



### **Science Arts & Métiers (SAM)**

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <https://sam.ensam.eu>  
Handle ID: <http://hdl.handle.net/10985/6600>

#### **To cite this version :**

Vincent SCHICK, Andrea CAPPELLA, Andrzej KUSIAK, Jean-Luc BATTAGLIA - Caractérisation thermique des matériaux pour mémoires à changement de phase à haute température et échelle submicrométrique. - 2009

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : [scienceouverte@ensam.eu](mailto:scienceouverte@ensam.eu)



# Caractérisation thermique des matériaux pour mémoires à changement de phase à haute température et échelle submicrométrique.

Vincent SCHICK<sup>1\*</sup>, Andrea CAPPELLA<sup>1</sup>, Jean-Luc BATTAGLIA<sup>1</sup>, Andrzej KUSIAK<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Transferts Écoulements Fluides Énergétique (TREFLE)  
Esplanade des Arts et Métiers – 33405 Talence Cedex

\* (auteur correspondant : [vincent.schick@bordeaux.ensam.fr](mailto:vincent.schick@bordeaux.ensam.fr))

**Résumé** - Les PCM (Phase Change Memory) développés par l'industrie microélectronique utilisent des verres chalcogénures des systèmes Ge-Sb-Te pour assurer le stockage de données informatiques par changement de structures cristallines. Le principe de stockage de l'information repose sur la différence de résistivité électrique entre l'état amorphe et l'état cristallin de ces verres, le passage entre ces différents états s'effectuant par chauffage (effet Joule). Il est fondamental, afin de maîtriser ces phénomènes de changement de phase pour le stockage des données, de connaître les propriétés thermiques de ces matériaux. On mesure ainsi la conductivité thermique de couche mince de faible épaisseur (100 nm – 800 nm) sur une plage de température de 25°C à 400°C. La résistance d'interface entre le GST et le diélectrique utilisé dans les PCM (ici du SiO<sub>2</sub>) est aussi estimée.

## Nomenclature

$T$	température, K	<i>Symboles grecs</i>	
$1/\beta$	Profondeur de pénétration optique	$\alpha$	diffusivité thermique, $m^2 \cdot s^{-1}$
$k$	Conductivité thermique, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\rho$	masse volumique $kg \cdot m^{-3}$
$C_p$	Capacité thermique massique $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	$\kappa$	coefficient d'extinction optique
$e$	épaisseur, m	$\lambda$	longueur d'onde (m)
$t$	temps, s	$\delta$	fonction de Dirac
<i>Indices</i>		$\varphi$	densité de flux, $W \cdot m^{-2}$
$d$	dépôt	$\omega$	pulsation, $s^{-1}$
$s$	substrat		

## 1. Introduction : les mémoires à changement de phase

Les technologies de stockage de l'information évoluent et une nouvelle voie de recherche arrive à maturité. Il s'agit d'une technologie basée sur le changement de phase de nouveaux matériaux semiconducteurs à des échelles nanométriques. Les matériaux pour mémoires à changement de phase (PCM : phase change memory) présentent une importante variation de certaines propriétés physiques lors du passage d'un état amorphe (pas d'ordre atomique à longue distance) à un état cristallin (état organisé). L'utilisation de matériaux à changement de phase dans le domaine de la microélectronique n'est pas nouvelle. La technologie RW (ReWritable) pour les Compact Disk emploie des alliages GeTe (Germanium Tellure) dont les valeurs du bit correspondent à l'état amorphe « transparent » et à l'état cristallin « opaque ». Dans le cas des alliages Ge<sub>a</sub>Sb<sub>b</sub>Te<sub>c</sub> (GST en abrégé), la variation très importante de la résistivité électrique lors du changement de structure de la phase amorphe à cristalline constitue le passage du 0 au 1 du bit des PRAM. Les alliages GST utilisés dans les mémoires à changement de phase peuvent se présenter sous de nombreux arrangements autour des trois éléments : Germanium (Ge), Tellure (Te) et antimoine (Sb). En raison de la présence de ces trois éléments chimiques dans ces alliages et du fait que l'on utilise ces matériaux sous la forme amorphe, on parle généralement de verres chalcogénures. L'alliage caractérisé ici et utilisé pour les PCM que nous avons étudié est le Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> qui possède les phases suivantes en fonction de la température [2] :

- amorphe jusqu'à 130°C
- cristallin cubique face centrée (*x-fcc*) de 130°C jusqu'à 300°C
- hexagonale compact (*x-hcp*) à partir de 300°C
- liquide vers 600°C

Comme cela est représenté sur la figure 1, la variation de résistivité électrique de cet alliage de GST entre l'état amorphe et l'état cristallin se décline sur 4 décades. Cet alliage présente en fonction de la phase les densités suivantes [3],  $5,87 \pm 0,2\% \text{ g cm}^{-3}$  en phase amorphe,  $6,27 \pm 0,2\% \text{ g cm}^{-3}$  en phase cubique face centrée et  $6,39 \pm 0,2\% \text{ g cm}^{-3}$  en phase hexagonale. Il s'agit de valeurs moyennes pour ce type d'alliage fonction de différentes températures de recuit. On peut considérer ces valeurs comme adéquates pour nos applications. Pour nos mesures et simulations on utilise la valeur de  $\rho \cdot C_p = 1,25 \cdot 10^6 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  [4]. Dans ce papier, en accord avec la littérature, nous considérons la valeur de  $\rho \cdot C_p$  constante avec la température.

