être envisagées pour l'étude du mécanisme de commutation. Notamment, l'interférométrie dans le domaine des fréquences (Frequency Domain Interferometry, FDI) permet la mesure d'une variation des constantes optiques d'un matériau. Le principe est d'appliquer une série de trois pulses optiques en utilisant des impulsions femtosecondes. Le premier pulse sert de référence, le second pulse est un pulse d'excitation, la pompe, et le troisième pulse, la sonde, permet de mesurer les modifications induites par la pompe en le faisant interférer avec le premier pulse de référence. En faisant varier le délai entre la pompe et la sonde, inférieur à la picoseconde, on peut observer l'évolution du matériau à des temps inférieurs au temps de relaxation electron-phonon, et donc avant qu'un échauffement ait lieu. La pompe est utilisée pour créer une excitation électronique. Cette technique ne permet de suivre l'évolution du matériau qu'au moment de la commutation. L'échauffement induit par la pompe ne permet pas de suivre la dynamique complète de la commutation. Des mesures préléminaires dans GeTe montrent une bonne adéquation entre l'évolution des constantes optiques induite par l'excitation de la pompe et l'évolution de celle prédite par la simulation lors de l'excitation électronique[290]. Cette mesure indirecte tend donc à confirmer les simulations.

La technique précédente permet de ne remonter qu'à une modification des constantes optiques à la fréquence du laser de sonde. Une mesure plus directe de l'évolution de la structure du matériau peut être réalisée en utilisant non pas un laser autour du domaine visible, mais une source à rayons X pulsée[291–293]. Ainsi, il est possible d'obtenir des spectres XANES résolus en temps et permettant d'obtenir des informations plus directes sur la structure électronique et l'ordre local du matériau.

Enfin, l'amélioration des lasers à électrons libres comme source de rayons X (X-ray Free Electron Laser, XFEL) permet d'obtenir des impulsions suffisament courtes, inférieures à 100 fs, très intenses et cohérentes pour faire de la diffraction de rayons X résolue en temps. Une transition de phase liquide-liquide dans des matériaux PCM a été mise en évidence en utilisant cette technique[294].

L'ensemble de ces techniques peut être adapté et utilisé pour déterminer les évolutions du matériau au cours des tous premiers instants de la commutation. Les simulations *ab initio* sont également utiles pour l'analyse et la compréhension des résutats. Cependant, toutes ces techniques sont indirectes, l'excitation du matériau se faisant généralement par un pulse de pompe optique. L'adaptation de ces techniques à des mesures *in operando* dans des dispositifs intégrés et synchronisées avec les pulses électriques semble difficilement envisageable.

V.7.2.3 Etudes expérimentales de dispositifs intégrés

La caractérisation du matériau intégré dans un dispositif électrique après une programmation (*ex situ*) ou durant son fonctionnement (*in operando*) pourrait permettre de comprendre plus en détails l'impact de l'initialisation et le mécanisme de dégradation. De même, une étude de l'état ON peut être réalisée. Deux techniques différentes peuvent être envisagées : la spectroscopie Raman et l'absorption de rayons X. Des travaux préléminaires, utilisant ces deux techniques, ont été initiés au cours de la thèse.

La spectroscopie Raman peut être facilement mise en oeuvre pour l'étude de l'état ON. Plusieurs points techniques sont à prendre en considération : le matériau OTS doit être "optiquement" accessible, c'est à dire que tous les matériaux au dessus de lui doivent être transparents à la longueur d'onde utilisée. Pour ce faire, l'électrode supérieure peut être réalisée en oxyde d'indium et d'étain (ITO) qui est à la fois transparent dans le domaine visible et un bon conducteur électrique. De plus, pour les matériaux situés sous le matériau OTS, il est préférable d'utiliser des matériaux qui n'ont pas de modes Raman proches de ceux du matériau OTS. La surface commutée pouvant être inférieure à la taille du faisceau focalisé, il faut que la dimension du dispositif soit, au mieux, égale à la surface commutée afin que le signal reçu ne soit pas superposé au signal provenant de la partie non commutée du matériau. Enfin, le dispositif OTS ne pouvant être maintenu longtemps dans l'état ON sans le dégrader, il est nécessaire de réaliser les mesures en mode pulsé. Pour ce faire, soit le matériau est illuminé en continu et c'est la détection qui est synchronisée sur les pulses électriques, soit c'est le faisceau laser qui est modulé et synchronisé sur les pulses électriques. En général, les bancs Raman ne sont pas équipés pour moduler rapidement la détection avec une période raisonnable de l'ordre de la micro-seconde. De plus, il est plus simple de moduler le faisceau laser, en utilisant un modulateur electro/acousto-optique synchronisé sur les pulses électriques. La spectroscopie Raman est une mesure indirecte de la structure du matériau. Si une modification des modes est observée dans l'état ON, alors il faut utiliser les simulations *ab initio* pour pouvoir l'interpréter. En outre, l'analyse des raies Stokes et anti-Stokes permet, en théorie, de réaliser une mesure de température. Ainsi, la spectroscopie Raman est un moyen pour connaitre la température du matériau

lors de son fonctionnement. Une récente étude a démontré la faisabilité d'une telle mesure de température dans des mémoires résistives [295].

Des mesures XANES ou EXAFS *in operando* peuvent être envisagées. Cependant, l'un des principaux points bloquant va être de focaliser le faisceau X sur des dimensions très petites, idéalement de l'ordre de la centaine de nm. Au cours de cette thèse, une tentative de mesure *in operando* a été réalisée. Des dispositifs électriques dédiés ont été fabriqués (**Figure V.9**). Des métaux légers, comme Al et dans une moindre mesure Ti, peuvent être utilisés car ils ne perturbent pas le signal à mesurer. De même, la face arrière du substrat de silicium peut être gravée afin d'éliminer le Si cristallin en dessous du dispositif. Ce dernier peut diffracter le faisceau X et perturber le signal reçu par le détecteur. Le faisceau X peut être focalisé jusqu'à un diamètre de l'ordre de 200 µm à l'aide de miroirs. Les plus petits dispositifs ont un diamètre de 350 µm.La source X, le synchrotron, est utilisé en mode pulsé avec une période de répétition de 704 ns et une largeur de pulse de 55 ps. Le pulse électrique est synchronisé avec le pulse X à l'aide d'un signal d'horloge fourni par le synchrotron. Cependant, du fait de la très grande dimension des dispositifs, l'étude n'a pu être concluante. La seule information obtenue est que la commutation semble effectivement localisée. En effet, les spectres obtenus sur un dispositif vierge et un dispositif détruit sont équivalents, preuve que le signal provenant de la zone commutée est noyé dans le signal provenant de la majorité du dispositif qui n'a pas été impactée. Cependant, deux possibilités peuvent être envisagées pour améliorer la résolution spatiale. La première est d'utiliser des capillaires qui peuvent focaliser le faisceau sur des dimensions de quelques micro-mètres. La deuxième est d'utiliser des nano-faisceaux X à conditions qu'ils aient une stabilité spatiale suffisante au cours de la mesure et que la densité superficielle de photon ne dégrade pas la matériau. Ainsi, des dispositifs beaucoup plus petits pourraient être utilisés.

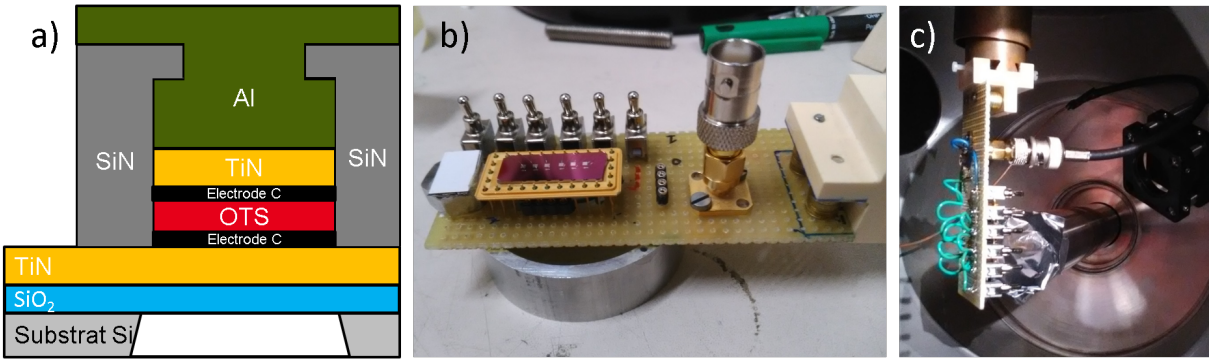


Figure V.9: a) Schéma de l'intégration utilisée pour les dispositifs dédiés aux mesures EXAFS/XANES. Al et Ti sont utilisés car ils sont légers et ne vont pas induire de fluorescence parasite. Le substrat peut être gravé en face arrière pour limiter la diffraction induite par le silicium cristallin pouvant perturber le signal de fluorescence reçu. b) Montage dédié aux mesures XANES/EXAFS. 6 dispositifs, sélectionnables par un interrupteur, peuvent être mesurés sans avoir à changer l'échantillon. Le porte échantillon est percé sous les dispositifs afin de limiter un signal de fluorescence parasite. c) Le montage lorsqu'il est positionné dans la chambre expérimentale.

Les précédentes techniques expérimentales ont été décrites pour des mesures *in operando*, mais elles sont bien évidemment adaptées aux mesures *ex situ*, plus simples à mettre en oeuvre. En effet, les dispositifs peuvent être préalablement programmés puis mesurés, permettant, par exemple, de suivre l'évolution de la structure du matériau au cours d'un cyclage pour connaitre le mécanisme de défaillance. De même, pour les mesures XANES/EXAFS, une matrice de dispositifs peut être fabriquée afin de maximiser le signal et d'utiliser au maximum la taille du faisceau X. Au cours de cette thèse, la faisabilité d'une mesure Raman *ex situ* a été démontrée. Un dispositif avec une dimension de $5 * 5$ µm est utilisé. Le matériau ($Ge_{30}Se_{70}$) est au croisement entre deux lignes métalliques, dont la ligne supérieure est en ITO. La mesure est réalisée après un cyclage ayant détruit le dispositif (résistance faible et absence de commutation). La **Figure V.10a** est un micrographe du dispositif enregistré avant la mesure. On y voit clairement la zone impactée par le cyclage. Le spectre mesuré sur cette zone est représenté à la **Figure V.10b**. On y voit un mode piqué à 300 cm^{-1}, caractéristique du germanium cristallin [296]. Ainsi, le cyclage a engendré une ségrégation et une cristallisation de Ge, formant un chemin de conduction de faible résistance à l'origine de la dégradation du dispositif. Cette observation est en adéquation avec le mécanisme de défaillance observé dans une autre composition Ge-Se par des images TEM (voir **Section III.1.5**). La spectroscopie Raman se révèle être un outil potentiellement très intéressant pour l'étude du comportement du matériau dans un dispositif intégré, permettant d'étudier son mécanisme de défaillance, mais également l'impact que peut avoir un recuit ou sa réactivité avec les matériaux qui sont en contact avec lui.

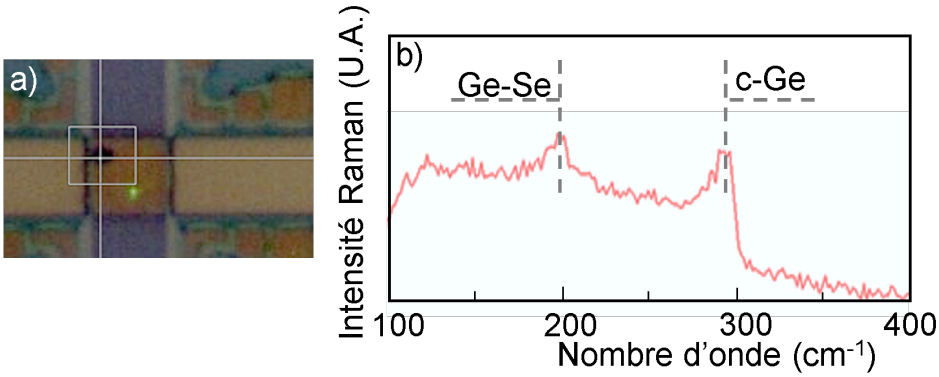


Figure V.10: Mesure Raman *ex situ* réalisée après la dégradation d'un dispositif de dimension $5 * 5$ µm. Le matériau est au croisement de deux lignes métalliques dont la ligne supérieure est en ITO. a) Micrographe montrant la localisation de la dégradation du dispositif. b) Spectre Raman réalisé à cet endroit.

Ainsi, après avoir formulé des règles de conception et des remarques à destinations des concepteurs de mémoires, cette thèse ouvre vers de nombreuses perspectives de recherches, appliquées ou fondamentales. Et comme tout ce qui a un commencement a une fin [6], voici la fin de ce mémoire de thèse.

6. Agent Smith, dans *Matrix*

Bibliographie

[1] Bojan Jovanovic, Raphael M. Brum, and Lionel Torres. **MTJ-Based Hybrid Storage Cells for "Normally-OFF and Instant-ON" Computing**. *Facta Universitas : Electronics and Energetics*, Vol. 28(3), p.465–476, 2015.

[2] Randal E. Bryant and David R. O'Hallaron. ***Computer Systems : A Programmer's Perpective***. 3 edition, 2016.

[3] IC Insights. **Memory ICs to Account for 53% of Total 2018 Semi Capex**. IC Insights, 28 Août 2018. http://www.icinsights.com (consulté le 28 Février 2019).

[4] Ridha Loukil. **Vers une augmentation des prix des mémoires de 36% pour les Dram et 10% pour les flash en 2018**. L'Usine Nouvelle, 15 Mars 2018. https://www.usinenouvelle.com (consulté le 28 Février 2019).

[5] Ridha Loukil. **La Chine construit une méga usine de puces mémoires de 24 milliards de dollars**. L'Usine Nouvelle, 04 Janvier 2017. https://www.usinenouvelle.com (consulté le 28 Février 2019).

[6] Hongshin Jun, Jinhee Cho, Kangseol Lee, et al. **HBM (High Bandwidth Memory) DRAM Technology and Architecture**. In *2017 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, p. 1–4, Monterey, CA, USA, May 2017. IEEE.

[7] AMD. **High-Bandwidth Memory (HBM)**. AMD. https://www.amd.com (consulté le 28 Février 2019).

[8] K. Parat and A. Goda. **Scaling Trends in NAND Flash**. In *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 2.1.1–2.1.4, San Francisco, CA, December 2018. IEEE.

[9] Billy Tallis. **Toshiba Announces XL-Flash Low-Latency 3D NAND**. A Nand Tech, 7 Août 2013. https://www.anandtech.com/ (consulté le 15 Octobre 2019).

[10] Samsung. **Ultra-Low Latency with Samsung Z-NAND SSD**. https://www.samsung.com/semiconductor/minisite/ssd/ (consulté le 27 Mars 2019).

[11] Billy Tallis. **The Samsung 983 ZET (Z-NAND) SSD Review : How Fast Can Flash Memory Get**. A Nand Tech, 19 Février 2019. https://www.anandtech.com/ (consulté le 27 Mars 2019).

[12] Shimeng Yu and Pai-Yu Chen. **Emerging Memory Technologies : Recent**

Trends and Prospects. *IEEE Solid-State Circuits Magazine*, Vol. 8(2), p.43–56, 2016.

[13] Julien Tranchant, Madec Querre, Etienne Janod, et al. **Mott Memory Devices Based on the Mott Insulator $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$**. In *2018 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, p. 1–4, Kyoto, May 2018. IEEE.

[14] T. Hennen, D. Bedau, J. A. J. Rupp, et al. **Forming-free Mott-oxide threshold selector nanodevice showing s-type NDR with high endurance ($>10^{12}$ cycles), excellent V_{th} stability (5%), fast (<10 ns) switching, and promising scaling properties**. In *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 37.5.1–37.5.4, San Francisco, CA, USA, December 2018. IEEE.

[15] T. Francois, J. Coignus, L. Grenouillet, et al. **Ferroelectric HfO_2 for Memory Applications : Impact of Si Doping Technique and Bias Pulse Engineering on Switching Performance**. In *2019 IEEE 11th International Memory Workshop (IMW)*, p. 1–4, Monterey, CA, USA, May 2019. IEEE.

[16] S.H. Lee, M.S. Kim, G.S. Do, et al. **Programming disturbance and cell scaling in phase change memory : For up to 16nm based $4F^2$ cell**. In *2010 Symposium on VLSI Technology*, p. 199–200, Honolulu, HI, USA, June 2010. IEEE.

[17] Scott W. Fong, Christopher M. Neumann, and H.-S. Philip Wong. **Phase-Change Memory - Towards a Storage-Class Memory**. *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 64(11), p.4374–4385, November 2017.

[18] Simone Raoux, Feng Xiong, Matthias Wuttig, and Eric Pop. **Phase change materials and phase change memory**. *MRS Bulletin*, Vol. 39(8), p.703–710, August 2014.

[19] Huai-Yu Cheng, Simone Raoux, and Jean L. Jordan-Sweet. **The crystallization behavior of stoichiometric and off-stoichiometric Ga–Sb–Te materials for phase-change memory**. *Applied Physics Letters*, Vol. 98(12), p.121911, March 2011.

[20] Martin Rütten, Matthias Kaes, Andreas Albert, Matthias Wuttig, and Martin Salinga. **Relation between bandgap and resistance drift in amorphous phase change materials**. *Scientific Reports*, Vol. 5(1), p.17362, December 2015.

[21] Sung-Hoon Hong, Byeong-Ju Bae, and Heon Lee. **Fast switching behavior of nanoscale $Ag_6In_5Sb_{59}Te_{30}$ based nanopillar type phase change memory**. *Nanotechnology*, Vol. 21(2), p.025703, January 2010.

[22] Y. C. Chen, C. T. Rettner, S. Raoux, et al. **Ultra-Thin Phase-Change Bridge Memory Device Using GeSb**. In *2006 International Electron Devices Meeting*, p. 1–4, San Francisco, CA, December 2006. IEEE.

[23] Simone Raoux, Cyril Cabral, Lia Krusin-Elbaum, et al. **Phase transitions in Ge–Sb phase change materials**. *Journal of Applied Physics*, Vol. 105(6), p.064918, March 2009.

[24] Yegang Lu, Sannian Song, Zhitang Song, and Bo Liu. **$Ga_{14}Sb_{86}$ film for ultralong**

data retention phase-change memory. *Journal of Applied Physics*, Vol. 109(6), p.064503, March 2011.

[25] Simone Raoux, Anja K. König, Huai-Yu Cheng, et al. **Phase transitions in Ga-Sb phase change alloys**. *physica status solidi (b)*, Vol. 249(10), p.1999–2004, October 2012.

[26] A. Fantini, V. Sousa, L. Perniola, et al. **N-doped GeTe as performance booster for embedded Phase-Change Memories**. In *2010 International Electron Devices Meeting*, p. 29.1.1–29.1.4, San Francisco, CA, USA, December 2010. IEEE.

[27] G. Betti Beneventi, L. Perniola, V. Sousa, et al. **Carbon-doped GeTe : A promising material for Phase-Change Memories**. *Solid-State Electronics*, Vol. 65-66, p.197–204, November 2011.

[28] N. Matsuzaki, K. Kurotsuchi, Y. Matsui, et al. **Oxygen-doped GeSbTe phase-change memory cells featuring 1.5-V/100-µA standard 0.13-µm CMOS operations**. In *IEEE InternationalElectron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest.*, p. 738–741, Tempe, Arizon, USA, 2005. IEEE.

[29] Peter Clarke. **Micron ships phase-change memory for Nokia phones**. EETimes, 12 Décembre 2012. https://www.eetimes.com/ (consulté le 15 Octobre 2019).

[30] Z. Fang, H. Y. Yu, J. A. Chroboczek, et al. **Low-Frequency Noise in Oxide-Based (TiN/HfO_x/Pt) Resistive Random Access Memory Cells**. *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 59(3), p.850–853, March 2012.

[31] Daniele Ielmini. **Modeling the Universal Set/Reset Characteristics of Bipolar RRAM by Field- and Temperature-Driven Filament Growth**. *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 58(12), p.4309–4317, December 2011.

[32] Z. Wei, T. Takagi, Y. Kanzawa, et al. **Demonstration of high-density ReRAM ensuring 10-year retention at 85°C based on a newly developed reliability model**. In *2011 International Electron Devices Meeting*, p. 31.4.1–31.4.4, Washington, DC, USA, December 2011. IEEE.

[33] C. H. Lien, Y. S. Chen, H. Y. Lee, et al. **The highly scalable and reliable hafnium oxide ReRAM and its future challenges**. In *2010 10th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology*, p. 1084–1087, Shanghai, China, November 2010. IEEE.

[34] Z. Wei, Y. Kanzawa, K. Arita, et al. **Highly reliable TaOx ReRAM and direct evidence of redox reaction mechanism**. In *2008 IEEE International Electron Devices Meeting*, p. 1–4, San Francisco, CA, USA, December 2008. IEEE.

[35] Ella Gale. **TiO_2-based memristors and ReRAM : materials, mechanisms and models (a review)**. *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 29(10), p.104004, October 2014.

[36] Michael N Kozicki and Hugh J Barnaby. **Conductive bridging random access memory - materials, devices and applications**. *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 31(11), p.113001, November 2016.

[37] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, and F. Zeng. **Recent progress in resistive random access memories : Materials, switching mechanisms, and performance**. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, Vol. 83, p.1–59, September 2014.

[38] C. Nail, G. Molas, P. Blaise, et al. **Understanding RRAM endurance, retention and window margin trade-off using experimental results and simulations**. In *2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 4.5.1–4.5.4, San Francisco, CA, USA, December 2016. IEEE.