L'optimisation du fonctionnement électrique de ces mémoires repose sur la connaissance des propriétés thermiques des éléments constitutifs. On trouve quelques résultats de mesure de conductivité thermique du GST dans la littérature. Quelques auteurs [6, 7] ont obtenus des résultats de conductivité thermique pour la phase cristalline pour les basses (50 à 300 K) et hautes températures (de l'ambiante jusqu'à 400°C). La seule étude couvrant le domaine (20°C-400°C) a été réalisée par Lyeo et al. [5] en partant de l'état amorphe et en observant donc les deux changement de phases : amorphe à *x-fcc* (à ~130°C) et *x-fcc* à *x-hcp* (à ~300°C). Des mesures effectuées par Battaglia et al. [8] en utilisant une méthode  $3\omega$  à température ambiante ont conduit aux résultats suivant :  $0,19 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  en phase amorphe,  $0,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  en phase cristalline cubique et enfin  $1,8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  en phase hexagonale (ces 2 états cristallins stables étant obtenus par recuit dans un four). On peut remarquer au passage que les propriétés thermiques ne varient pas en fonction de la température avec la même amplitude que la résistance électrique.

Toutefois, il faut noter que au vu des épaisseurs très petites déposées et de la variété des techniques de dépôt des GST utilisées, on peut craindre que les valeurs de conductivité thermique puissent aussi varier en fonction du procédé de déposition lui-même.

Dans la réalisation de la cellule PCM, on utilise un matériau diélectrique de type  $\text{SiO}_2$  pour séparer chaque cellule des autres afin de ne pas créer d'interférence thermique. Au vu de l'épaisseur de GST mis en œuvre dans une mémoire (à peu près 40 nm), on peut s'attendre à ce que la résistance thermique à l'interface GST- $\text{SiO}_2$  ne soit plus négligeable devant la résistance thermique de la couche de GST elle-même (à l'état cristallin cette résistance vaudrait par exemple  $40 \times 10^{-9} / 1,8 = 2,22 \times 10^{-8} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$ ).

Dans ce papier, nous montrons comment nous avons obtenu des mesures de conductivité de l'alliage de GST ainsi que de la résistance thermique d'interface entre le GST et le  $\text{SiO}_2$  sur le domaine de température (20-400°C) en partant de l'état amorphe. Une couche de  $\text{SiO}_2$  amorphe est tout d'abord réalisée sur un wafer de silicium. Cette couche est réalisée thermiquement (oxydation par recuit rapide) et son épaisseur finale est de 100 nm. L'alliage GST est ensuite déposé en couches minces par évaporation. 5 échantillons ont été réalisés avec des épaisseurs différentes de GST : 100, 210, 420, 630 et 840 nm.

## 2. Dispositif expérimental

Dans cette étude nous avons développé une mesure par radiométrie photothermique modulée. Le dispositif permet la mesure de la réponse à une excitation périodique de flux. C'est une mesure de type face avant étant donné qu'elle s'effectue sur le face excitée de l'échantillon. Le montage est décrit figure 2 sur laquelle on note :

- Un laser  $\text{Ar}^+$  qui fournit l'excitation photothermique. Il est utilisé à la longueur d'onde de 514 nm (puissance ~500 mW mesurée en continue sur l'échantillon à partir d'un radiomètre). Le faisceau laser de profil spatial gaussien est modulé en temps sous la forme de créneaux à l'aide d'un modulateur acousto-optique sur une plage de 100 Hz à 100 kHz.
- L'échantillon, qui reçoit l'excitation laser, est placé à la focale d'un miroir parabolique off axis. Le signal infrarouge de réponse à l'excitation est ainsi collecté et focalisé vers un mono détecteur photoconducteur HgCdTe (plage spectrale de 2-12 $\mu\text{m}$ ) [Jusdon J15D12].
- On utilise un amplificateur à détection synchrone [Salford SR 830] pour mesurer, sur la plage de fréquence 100Hz-100kHz, l'amplitude et la phase entre le signal d'excitation (référence photodiode Si) et la mesure.
- Un micro four, couplé à un dispositif permettant de créer un vide poussé ( $10^{-5}$ mbar) ou de travailler sous atmosphère inerte (gaz neutre) est utilisé pour faire varier la température de l'échantillon.