[39] Fujitsu. **Fujitsu Semiconductor Launches World's Largest Density 4 Mbit ReRAM Product for Mass Production**. Fujitsu. http://www.fujitsu.com/global/ (consulté le 27 Mars 2019).

[40] Ron Mertens. **Panasonic and UMC to co-develop and produce RRAM chips by 2019**. RRAM-info, 01 Février 2017. https://www.rram-info.com/ (consulté le 27 Mars 2019).

[41] Ron Mertens. **TSMC to start embedded RRAM production in 2019**. RRAM-info, 08 Juin 2017. https://www.rram-info.com/ (consulté le 27 Mars 2019).

[42] Adesto. **CBRAM, Adesto's Resistive RAM Technology**. Adesto. https://www.adestotech.com/ (consulté le 27 Mars 2019).

[43] S. Ikeda, H. Sato, H. Honjo, et al. **Perpendicular-anisotropy CoFeB-MgO based magnetic tunnel junctions scaling down to 1X nm**. In *2014 IEEE International Electron Devices Meeting*, p. 33.2.1–33.2.4, San Francisco, CA, USA, December 2014. IEEE.

[44] Yu Lu, Tom Zhong, W. Hsu, et al. **Fully functional perpendicular STT-MRAM macro embedded in 40 nm logic for energy-efficient IOT applications**. In *2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 26.1.1–26.1.4, Washington, DC, USA, December 2015. IEEE.

[45] Luc Tillie, Jyotirmoy Chatterjee, Ricardo Sousa, et al. **Temperature Limits of Single and Composite Storage Layer with Different Thicknesses and Capping Materials for p-STT-MRAM Applications**. In *2018 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, p. 1–4, Kyoto, May 2018. IEEE.

[46] R. Whig, C. Ching, X. Wang, et al. **Enabling STT-MRAM in High Volume Manufacturing for LLC Applications**. In *2019 IEEE 11th International Memory Workshop (IMW)*, p. 1–3, Monterey, CA, USA, May 2019. IEEE.

[47] Jiyong Woo, Dongwook Lee, Yunmo Koo, and Hyunsang Hwang. **Dual functionality of threshold and multilevel resistive switching characteristics in nanoscale HfO_2-based RRAM devices for artificial neuron and synapse elements**. *Microelectronic Engineering*, Vol. 182, p.42–45, October 2017.

[48] A. Rodaelli A. L. Lacaita. **Electrothermal and phase-change dynamics in chalcogenide-based memories**. In *IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting, 2004.*, p. 911–914, San Francisco, CA, USA, 2004. IEEE.

[49] Ee Lim and Razali Ismail. **Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory : A Survey**. *Electronics*, Vol. 4(3), p.586–613, September 2015.

[50] Daniele Ielmini and Yuegang Zhang. **Analytical model for subthreshold conduction and threshold switching in chalcogenide-based memory devices**. *Journal of Applied Physics*, Vol. 102(5), p.054517, September 2007.

[51] P Jóvári, I Kaban, J Steiner, et al. **'Wrong bonds' in sputtered amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$**. *Journal of Physics : Condensed Matter*, Vol. 19(33), p.335212, August 2007.

[52] Fu-Chien Chiu. **A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films**. *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2014, p.1–18, 2014.

[53] Jennifer Luckas, Daniel Krebs, Stephanie Grothe, et al. **Defects in amorphous phase-change materials**. *Journal of Materials Research*, Vol. 28(9), p.1139–1147, May 2013.

[54] An Chen. **A review of emerging non-volatile memory (NVM) technologies and applications**. *Solid-State Electronics*, Vol. 125, p.25–38, November 2016.

[55] F. Xiong, A. D. Liao, D. Estrada, and E. Pop. **Low-Power Switching of Phase-Change Materials with Carbon Nanotube Electrodes**. *Science*, Vol. 332(6029), p.568–570, April 2011.

[56] B. Govoreanu, G.S. Kar, Y-Y. Chen, et al. **10x10nm Hf/HfO_x crossbar resistive RAM with excellent performance, reliability and low-energy operation**. In *2011 International Electron Devices Meeting*, p. 31.6.1–31.6.4, Washington, DC, USA, December 2011. IEEE.

[57] Luc Thomas, Guenole Jan, Son Le, et al. **Probing magnetic properties of STT-MRAM devices down to sub-20 nm using spin-torque FMR**. In *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 38.4.1–38.4.4, San Francisco, CA, December 2017. IEEE.

[58] N Perrissin, G Gregoire, S Lequeux, et al. **Perpendicular shape anisotropy spin transfer torque magnetic random-access memory : towards sub-10 nm devices**. *Journal of Physics D : Applied Physics*, Vol. 52(23), p.234001, June 2019.

[59] Carlo Cagli, Gabriel Molas, Michel Harrand, et al. **Study of the Energy Consumption Optimization on RRAM Memory Array for SCM Applications**. In *2017 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, p. 1–4, Monterey, CA, USA, May 2017. IEEE.

[60] Ahmed Izzat Alsalibi, Sparsh Mittal, Mohammed Azmi Al-Betar, and Putra Bin Sumari. **A survey of techniques for architecting SLC/MLC/TLC hybrid Flash memory-based SSDs : A survey of techniques for architecting hybrid flash memory based SSDs**. *Concurrency and Computation : Practice and Experience*, Vol. 30(13), p.e4420, July 2018.

[61] F. Pellizzer, A. Pirovano, F. Ottogalli, et al. **Novel µtrench phase-change memory cell for embedded and stand-alone non-volatile memory applications**. In *Digest of Technical Papers. 2004 Symposium on VLSI Technology, 2004.*, p. 18–19, Honolulu, HI, USA, 2004. IEEE.

[62] Daolin Cai, Houpeng Chen, Qian Wang, et al. **An 8-Mb Phase-Change Random Access Memory Chip Based on a Resistor-on-Via-Stacked-Plug Storage Cell**. *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 33(9), p.1270–1272, September 2012.

[63] F. Arnaud, P. Zuliani, J.P. Reynard, et al. **Truly Innovative 28nm FDSOI Technology for Automotive Micro-Controller Applications embedding 16MB Phase Change Memory**. In *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 18.4.1–18.4.4, San Francisco, CA, USA, December 2018. IEEE.

[64] Diego Alfaro Robayo, Gilbert Sassine, Laurent Grenouillet, et al. **Integration of OTS based back-end selector with HfO_2 OxRAM for crossbar arrays**. In *2019 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, p. 132–135, Monterey, CA, USA, 2019. IEEE.

[65] Sundar Narayanan. **The Commercialization of 3D Stackable Memory – Part Two**, 15 Décembre 2015. https://www.3dincites.com/ (consulté le 23 Septembre 2019).

[66] Albert Ciprut and Eby G. Friedman. **Energy-Efficient Write Scheme for Non-volatile Resistive Crossbar Arrays With Selectors**. *IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems*, Vol. 26(4), p.711–719, April 2018.

[67] Eike Linn, Roland Rosezin, Carsten Kügeler, and Rainer Waser. **Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories**. *Nature Materials*, Vol. 9(5), p.403–406, May 2010.

[68] Dirk J. Wouters, Leqi Zhang, Andrea Fantini, et al. **Analysis of Complementary RRAM Switching**. *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 33(8), p.1186–1188, August 2012.

[69] F. Nardi, S. Balatti, S. Larentis, and D. Ielmini. **Complementary switching in metal oxides : Toward diode-less crossbar RRAMs**. In *2011 International Electron Devices Meeting*, p. 31.1.1–31.1.4, Washington, DC, USA, December 2011. IEEE.

[70] Joonmyoung Lee, Jungho Shin, Daeseok Lee, et al. **Diode-less nano-scale ZrO_x/HfO_x RRAM device with excellent switching uniformity and reliability for high-density cross-point memory applications**. In *2010 International Electron Devices Meeting*, p. 19.5.1–19.5.4, San Francisco, CA, USA, December 2010. IEEE.

[71] Myoung-Jae Lee, Chang Bum Lee, Dongsoo Lee, et al. **A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta_2O_5/TaO_5 bilayer structures**. *Nature Materials*, Vol. 10(8), p.625–630, August 2011.

[72] Umesh Chand, Kuan-Chang Huang, Chun-Yang Huang, and Tseung-Yuen Tseng. **Mechanism of Nonlinear Switching in HfO_2-Based Crossbar RRAM With Inserting Large Bandgap Tunneling Barrier Layer**. *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 62(11), p.3665–3670, November 2015.

[73] Hyung Dong Lee, S. G. Kim, K. Cho, et al. **Integration of $4F^2$ selector-less crossbar array 2Mb ReRAM based on transition metal oxides for high density memory applications**. In *2012 Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, p. 151–152, Honolulu, HI, USA, June 2012. IEEE.

[74] Jiyong Woo, Daeseok Lee, Euijun Cha, et al. **Multilayer-oxide-based bidirectional cell selector device for cross-point resistive memory applications**. *Applied Physics Letters*, Vol. 103(20), p.202113, November 2013.

[75] Yi-Chou Chen, C.F. Chen, C.T. Chen, et al. **An access-transistor-free (0T/1R) non-volatile resistance random access memory (RRAM) using a novel threshold switching, self-rectifying chalcogenide device**. In *IEEE International Electron Devices Meeting 2003*, p. 37.4.1–37.4.4, Washington, DC, USA, 2003. IEEE.

[76] Y. Sasago, M. Kinoshita, T. Morikawa, et al. **Cross-point phase change memory with $4F^2$ cell size driven by low-contact-resistivity poly-Si diode**. In *2009 Symposium on VLSI Technology*, p. 24–25, June 2006.

[77] S. Lashkare, P. Karkare, P. Bafna, et al. **A bipolar RRAM selector with designable polarity dependent on-voltage asymmetry**. In *2013 5th IEEE International Memory Workshop*, p. 178–181, Monterey, CA, USA, May 2013. IEEE.

[78] V. S. S. Srinivasan, S. Chopra, P. Karkare, et al. **Punchthrough-Diode-Based Bipolar RRAM Selector by Si Epitaxy**. *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 33(10), p.1396–1398, October 2012.

[79] M. H. Lee, C.-Y. Kao, C.-L. Yang, et al. **Reliability of ambipolar switching poly-Si diodes for cross-point memory applications**. In *69th Device Research Conference*, p. 89–90, Santa Barbara, CA, USA, June 2011. IEEE.

[80] Jiun-Jia Huang, Yi-Ming Tseng, Wun-Cheng Luo, Chung-Wei Hsu, and Tuo-Hung Hou. **One selector-one resistor (1S1R) crossbar array for high-density flexible memory applications**. In *2011 International Electron Devices Meeting*, p. 31.7.1–31.7.4, Washington, DC, USA, December 2011. IEEE.

[81] Gun Hwan Kim, Jong Ho Lee, Jeong Hwan Han, et al. **Schottky diode with excellent performance for large integration density of crossbar resistive memory**. *Applied Physics Letters*, Vol. 100(21), p.213508, May 2012.

[82] Wootae Lee, Jubong Park, Jungho Shin, et al. **Varistor-type bidirectional switch ($J_{MAX}>10^7 A/cm^2$, selectivity $\sim 10^4$) for 3D bipolar resistive memory arrays**. In *2012 Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, p. 37–38, Honolulu, HI, USA, June 2012. IEEE.

[83] Jiyong Woo, Jeonghwan Song, Kibong Moon, et al. **Electrical and reliability characteristics of a scaled ($\sim$ 30nm) tunnel barrier se-**

lector ($W/Ta_2O_5/TaO_x/TiO_2/TiN$) with excellent performance ($J_{MAX}>10^7 A/cm^2$). In *2014 Symposium on VLSI Technology (VLSI-Technology) : Digest of Technical Papers*, p. 1–2, Honolulu, HI, USA, June 2014. IEEE.

[84] ChiaHua Ho, Hsin-Hau Huang, Ming-Taou Lee, et al. **Threshold Vacuum Switch (TVS) on 3D-stackable and $4F^2$ cross-point bipolar and unipolar resistive random access memory**. In *2012 International Electron Devices Meeting*, p. 2.8.1–2.8.4, San Francisco, CA, USA, December 2012. IEEE.

[85] Euijun Cha, Jiyong Woo, Daeseok Lee, et al. **Nanoscale (10nm) 3D vertical ReRAM and NbO_2 threshold selector with TiN electrode**. In *2013 IEEE International Electron Devices Meeting*, p. 10.5.1–10.5.4, Washington, DC, USA, December 2013. IEEE.

[86] Ao Chen, Guokun Ma, Yuli He, et al. **Research on Temperature Effect in Insulator–Metal Transition Selector Based on NbO_x Thin Films**. *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 65(12), p.5448–5452, December 2018.

[87] Seonghyun Kim, Xinjun Liu, Jubong Park, et al. **Ultrathin (<10nm) Nb_2O_5/NbO_2 hybrid memory with both memory and selector characteristics for high density 3D vertically stackable RRAM applications**. In *2012 Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, p. 155–156, Honolulu, HI, USA, June 2012. IEEE.

[88] Myungwoo Son, Joonmyoung Lee, Jubong Park, et al. **Excellent Selector Characteristics of Nanoscale VO_2 for High-Density Bipolar ReRAM Applications**. *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 32(11), p.1579–1581, November 2011.

[89] J. A. J. Rupp, R. Waser, and D. J. Wouters. **Threshold Switching in Amorphous Cr-Doped Vanadium Oxide for New Crossbar Selector**. In *2016 IEEE 8th International Memory Workshop (IMW)*, p. 1–4, Paris, France, May 2016. IEEE.

[90] Sanjoy Kumar Nandi, Xinjun Liu, Dinesh Kumar Venkatachalam, and Robert Glen Elliman. **Threshold current reduction for the metal–insulator transition in NbO_{2-x}-selector devices : the effect of ReRAM integration**. *Journal of Physics D : Applied Physics*, Vol. 48(19), p.195105, March 2015.

[91] A. Padilla, G. W. Burr, R. S. Shenoy, et al. **The origin of massive nonlinearity in Mixed-Ionic-Electronic-Conduction (MIEC)-based Access Devices, as revealed by numerical device simulation**. In *72nd Device Research Conference*, p. 163–164, Santa Barbara, CA, USA, June 2014. IEEE.

[92] Rohit S Shenoy, Geoffrey W Burr, Kumar Virwani, et al. **MIEC (mixed-ionic-electronic-conduction)-based access devices for non-volatile crossbar memory arrays**. *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 29(10), p.104005, October 2014.

[93] R.S. Shenoy, K Gopalakrishnan, B Jackson, et al. **Endurance and scaling trends of novel access-devices for multi-layer crosspoint-memory based**

on mixed-ionic-electronic-conduction (MIEC) materials. In *Digest of Technical Papers - Symposium on VLSI Technology*, 2011.

[94] K Gopalakrishnan, R S Shenoy, C T Rettner, et al. **Highly-scalable novel access device based on Mixed Ionic Electronic conduction (MIEC) materials for high density phase change memory (PCM) arrays**. In *2010 Symposium on VLSI Technology*, p. 205–206, Honolulu, June 2010. IEEE.

[95] G. W. Burr, K. Virwani, R. S. Shenoy, et al. **Large-scale (512kbit) integration of multilayer-ready access-devices based on mixed-ionic-electronic-conduction (MIEC) at 100% yield**. In *2012 Symposium on VLSI Technology (VLSIT)*, p. 41–42, Honolulu, HI, USA, June 2012. IEEE.

[96] Geoffrey Burr, K Virwani, R.S. Shenoy, et al. **Recovery dynamics and fast (sub-50ns) read operation with Access Devices for 3D crosspoint memory based on mixed-ionic-electronic-conduction (MIEC)**. 2013.

[97] Rivu Midya, Zhongrui Wang, Jiaming Zhang, et al. **Anatomy of Ag/Hafnia-Based Selectors with 10^{10} Nonlinearity**. *Advanced Materials*, Vol. 29(12), p.1604457, March 2017.

[98] Haitao Sun, Qi Liu, Congfei Li, et al. **Direct Observation of Conversion Between Threshold Switching and Memory Switching Induced by Conductive Filament Morphology**. *Advanced Functional Materials*, Vol. 24(36), p.5679–5686, September 2014.

[99] Jeonghwan Song, Jaehyuk Park, Kibong Moon, et al. **Monolithic integration of AgTe/TiO_2 based threshold switching device with TiN liner for steep slope field-effect transistors**. In *2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 25.3.1–25.3.4, San Francisco, CA, USA, December 2016. IEEE.

[100] Benjamin Grisafe, Matthew Jerry, Jeffrey A. Smith, and Suman Datta. **Performance Enhancement of Ag/HfO_2 Metal Ion Threshold Switch Crosspoint Selectors**. *IEEE Electron Device Letters*, Vol. , p.1–1, 2019.

[101] Xu Huang, Kang'an Jiang, Yiru Niu, et al. **Configurable ultra-low operating voltage resistive switching between bipolar and threshold behaviors for Ag/TaO_x /Pt structures**. *Applied Physics Letters*, Vol. 113(11), p.112103, September 2018.

[102] Yaoyuan Wang, Ziyang Zhang, Huanglong Li, and Luping Shi. **Realizing Bidirectional Threshold Switching in Ag/Ta_2O_5/Pt Diffusive Devices for Selector Applications**. *Journal of Electronic Materials*, Vol. 48(1), p.517–525, January 2019.

[103] Qing Luo, Xiaoxin Xu, Hongtao Liu, et al. **Cu BEOL compatible selector with high selectivity ($>10^7$), extremely low off-current (pA) and high endurance ($>10^{10}$)**. In *2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 10.4.1–10.4.4, Washington, DC, USA, December 2015. IEEE.

[104] Jeonghwan Song, Amit Prakash, Daeseok Lee, et al. **Bidirectional threshold switching in engineered multilayer (Cu_2O/Ag :Cu_2O/Cu_2O) stack for**

cross-point selector application. *Applied Physics Letters*, Vol. 107(11), p.113504, September 2015.

[105] Dongqing Liu, Haifeng Cheng, Renfu Peng, and Yimin Yin. **Two resistive switching behaviors in $Ag/SiO_2/Pt$ memristors**. In *2016 IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, p. 651–654, Sendai, Japan, August 2016. IEEE.

[106] Sungjun Kim, Min-Hwi Kim, Tae-Hyeon Kim, et al. **Concurrent events of memory and threshold switching in $Ag/SiN_x/Si$ devices**. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 36(5), p.051203, September 2018.

[107] Seokjae Lim, Jongmyung Yoo, Jeonghwan Song, et al. **Excellent threshold switching device (Ioff-1 pA) with atom-scale metal filament for steep slope (< 5 mV/dec), ultra low voltage (Vdd = 0.25 V) FET applications**. In *2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 34.7.1–37.7.4, San Francisco, CA, USA, December 2016. IEEE.

[108] Jiyong Woo and Hyunsang Hwang. **Impact of Filament Instability in an Ag_2S-Based Conductive-Bridge RAM for Cross-Point Selector Applications**. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Vol. 5(3), p.Q98–Q100, 2016.

[109] Bing Song, Hui Xu, Sen Liu, Haijun Liu, and Qingjiang Li. **Threshold Switching Behavior of Ag-SiTe-Based Selector Device and Annealing Effect on its Characteristics**. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, Vol. 6, p.674–679, 2018.

[110] H. Y. Cheng, W. C. Chien, I. T. Kuo, et al. **An ultra high endurance and thermally stable selector based on TeAsGeSiSe chalcogenides compatible with BEOL IC Integration for cross-point PCM**. In *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 2.2.1–2.2.4, San Francisco, CA, USA, December 2017. IEEE.

[111] H. Y. Cheng, W. C. Chien, I. T. Kuo, et al. **Ultra-High Endurance and Low IOFF Selector based on AsSeGe Chalcogenides for Wide Memory Window 3D Stackable Crosspoint Memory**. In *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 37.3.1–37.3.4, San Francisco, CA, December 2018. IEEE.

[112] F. Mahdjuri. **A new electrical switching in liquid semiconductors**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 8-10, p.992–998, June 1972.

[113] G.C. Vezzoli, Austin Napier, and L.W. Doremus. **Electrical switching in chalcogenide liquid semiconductors**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 13(1), p.80–88, November 1973.

[114] G. Busch, H.J. Güntherodt, H.U. Künzi, and A. Schweiger. **Electrical switching in the liquid state**. *Physics Letters A*, Vol. 33(2), p.64–65, October 1970.

[115] A.R. Regel, A.A. Andreev, and M. Mamadaliev. **Switching effect in liquid semiconductors**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 8-10, p.455–460, June 1972.

[116] K. Homma, H.K. Henisch, and S.R. Ovshinsky. **New experiments on threshold switching in chalcogenide and non-chalcogenide alloys**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 35-36, p.1105–1110, January 1980.

[117] Stanford R. Ovshinsky. **Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures**. *Physical Review Letters*, Vol. 21(20), p.1450–1453, November 1968.

[118] Zheng Chai, Weidong Zhang, Robin Degraeve, et al. **Dependence of Switching Probability on Operation Conditions in Ge_xSe_{1-x} Ovonic Threshold Switching Selectors**. *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 40(8), p.1269–1272, August 2019.

[119] Naga Sruti Avasarala, B. Govoreanu, K. Opsomer, et al. **Doped GeSe materials for selector applications**. In *2017 47th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)*, p. 168–171, Leuven, Belgium, September 2017. IEEE.

[120] Stanford R. Ovshinsky. **Symmetrical current controlling device**, September 1966.

[121] Jeongdong Choe. **Memory/Selector Elements for Intel Optane™XPoint Memory**. Tech Insights, 07 Juin 2017. https://techinsights.com (consulté le 27 Mars 2019).

[122] Naga Sruti Avasarala, G. L. Donadio, T. Witters, et al. **Half-threshold bias Ioff reduction down to nA range of thermally and electrically stable high-performance integrated OTS selector, obtained by Se enrichment and N-doping of thin GeSe layers**. In *2018 IEEE Symposium on VLSI Technology*, p. 209–210, Honolulu, HI, June 2018. IEEE.

[123] B. Govoreanu, G. L. Donadio, K. Opsomer, et al. **Thermally stable integrated Se-based OTS selectors with >20 MA/cm² current drive, >3.10³ half-bias nonlinearity, tunable threshold voltage and excellent endurance**. In *2017 Symposium on VLSI Technology*, p. T92–T93, Kyoto, Japan, June 2017. IEEE.

[124] W.C. Chien, H.Y. Ho, C.W. Yeh, et al. **Comprehensive Scaling Study on 3D Cross-Point PCM toward 1Znm Node for SCM Applications**. In *2019 Symposium on VLSI Technology*, p. T60–T61, Kyoto, Japan, June 2019. IEEE.

[125] Taehoon Kim, Hyejung Choi, Myoungsub Kim, et al. **High-performance, cost-effective 2z nm two-deck cross-point memory integrated by self-align scheme for 128 Gb SCM**. In *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 37.1.1–37.1.4, San Francisco, CA, December 2018. IEEE.

[126] Jongmyung Yoo, Yunmo Koo, Solomon Amsalu Chekol, et al. **Te-based binary OTS selectors with excellent selectivity ($>10^5$), endurance ($>10^8$) and thermal stability (>450°C)**. In *2018 IEEE Symposium on VLSI Technology*, p. 207–208, Honolulu, HI, June 2018. IEEE.

[127] Solomon Amsalu Chekol, Jongmyung Yoo, Jaehyuk Park, et al. **A C–Te-based binary OTS device exhibiting excellent performance and high thermal**

stability for selector application. *Nanotechnology*, Vol. 29(34), p.345202, August 2018.

[128] Solomon Amsalu Chekol, Jeonghwan Song, Jongmyung Yoo, Seokjae Lim, and Hyunsang Hwang. **An excellent performance of a C-Te OTS device with amorphous Ge interfacial layer for selector application**. *Applied Physics Letters*, Vol. 114(10), p.102106, March 2019.

[129] Taeho Kim, Youngjae Kim, Ingwan Lee, Dayoon Lee, and Hyunchul Sohn. **Ovonic threshold switching in polycrystalline zinc telluride thin films deposited by RF sputtering**. *Nanotechnology*, Vol. 30(13), p.13LT01, March 2019.

[130] Solomon Amsalu Chekol, Jongmyung Yoo, and Hyunsang Hwang. **Thermally Stable Te-based Binary OTS Device for Selector Application**. In *2018 Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS)*, p. 1–4, Sendai, October 2018. IEEE.

[131] George Gordon, Ward Parkinson, John Peters, et al. **Programming a normally single phase chalcogenide material for use as a memory or FPLA**, 2006.

[132] Semyon Savransky. **Nanoscale electrical device**, 2009.

[133] Yunmo Koo, Kyungjoon Baek, and Hyunsang Hwang. **Te-based amorphous binary OTS device with excellent selector characteristics for X-point memory applications**. In *2016 IEEE Symposium on VLSI Technology*, p. 1–2, Honolulu, HI, USA, June 2016. IEEE.

[134] Manuel Le Gallo, Aravinthan Athmanathan, Daniel Krebs, and Abu Sebastian. **Evidence for thermally assisted threshold switching behavior in nanoscale phase-change memory cells**. *Journal of Applied Physics*, Vol. 119(2), p.025704, January 2016.

[135] V. G. Karpov, Y. A. Kryukov, S. D. Savransky, and I. V. Karpov. **Nucleation switching in phase change memory**. *Applied Physics Letters*, Vol. 90(12), p.123504, March 2007.

[136] V. G. Karpov, Y. A. Kryukov, I. V. Karpov, and M. Mitra. **Field-induced nucleation in phase change memory**. *Physical Review B*, Vol. 78(5), p.052201, August 2008.

[137] Kurt E. Petersen and David Adler. **On state of amorphous threshold switches**. *Journal of Applied Physics*, Vol. 47(1), p.256–263, January 1976.

[138] L.A. Coward. **Experimental evidence of filament "forming" in non-crystalline chalcogenide alloy threshold switches**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 6(2), p.107–112, July 1971.

[139] David Adler, Heinz K. Henisch, and Sir Nevill Mott. **The mechanism of threshold switching in amorphous alloys**. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 50(2), p.209–220, April 1978.

[140] Roger W. Pryor. **Recent Developments in Ovonic Threshold Switching Device Technology**. In Roger W. Pryor, Brian B. Schwartz, and Stanford R.

Ovshinsky, editors, *Disorder and Order in the Solid State*, p. 23–43. Springer US, Boston, MA, 1988.

[141] Z. Chai, W. Zhang, R. Degraeve, et al. **Evidence of filamentary switching and relaxation mechanisms in Ge_xSe_{1-x} OTS selectors**. In *2019 Symposium on VLSI Technology*, p. T238–T239, Kyoto, Japan, June 2019. IEEE.

[142] Jean Yves Raty, Wei Zhang, Jennifer Luckas, et al. **Aging mechanisms in amorphous phase-change materials**. *Nature Communications*, Vol. 6(1), p.7467, November 2015.

[143] Pierre Noé, Chiara Sabbione, Niccolo Castellani, et al. **Structural change with the resistance drift phenomenon in amorphous GeTe phase change materials' thin films**. *Journal of Physics D : Applied Physics*, Vol. 49(3), p.035305, January 2016.

[144] Martin Rütten, Andreas Geilen, Abu Sebastian, Daniel Krebs, and Martin Salinga. **Localised states and their capture characteristics in amorphous phase-change materials**. *Scientific Reports*, Vol. 9(1), p.6592, December 2019.

[145] Roy R. Shanks. **Ovonic threshold switching characteristics**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 2, p.504–514, January 1970.

[146] A. Verdy, M. Bernard, J. Garrione, et al. **Optimized Reading Window for Crossbar Arrays Thanks to Ge-Se-Sb-N-based OTS Selectors**. In *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 37.4.1–37.4.4, San Francisco, CA, December 2018. IEEE.

[147] J.F. Verweij and J.H. Klootwijk. **Dielectric breakdown I : A review of oxide breakdown**. *Microelectronics Journal*, Vol. 27(7), p.611–622, October 1996.

[148] Terence K.S. Wong. **Time Dependent Dielectric Breakdown in Copper Low-k Interconnects : Mechanisms and Reliability Models**. *Materials*, Vol. 5(9), p.1602–1625, September 2012.

[149] M. Guthrie, C. A. Tulk, C. J. Benmore, et al. **Formation and Structure of a Dense Octahedral Glass**. *Physical Review Letters*, Vol. 93(11), p.115502, September 2004.

[150] T Chattopadhyay, J X Boucherle, and H G vonSchnering. **Neutron diffraction study on the structural phase transition in GeTe**. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, Vol. 20(10), p.1431–1440, April 1987.

[151] J. Akola and R. O. Jones. **Structural phase transitions on the nanoscale : The crucial pattern in the phase-change materials $Ge_2Sb_2Te_5$ and GeTe**. *Physical Review B*, Vol. 76(23), p.235201, December 2007.

[152] Raju P. Gupta. **Electronic structure of crystalline and amorphous silicon dioxide**. *Physical Review B*, Vol. 32(12), p.8278–8292, December 1985.

[153] Jean-Yves Raty, Céline Otjacques, Jean-Pierre Gaspard, and Christophe Bichara. **Amorphous structure and electronic properties of the $Ge_1Sb_2Te_4$ phase change material**. *Solid State Sciences*, Vol. 12(2), p.193–198, February 2010.

[154] Huanglong Li and John Robertson. **Materials Selection and Mechanism of Non-linear Conduction in Chalcogenide Selector Devices**. *Scientific Reports*, Vol. 9(1), p.1867, December 2019.

[155] S. Caravati, M. Bernasconi, T. D. Kühne, M. Krack, and M. Parrinello. **Coexistence of tetrahedral- and octahedral-like sites in amorphous phase change materials**. *Applied Physics Letters*, Vol. 91(17), p.171906, October 2007.

[156] Jean-Pierre Gaspard. **Structure of covalently bonded materials : From the Peierls distortion to Phase-Change Materials**. *Comptes Rendus Physique*, Vol. 17(3-4), p.389–405, March 2016.

[157] J.-P. Gaspard and R. Ceolin. **Hume-Rothery rule in V–VI compounds**. *Solid State Communications*, Vol. 84(8), p.839–842, November 1992.

[158] Matthias Wuttig, Volker L. Deringer, Xavier Gonze, Christophe Bichara, and Jean-Yves Raty. **Incipient Metals : Functional Materials with a Unique Bonding Mechanism**. *Advanced Materials*, Vol. 30(51), p.1803777, December 2018.

[159] G. Lucovsky and R. M. White. **Effects of Resonance Bonding on the Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors**. *Physical Review B*, Vol. 8(2), p.660–667, July 1973.

[160] Kostiantyn Shportko, Stephan Kremers, Michael Woda, et al. **Resonant bonding in crystalline phase-change materials**. *Nature Materials*, Vol. 7(8), p.653–658, August 2008.

[161] Jean-Yves Raty, Mathias Schumacher, Pavlo Golub, et al. **A Quantum-Mechanical Map for Bonding and Properties in Solids**. *Advanced Materials*, Vol. 31(3), p.1806280, January 2019.

[162] Min Zhu, Oana Cojocaru-Mirédin, Antonio M. Mio, et al. **Unique Bond Breaking in Crystalline Phase Change Materials and the Quest for Metavalent Bonding**. *Advanced Materials*, Vol. 30(18), p.1706735, May 2018.

[163] K. Shportko, P. Zalden, A.M. Lindenberg, R. Rückamp, and M. Grüninger. **Anharmonicity of the vibrational modes of phase-change materials : A far-infrared, terahertz, and Raman study**. *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 95, p.51–56, March 2018.

[164] Toshiyuki Matsunaga, Noboru Yamada, Rie Kojima, et al. **Phase-Change Materials : Vibrational Softening upon Crystallization and Its Impact on Thermal Properties**. *Advanced Functional Materials*, Vol. 21(12), p.2232–2239, June 2011.

[165] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. **Complex thermoelectric materials**. *Nature Materials*, Vol. 7(2), p.105–114, February 2008.

[166] Ian T. Witting, Thomas C. Chasapis, Francesco Ricci, et al. **The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride**. *Advanced Electronic Materials*, Vol. 5(6), p.1800904, June 2019.

[167] Min Hong, Zhi-Gang Chen, and Jin Zou. **Fundamental and progress of Bi_2Te_3-based thermoelectric materials**. *Chinese Physics B*, Vol. 27(4), p.048403, April 2018.

[168] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, et al. **High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys**. *Science*, Vol. 320(5876), p.634–638, May 2008.

[169] Peter Zalden, Karl Simon Siegert, Stéphane Rols, et al. **Specific Heat of $(GeTe)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ Phase-Change Materials : The Impact of Disorder and Anharmonicity**. *Chemistry of Materials*, Vol. 26(7), p.2307–2312, April 2014.

[170] Ernst-Roland Sittner, Karl Simon Siegert, Peter Jost, et al. **$(GeTe)_x$-$(Sb_2Te_3)_{1-x}$ phase-change thin films as potential thermoelectric materials**. *physica status solidi (a)*, Vol. 210(1), p.147–152, January 2013.

[171] S.-D. Kim, H.-W. Ahn, S. y. Shin, et al. **Effect of Ge Concentration in Ge_xSe_{1-x} Chalcogenide Glass on the Electronic Structures and the Characteristics of Ovonic Threshold Switching (OTS) Devices**. *ECS Solid State Letters*, Vol. 2(10), p.Q75–Q77, July 2013.

[172] M. Anbarasu, Martin Wimmer, Gunnar Bruns, Martin Salinga, and Matthias Wuttig. **Nanosecond threshold switching of $GeTe_6$ cells and their potential as selector devices**. *Applied Physics Letters*, Vol. 100(14), p.143505, April 2012.

[173] Yunmo Koo, Sangmin Lee, Seonggeon Park, Minkyu Yang, and Hyunsang Hwang. **Simple Binary Ovonic Threshold Switching Material SiTe and Its Excellent Selector Performance for High-Density Memory Array Application**. *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 38(5), p.568–571, May 2017.

[174] Sungho Kim, Hee-Dong Kim, and Sung-Jin Choi. **Intrinsic threshold switching responses in AsTeSi thin film**. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 667, p.91–95, May 2016.

[175] Myoung-Jae Lee, Dongsoo Lee, Seong-Ho Cho, et al. **A plasma-treated chalcogenide switch device for stackable scalable 3D nanoscale memory**. *Nature Communications*, Vol. 4(1), p.2629, December 2013.

[176] Bimal P. Mathur and Floyd O. Arntz. **Strain sensitive properties of threshold switch devices**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 8-10, p.445–448, June 1972.

[177] Stanford R. Ovshinsky, Tyler Lowrey, James D. Reed, et al. **Ovonic threshold switch film composition for TSLAGS material**, 2012.

[178] J.H Harris and M.A Tenhover. **Photo-acoustic spectroscopy of Si_xSe_{1-x} glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 83(3), p.272–281, July 1986.

[179] Keiji Tanaka and Koichi Shimakawa. ***Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials***. Springer Science+Business Media, New York, 2011. OCLC : ocn706920480.

[180] S. Rajagopalan, K.S. Harshavardhan, L.K. Malhotra, and K.L. Chopra. **Photo-optical changes in Ge-chalcogenide films**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 50(1), p.29–38, June 1982.

[181] Ke Cao, Dino Ferizovic, and Martin Muñoz. **Influence of hydrogen incorporation on the optical properties and crystallization of $GeTe_2$ thin films**. *Journal of Applied Physics*, Vol. 104(12), p.123511, December 2008.

[182] Chengwu Shi, Zhu Chen, Gaoyang Shi, et al. **Influence of annealing on characteristics of tin disulfide thin films by vacuum thermal evaporation**. *Thin Solid Films*, Vol. 520(15), p.4898–4901, May 2012.

[183] V. P. Bhatt, K. Gireesan, and C. F. Desai. **Effect of heat treatment on the optical absorption of tin diselenide thin films**. *Cryst. Res. Technol.*, Vol. 25(2), p.209–213, February 1990.

[184] M. Lovu, S. Shutov, A. Andriesh, Efstratios Kamitsos, and Christos Varsamis. **Spectroscopic Studies of Bulk As_2S_3 Glasses and Amorphous Films Doped with Dy, Sm and Mn**. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Vol. , p.12, June 2001.

[185] M. Kitao, H. Akao, T. Ishikawa, and S. Yamada. **Influence of copper addition on electrical and optical properties of amorphous As_2Se_3**. *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 64(2), p.493–498, April 1981.

[186] K. Weiser and M. H. Brodsky. **DC Conductivity, Optical Absorption, and Photoconductivity of Amorphous Arsenic Telluride Films**. *Phys. Rev. B*, Vol. 1(2), p.791–799, January 1970.

[187] A. G. Vedeshwar. **Optical Properties of Amorphous and Polycrystalline Stibnite (Sb_2S_3) Films**. *J. Phys. III France*, Vol. 5(8), p.1161–1172, August 1995.

[188] Max Birkett, Wojciech M. Linhart, Jessica Stoner, et al. **Band gap temperature-dependence of close-space sublimation grown Sb_2Se_3 by photo-reflectance**. *APL Materials*, Vol. 6(8), p.084901, August 2018.

[189] Jun-Woo Park, Seung Hwan Eom, Hosun Lee, et al. **Optical properties of pseudobinary GeTe, $Ge_2Sb_2Te_5$, $GeSb_2Te_4$, $GeSb_4Te_7$, and Sb_2Te_3 from ellipsometry and density functional theory**. *Phys. Rev. B*, Vol. 80(11), p.115209, September 2009.

[190] G.B. Sakr, I.S. Yahia, G.M. El-Komy, and A.M. Salem. **Optical properties of thermally evaporated Bi_2Se_3 thin films treated with $AgNO_3$ solution**. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205(12), p.3553–3558, March 2011.

[191] Y R Guo, Chong Qiao, J J Wang, et al. **Temperature dependence of structural, dynamical, and electronic properties of amorphous Bi_2Te_3 : an *ab initio* study**. *New J. Phys.*, Vol. 21(9), p.093062, September 2019.

[192] Sang-Yeol Shin, J. M. Choi, Juhee Seo, et al. **The effect of doping Sb on the**

electronic structure and the device characteristics of Ovonic Threshold Switches based on Ge-Se. *Scientific Reports*, Vol. 4(1), p.7099, May 2015.

[193] Juhee Seo, Hyung-Woo Ahn, Sang-yeol Shin, Byung-ki Cheong, and Suyoun Lee. **Anomalous reduction of the switching voltage of Bi-doped $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ ovonic threshold switching devices**. *Applied Physics Letters*, Vol. 104(15), p.153503, April 2014.

[194] P. Boolchand and J. Hernandez. **Strucural Origin Of Glass Formation in Group IV Diselenides**. *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*, Vol. 38(3-4), p.305–316, August 1988.

[195] D.D. Thornburg and R.I. Johnson. **Thermal analysis of bulk amorphous arsenic triselenide**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 17(1), p.2–8, January 1975.

[196] Chunmin Liu, Yafei Yuan, Ling Cheng, et al. **A study on optical properties of Sb_2Se_3 thin films and resistive switching behavior in Ag/Sb_2Se_3/W heterojunctions**. *Results in Physics*, Vol. 13, p.102228, June 2019.

[197] Hirofumi Fukumoto, Keiji Tsunetomo, Takeshi Imura, and Yukio Osaka. **Structural Changes of Amorphous $GeTe_2$ Films by Annealing (Formation of Metastable Crystalline $GeTe_2$ Films)**. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 56(1), p.158–162, January 1987.

[198] Ildikó Pethes, Radwan Chahal, Virginie Nazabal, et al. **Chemical Short-Range Order in Selenide and Telluride Glasses**. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 120(34), p.9204–9214, September 2016.

[199] W. H. Zachariasen. **The Atomic Arrangement in Glass**. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 54(10), p.3841–3851, October 1932.

[200] Pierre Noé, Christophe Vallée, Françoise Hippert, Frédéric Fillot, and Jean-Yves Raty. **Phase-change materials for non-volatile memory devices : from technological challenges to materials science issues**. *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 33(1), p.013002, January 2018.

[201] Hyung-Woo Ahn, Doo Seok Jeong, Byung-ki Cheong, et al. **Effect of density of localized states on the ovonic threshold switching characteristics of the amorphous GeSe films**. *Applied Physics Letters*, Vol. 103(4), p.042908, July 2013.

[202] P.T. Wilson, Shweta Chahal, Pumlianmunga, M. Madesh Kumar, and K. Ramesh. **27Al MAS NMR investigations on $Al_{23}Te_{77}$ glass : Observation of 5-coordinated Al and its influence on electrical switching**. *Solid State Communications*, Vol. 293, p.53–57, May 2019.

[203] Dominic Lencer, Martin Salinga, Blazej Grabowski, et al. **A map for phase-change materials**. *Nature Mater*, Vol. 7(12), p.972–977, December 2008.

[204] J. Akola and R. O. Jones. **Amorphous structures of Ge/Sb/Te alloys : Den-**

sity functional simulations. *physica status solidi (b)*, Vol. 249(10), p.1851–1860, October 2012.

[205] Andrea N. D. Kolb, Nicolas Bernier, Eric Robin, et al. **Understanding the Crystallization Behavior of Surface-Oxidized GeTe Thin Films for Phase-Change Memory Application**. *ACS Appl. Electron. Mater.*, Vol. 1(5), p.701–710, May 2019.

[206] Pierre Noé, Chiara Sabbione, Nicolas Bernier, et al. **Impact of interfaces on scenario of crystallization of phase change materials**. *Acta Materialia*, Vol. 110, p.142–148, May 2016.

[207] F. M. Smits. **Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe**. *Bell System Technical Journal*, Vol. 37(3), p.711–718, May 1958.

[208] Dan Gao, Bo Liu, Zhen Xu, et al. **The Effect of Ti-Rich TiN Film on Thermal Stability of $Ge_2Sb_2Te_5$ for Phase Change Memory**. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, Vol. 5(5), p.P245–P249, 2016.

[209] L. Perniola, P. Noe, Q. Hubert, et al. **Ti impact in C-doped phase-change memories compliant to Pb-free soldering reflow**. In *2012 International Electron Devices Meeting*, p. 18.7.1–18.7.4, San Francisco, CA, USA, December 2012. IEEE.

[210] R.G. Neale. **Device structures and fabrication techniques for amorphous semiconductor switching devices**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 2, p.558–574, January 1970.

[211] B. Ben Yahia, M.S. Amara, M. Gallard, et al. **In situ monitoring of stress change in GeTe thin films during thermal annealing and crystallization**. *Micro and Nano Engineering*, Vol. 1, p.63–67, November 2018.

[212] S. Gabardi, S. Caravati, G. C. Sosso, J. Behler, and M. Bernasconi. **Microscopic origin of resistance drift in the amorphous state of the phase-change compound GeTe**. *Physical Review B*, Vol. 92(5), p.054201, August 2015.

[213] Bolong Huang. **Nature of electrical resistivity and structural stability in N-doped GeTe models for reliable phase-change materials : Electrical resistivity and structural stability in N-doped GeTe models**. *Phys. Status Solidi B*, Vol. 252(2), p.431–441, February 2015.

[214] Pierre Noé and Françoise Hippert. **Structure and Properties of Chalcogenide Materials for PCM**. In Andrea Redaelli, editor, *Phase Change Memory*, p. 125–179. Springer International Publishing, Cham, 2018.

[215] Jean-Yves Raty, Pierre Noé, Giada Ghezzi, et al. **Vibrational properties and stabilization mechanism of the amorphous phase of doped GeTe**. *Physical Review B*, Vol. 88(1), p.014203, July 2013.

[216] I.Kósa Somogyi and M. Koós. **Structure and photoluminescence of the a-Ge_xSe_{1-x} system**. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 10(3), p.237–276, March 1984.

[217] G. Navarro, V. Sousa, A. Persico, et al. **Material engineering of Ge_xTe_{100-x} compounds to improve phase-change memory performances**. *Solid-State Electronics*, Vol. 89, p.93–100, November 2013.

[218] Ming Xu, Zhenyu Lei, Junhui Yuan, et al. **Structural disorder in the high-temperature cubic phase of GeTe**. *RSC Adv.*, Vol. 8(31), p.17435–17442, 2018.

[219] Atsushi Okazaki. **The Crystal Structure of Germanium Selenide GeSe**. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 13(10), p.1151–1155, October 1958.

[220] H.J. Trodahl. **Far infrared absorption of a-GeSe**. *Solid State Communications*, Vol. 44(3), p.319–321, October 1982.

[221] J M Chamberlain, S S Sirbegovic, and P M Nikolic. **Far-infrared absorption in amorphous and crystalline GeSe**. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, Vol. 7(7), p.L150–L153, April 1974.

[222] I. Chambouleyron and A. R. Zanatta. **Nitrogen in germanium**. *Journal of Applied Physics*, Vol. 84(1), p.1–30, July 1998.

[223] Konstantin B. Borisenko, Yixin Chen, Se Ahn Song, and David J. H. Cockayne. **Nanoscale Phase Separation and Building Blocks of $Ge_2Sb_2Te_5N$ and $Ge_2Sb_2Te_5N_2$ Thin Films**. *Chemistry of Materials*, Vol. 21(21), p.5244–5251, November 2009.

[224] Guangyu Liu, Liangcai Wu, Xin Chen, et al. **The investigations of characteristics of GeSe thin films and selector devices for phase change memory**. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 792, p.510–518, July 2019.

[225] Bing Song, Hui Xu, Sen Liu, et al. **An ovonic threshold switching selector based on Se-rich GeSe chalcogenide**. *Appl. Phys. A*, Vol. 125(11), p.772, November 2019.

[226] Pierre Lucas, Ellyn A. King, Ozgur Gulbiten, et al. **Bimodal phase percolation model for the structure of Ge-Se glasses and the existence of the intermediate phase**. *Physical Review B*, Vol. 80(21), p.214114, December 2009.

[227] Z.G. Ivanova, E. Cernoskova, V.S. Vassilev, and S.V. Boycheva. **Thermomechanical and structural characterization of $GeSe_2$–Sb_2Se_3–ZnSe glasses**. *Materials Letters*, Vol. 57(5-6), p.1025–1028, January 2003.

[228] P. Tronc, M. Bensoussan, A. Brenac, and C. Sebenne. **Optical-Absorption Edge and Raman Scattering in Ge_xSe_{1-x} Glasses**. *Physical Review B*, Vol. 8(12), p.5947–5956, December 1973.

[229] Koblar Jackson, Arlin Briley, Shau Grossman, Dirk V. Porezag, and Mark R. Pederson. **Raman-active modes of a-$GeSe_2$ and a-GeS_2 : A first-principles study**. *Physical Review B*, Vol. 60(22), p.R14985–R14989, December 1999.

[230] E. Baudet, C. Cardinaud, A. Girard, et al. **Structural analysis of RF sputtered Ge-Sb-Se thin films by Raman and X-ray photoelectron spectroscopies**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 444, p.64–72, July 2016.

[231] K. Petkov, G. Vassilev, R. Todorov, J. Tasseva, and V. Vassilev. **Optical properties and structure of thin films from the system $GeSe_2$–Sb_2Se_3–AgI**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 357(14), p.2669–2674, July 2011.

[232] Jeffrey S. Lannin. **Raman scattering properties of amorphous As and Sb**. *Physical Review B*, Vol. 15(8), p.3863–3871, April 1977.

[233] S. Bordas, M.T. Clavaguera-Mora, and B. Legendre. **Phase diagram of the ternary system Ge-Sb-Se**. *Thermochimica Acta*, Vol. 56(2), p.161–182, July 1982.

[234] R.W. Haisty and H. Krebs. **Electrical conductivity of melts and their ability to form glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 1(5), p.399–426, August 1969.

[235] Neha Sharma, Sunanda Sharda, Vineet Sharma, and Pankaj Sharma. **Effect of antimony addition on thermal stability and crystallization kinetics of germanium–selenium alloys**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 371-372, p.1–5, July 2013.

[236] S. A. Fayek and M. Fadel. **Crystallization Kinetics for Sb Added to GeSe Chalcogenide Glass**. Vol. 1(3), p.239–246, 2009.

[237] A. Dahshan and K. A. Aly. **Characterization of new quaternary chalcogenide As–Ge–Se–Sb thin films**. *Philosophical Magazine*, Vol. 88(3), p.361–372, January 2008.

[238] S. Privitera, E. Rimini, and R. Zonca. **Amorphous-to-crystal transition of nitrogen- and oxygen-doped $Ge_2Sb_2Te_5$ films studied by *in situ* resistance measurements**. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85(15), p.3044–3046, October 2004.

[239] S. Clima, B. Govoreanu, K. Opsomer, et al. **Atomistic investigation of the electronic structure, thermal properties and conduction defects in Ge-rich Ge_xSe_{1-x} materials for selector applications**. In *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, p. 4.1.1–4.1.4, San Francisco, CA, December 2017. IEEE.

[240] Anthonin Verdy, Gabriele Navarro, Veronique Sousa, et al. **Improved Electrical Performance Thanks to Sb and N Doping in Se-Rich GeSe-Based OTS Selector Devices**. In *2017 IEEE International Memory Workshop (IMW)*, p. 1–4, Monterey, CA, USA, May 2017. IEEE.

[241] K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, A.V. Kolobov, P. Fons, and J. Tominaga. **Raman scattering study of GeTe and $Ge_2Sb_2Te_5$ phase-change materials**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 68(5-6), p.1074–1078, May 2007.

[242] Federico Zipoli, Daniel Krebs, and Alessandro Curioni. **Structural origin of resistance drift in amorphous GeTe**. *Physical Review B*, Vol. 93(11), p.115201, March 2016.

[243] H. Tichá, L. Tichý, P. Nagels, E. Sleeckx, and R. Callaerts. **Temperature dependence of the optical gap in thin amorphous films of As_2S_3, As_2Se_3 and**

other basic non-crystalline chalcogenides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 61(4), p.545–550, April 2000.

[244] Martin Wimmer, Matthias Kaes, Christian Dellen, and Martin Salinga. **Role of activation energy in resistance drift of amorphous phase change materials**. *Frontiers in Physics*, Vol. 2, p.75, 2014.

[245] Pumlianmunga and K. Ramesh. **Electrical switching and aluminium speciation in Al-As-Te glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 452, p.253–258, November 2016.

[246] S. Murugavel and S. Asokan. **Local structure and electrical switching in chalcogenide glasses**. *Physical Review B*, Vol. 58(6), p.3022–3025, August 1998.

[247] A. Alegría, A. Arruabarrena, and F. Sanz. **Switching in Al-As-Te glass system**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 58(1), p.17–25, October 1983.

[248] Chandasree Das, M.G. Mahesha, G. Mohan Rao, and S. Asokan. **Electrical switching and optical studies on amorphous $\mathbf{Ge_xSe_{35-x}Te_{65}}$ thin films**. *Thin Solid Films*, Vol. 520(6), p.2278–2282, January 2012.

[249] A. Tverjanovich, K. Rodionov, and E. Bychkov. **Raman spectroscopy of glasses in the As–Te system**. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 190, p.271–276, June 2012.

[250] Q. Ma, D. Raoux, and S. Bénazeth. **Local structure of $\mathbf{As_xTe_{100-x}}$ glasses studied by differential x-ray anomalous scattering and x-ray-absorption spectroscopy**. *Phys. Rev. B*, Vol. 48(22), p.16332–16346, December 1993.

[251] Thomas M. Klapötke and Petra Geissler. **Preparation and characterization of the first binary arsenic azide species : $\mathbf{As(N_3)_3}$ and $\mathbf{[As(N_3)_4][AsF_6]}$**. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, Vol. (20), p.3365–3366, 1995.

[252] Thomas M. Klapötke, Axel Schulz, and John McNamara. **Preparation, characterization and *ab initio* computation of the first binary antimony azide, $\mathbf{Sb(N_3)_3}$**. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, Vol. (14), p.2985–2987, 1996.

[253] Nguyen Quang Danh, K.H. Monz, and H.K. Pulker. **Reactive low voltage ion plating of aluminium nitride films and their characteristics**. *Thin Solid Films*, Vol. 257(1), p.116–124, February 1995.

[254] Y. Makino and K. Nogi. **Synthesis of pseudobinary Cr-Al-N films with B1 structure by RF-assisted magnetron sputtering method**. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 98(1-3), p.1008–1012, January 1998.

[255] I. Markova-Deneva. **Infrared Spectroscopy Investigation of Metallic Nanoparticles Based on Copper, Cobalt and Nickel Synthesized Through Borohydride Reduction Method (Revew)**. Vol. 45(4), p.351–378, 2010.

[256] Jiang Ning, S. Xu, K.N. Ostrikov, et al. **Synthesis and structural properties of Al-C-N-O composite thin films**. *Thin Solid Films*, Vol. 385(1-2), p.55–60, April 2001.

[257] J.C Sánchez-López, L Contreras, A Fernández, et al. **AlN thin films prepared by ion beam induced chemical vapour deposition**. *Thin Solid Films*, Vol. 317(1-2), p.100–104, April 1998.

[258] D. Dergez, M. Schneider, A. Bittner, N. Pawlak, and U. Schmid. **Mechanical and electrical properties of RF magnetron sputter deposited amorphous silicon-rich silicon nitride thin films**. *Thin Solid Films*, Vol. 606, p.7–12, May 2016.

[259] Y. Dimitriev, V. Dimitrov, and M. Arnaudov. **IR spectra and structures of tellurite glasses**. *J Mater Sci*, Vol. 18(5), p.1353–1358, May 1983.

[260] S. Rada, M. Culea, and E. Culea. **Structure of TeO_2·B_2O_3 glasses inferred from infrared spectroscopy and DFT calculations**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 354(52-54), p.5491–5495, December 2008.

[261] Y. T. Chu, J. B. Bates, C. W. White, and G. C. Farlow. **Optical dielectric functions for amorphous Al_2O_3 and $\gamma - Al_2O_3$**. *Journal of Applied Physics*, Vol. 64(7), p.3727–3730, October 1988.

[262] Baofu Hu, Manwen Yao, Ruihua Xiao, Jianwen Chen, and Xi Yao. **Optical properties of amorphous Al_2O_3 thin films prepared by a sol–gel process**. *Ceramics International*, Vol. 40(9), p.14133–14139, November 2014.

[263] JoséM. Saniger. **Al-O infrared vibrational frequencies of gamma-alumina**. *Materials Letters*, Vol. 22(1-2), p.109–113, January 1995.

[264] C.H. Shek, J.K.L. Lai, T.S. Gu, and G.M. Lin. **Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano-Al_2O_3 powders**. *Nanostructured Materials*, Vol. 8(5), p.605–610, August 1997.

[265] Y. Yamada-Takamura, F. Koch, H. Maier, and H. Bolt. **Characterization of alpha-phase aluminum oxide films deposited by filtered vacuum arc**. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 142-144, p.260–264, July 2001.

[266] Rod K. Quinn. **Compositional dependence of structural and thermal properties of As-Te amorphous alloys**. *Materials Research Bulletin*, Vol. 9(6), p.803–813, June 1974.

[267] V. P. Cuenca-Gotor, J. A. Sans, J. Ibáñez, et al. **Structural, Vibrational, and Electronic Study of $\alpha - As_2Te_3$ under Compression**. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120(34), p.19340–19352, September 2016.

[268] J.A. Savage. **Glass formation and D.S.C. data in the Ge-Te and As-Te memory glass systems**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 11(2), p.121–130, September 1972.

[269] S. S. K. Titus, S. Asokan, T. S. Panchapagesan, and E. S. R. Gopal. **Thermal crystallization behavior of As-Te glasses**. *Phys. Rev. B*, Vol. 46(22), p.14493–14500, December 1992.

[270] Cedric Morin, Serena Corallini, Julie Carreaud, et al. **Polymorphism in Thermoelectric As_2Te_3**. *Inorg. Chem.*, Vol. 54(20), p.9936–9947, October 2015.

[271] I. V. Karpov, M. Mitra, D. Kau, et al. **Fundamental drift of parameters in chalcogenide phase change memory**. *Journal of Applied Physics*, Vol. 102(12), p.124503, December 2007.

[272] Pumlianmunga, R. Venkatesh, E.S.R. Gopal, and K. Ramesh. **The mechanism of memory and threshold switching in $(GeTe_4)_{100-x}(As_2Se_3)_x$ glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 452, p.210–219, November 2016.

[273] Pumlianmunga and K. Ramesh. **SET and RESET states of As_2Se_3 doped $GeTe_4$ bulk glasses probed by Raman spectroscopy**. *Journal of Applied Physics*, Vol. 120(21), p.215105, December 2016.

[274] A Mendoza-Galvan, E Garciia-Garcia, Y.V Vorobiev, and J Gonzalez-Hernandez. **Structural, optical and electrical characterization of amorphous Se_xTe_{1-x} thin film alloys**. *Microelectronic Engineering*, Vol. 51-52, p.677–687, May 2000.

[275] Andrey Tverjanovich, Arnaud Cuisset, Daniele Fontanari, and Eugene Bychkov. **Structure of Se-Te glasses by Raman spectroscopy and DFT modeling**. *J Am Ceram Soc*, Vol. 101(11), p.5188–5197, November 2018.

[276] G. Delaizir, M. Dussauze, V. Nazabal, et al. **Structural characterizations of As–Se–Te glasses**. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509(3), p.831–836, January 2011.

[277] R. I. Alekberov, S. I. Mekhtiyeva, G. A. Isayeva, and A. I. Isayev. **Raman scattering in As-Se-S and As-Se-Te Chalcogenide vitreous semiconductors**. *Semiconductors*, Vol. 48(6), p.800–803, June 2014.

[278] V.Q Nguyen, J.S Sanghera, J.A Freitas, I.D Aggarwal, and I.K Lloyd. **Structural investigation of chalcogenide and chalcohalide glasses using Raman spectroscopy**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 248(2-3), p.103–114, June 1999.

[279] Juejun Hu, Xiaochen Sun, Anuradha M. Agarwal, et al. **Studies on structural, electrical, and optical properties of Cu doped As–Se–Te chalcogenide glasses**. *Journal of Applied Physics*, Vol. 101(6), p.063520, March 2007.

[280] P.C. Taylor, S.G. Bishop, and D.L. Mitchell. **Infrared properties of As_xTe_{1-x} glasses**. *Solid State Communications*, Vol. 16(1), p.167–170, January 1975.

[281] J. R. Eifert and E. A. Peretti. **The phase diagram of the system tellurium/arsenic**. *Journal of Materials Science*, Vol. 3(3), p.293–296, May 1968.

[282] H. Okamoto. **As-Se (arsenic-selenium)**. *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 19(5), p.488–488, October 1998.

[283] S. Bordas, M. Geli, J. Casas-Vazquez, N. Clavaguera, and M.T. Clavaguera-Mora. **Phase diagram of the ternary system Ge-Te-Se**. *Thermochimica Acta*, Vol. 37(2), p.197–207, April 1980.

[284] A. Schlieper, Y. Feutelais, S.G. Fries, B. Legendre, and R. Blachnik. **Thermodynamic evaluation of the Germanium - Tellurium system**. *Calphad*, Vol. 23(1), p.1–18, March 1999.

[285] L.G. Bailey. **Preparation and properties of silicon telluride**. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 27(10), p.1593–1598, October 1966.

[286] H. Okamoto. **Se-Si (Selenium-Silicon)**. *JPE*, Vol. 21(5), p.499–499, September 2000.

[287] Juhee Seo, Seong Won Cho, Hyung-Woo Ahn, Byung-ki Cheong, and Suyoun Lee. **A study on the interface between an amorphous chalcogenide and the electrode : Effect of the electrode on the characteristics of the Ovonic Threshold Switch (OTS)**. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 691, p.880–883, January 2017.

[288] Pierre Noé, Anthonin Verdy, Francesco d'Acapito, et al. **Toward ultimate non-volatile resistive memories : The mechanism behind ovonic threshold switching revealed**. *Science Advances*, Vol. 6(9), p.eaay2830, 2020.

[289] A. E. Owen. **Semiconducting glasses part 1 : Glass as an electronic conductor**. *Contemporary Physics*, Vol. 11(3), p.227–255, May 1970.

[290] P. Martinez, J. Gaudin, I. Papagiannouli, et al. **Experimental and *ab-initio* investigations of sub-ps optical excitation effects in amorphous GeTe thin films**. p. 165–166, Grenoble, September 2019.

[291] Grigory Smolentsev, Kaj M. van Vliet, Nicolo Azzaroli, et al. **Pump–probe XAS investigation of the triplet state of an Ir photosensitizer with chromeno-pyridinone ligands**. *Photochem. Photobiol. Sci.*, Vol. 17(7), p.896–902, 2018.

[292] Ch. Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, et al. **Femtosecond XANES Study of the Light-Induced Spin Crossover Dynamics in an Iron(II) Complex**. *Science*, Vol. 323(5913), p.489–492, January 2009.

[293] Lin X. Chen, George B. Shaw, Irina Novozhilova, et al. **MLCT State Structure and Dynamics of a Copper(I) Diimine Complex Characterized by Pump-Probe X-ray and Laser Spectroscopies and DFT Calculations**. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125(23), p.7022–7034, June 2003.

[294] Peter Zalden, Florian Quirin, Mathias Schumacher, et al. **Femtosecond x-ray diffraction reveals a liquid–liquid phase transition in phase-change materials**. *Science*, Vol. 364(6445), p.1062–1067, June 2019.

[295] Eilam Yalon, Sanchit Deshmukh, Miguel Muñoz Rojo, et al. **Spatially Resolved Thermometry of Resistive Memory Devices**. *Sci Rep*, Vol. 7(1), p.15360, December 2017.

[296] J. H. Parker, D. W. Feldman, and M. Ashkin. **Raman Scattering by Silicon and Germanium**. *Physical Review*, Vol. 155(3), p.712–714, March 1967.

Etude de matériaux chalcogénures amorphes et de leurs propriétés de commutation électrique pour la conception de dispositifs sélecteurs dédiés aux mémoires résistives

Résumé

Il apparait que les performances des technologies traditionnelles se font de plus en plus dépasser par les performances de l'unité de calcul : le processeur attend l'information. Le développement de nouvelles technologies mémoires devient donc nécessaire pour supporter l'évolution de la microélectronique. Les mémoires résistives représentent des candidates pertinentes pour développer de nouveaux systèmes permettant de booster les performances d'un ordinateur. Cependant, afin d'atteindre leur pleines performances, elles doivent être intégrées en série avec un dispositif sélecteur Back-End. L'objectif de cette thèse est d'étudier la commutation ovonique (appelée Ovonic Threshold Switching, OTS) dans les matériaux chalcogénures amorphes pour la conception de tels dispositifs sélecteurs. Un travail expérimental évalue différents matériaux chalcogénures à base des matériaux $Ge_{30}Se_{70}$ et As_2Te_3, dans le cadre de leur application en tant que dispositif de sélection dans les matrices de mémoires résistives. Pour chaque famille de matériaux, les propriétés structurales, optiques et électriques ont été caractérisées, ainsi que les performances électriques des dispositifs sélecteurs. L'analyse approfondie de ses résultats a permis de mettre en valeur des corrélations entre les paramètres, éclairant ainsi l'impact des différents éléments de la composition des matériaux sur le mécanisme de commutation à la base de la fonctionnalité du sélecteur. Grâce à la synthèse de ses résultats, certains compromis sont mis en évidence et des lignes directrices ainsi qu'une méthodologie sont formulées à destination des concepteurs de matrices de mémoires résistives pour le choix des matériaux chalcogénures visant cette application.

Mots-clé : Sélecteur Back-End, commutation ovonique, matériau chalcogénure

Study of amorphous chalcogenide materials and of their electrical switching properties for the development of selector devices dedicated to resistive memories

Abstract

A performance gap between the CPU and the memory is growing more and more : the CPU is waiting the information. The development of new technologies of memories is becoming a necessity to support the evolution of microelectronics. Among them, resistive memories represent the best candidates for the development of new systems capable of boosting the performances of a computer. However, such memories have to be integrated in series with a Back-End selector device in order to achieve their full performances. The aim of this thesis is to studied the electrical ovonic threshold switching (OTS) in amorphous chalcogenides targeting the development of selector devices. An experimental work evaluate different materials based on the $Ge_{30}Se_{70}$ and As_2Te_3 coumpounds. For each material, the structural, optical and electrical properties are characterized. The benchmark and the correlation between the materials highlight the impact of the different elements of the composition on the OTS mechanism. Finally, trade-off, guidlines and methodology are given in order to drive the development of OTS selector according to the specifications to achieve.

Keywords : Back-End selector, ovonic threshold switching, chalcogenide material