La profondeur d'absorption d'un rayonnement optique par un matériau dépend de son coefficient d'extinction optique  $\kappa$  (partie imaginaire du coefficient réfraction complexe) et de la longueur d'onde du rayonnement incident  $\lambda$ . Cette profondeur de pénétration est alors  $1/\beta = \lambda/4\pi\kappa$ . Pour le GST (dont le coefficient d'extinction varie en 2,5 et 3,5 pour l'état amorphe et cristallin respectivement), cette profondeur d'absorption peut donc être non négligeable vis-à-vis de l'épaisseur du dépôt elle-même. Nous avons alors décidé de déposer une couche de platine à la surface du GST (coefficient  $\kappa$  du platine égal à 3,5 à 514 nm). Un calcul précis nous montre alors que 30 nm de Pt sont suffisant pour réaliser une absorption surfacique du flux à la surface du GST (la couche de Pt est supposée parfaitement isotherme pour toutes les fréquences balayées).

D'autre part, la couche de platine permet aussi d'éviter l'oxydation du dépôt de GST ainsi que son évaporation prématurée lors de la montée en température.

Il faut bien noter ici que ni la température à la surface de l'échantillon, ni le flux de chaleur appliqué sur celui-ci, ne sont mesurés. Par contre notre approche nécessite de connaître très précisément les variations des propriétés du substrat (wafer en Si) et de la couche de SiO<sub>2</sub> en fonction de la température. Ces propriétés en fonction de la température sont données dans [9].

Nous savons que si nous réalisons de très petites variations de température sur la face avant du matériau, alors le signal mesuré sera linéairement proportionnel à ces variations. En effet, l'émittance hémisphérique totale étant :  $M = \varepsilon \sigma T^4$ , elle peut s'écrire  $\varepsilon \sigma T^3 \Delta T$ , où  $\Delta T$  étant la variation de température à la surface de notre échantillon. Cette hypothèse de linéarité est fondamentale pour l'utilisation des mesures dans le modèle du transfert de chaleur dans l'échantillon décrit juste après. Cette hypothèse a été validée sur un échantillon de tungstène dont les propriétés sont parfaitement connues en fonction de la température (on trace les valeurs de l'amplitude et de la phase pour différentes valeurs du flux d'excitation à quelques fréquences et on vérifie la linéarité).

### 3. Modèle du transfert de chaleur dans l'échantillon

La modélisation du transfert de chaleur au sein de l'échantillon dans la configuration expérimentale est simple si le transfert est linéaire et si le régime de conduction de Fourier est vérifié. La première hypothèse a été vérifiée comme nous l'avons signalé précédemment. La deuxième hypothèse de travail a été validée au travers d'une expérience de thermo - réflectométrie picoseconde (ces résultats obtenus ne peuvent pas être présentés ici pour des raisons de place). Il a ainsi été montré que le libre parcours moyen des phonons dans le GST est de l'ordre de 9,8 nm ce qui est bien en deçà de notre épaisseur minimale (100 nm). Néanmoins, il faut bien noter que même si l'épaisseur du dépôt est du même ordre de grandeur ou bien inférieure au libre parcours moyen des phonons, alors il est bien sûr toujours possible de mesurer la résistance  $R$  du dépôt. Par contre, dans ce cas, il ne sera pas possible de la relier à la conductivité thermique ( $R = e/k$ ).

A fréquence élevée (>1000Hz), le rayon de la zone excitée (diamètre du spot laser ~3,5 mm) étant grande devant l'épaisseur des couches, le transfert de chaleur est supposé unidirectionnel. Le transfert de chaleur dans le multicouche GST/SiO<sub>2</sub>/Si est donc décrit par les relations suivantes :

$$\frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad 0 \leq z \leq e_i, \quad t > 0, \quad i = \text{GST, SiO}_2, \text{Si} \quad (1)$$

Conditions limites :

$$\begin{aligned} -k_{\text{GST}} \frac{\partial T}{\partial z} &= \varphi_0 \cos(\omega t), \quad z = 0, \quad t > 0 \\ T &= 0, \quad z = e_T = e_{\text{GST}} + e_{\text{SiO}_2} + e_{\text{Si}}, \quad t > 0 \\ T_{\text{GST}} - T_{\text{SiO}_2} &= R_c \varphi, \quad z = e_{\text{GST}}, \quad t > 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Condition initiale :

$$T = 0, \quad 0 \leq z \leq e_T, \quad t = 0 \quad (3)$$

La relation (1) traduit la diffusion de la chaleur dans les 3 couches ( $\alpha_i$  étant la diffusivité thermique de chaque couche). La première ligne dans la relation (2) décrit qu'un flux périodique de fréquence angulaire  $\omega = 2\pi f$  est imposé à la surface de l'échantillon. La deuxième ligne correspond au fait que la température est imposée sur la face arrière de l'échantillon. En fait, cette température est imposée par le four et donc la température initiale de l'échantillon n'est pas nulle. Néanmoins, comme la perturbation thermique générée est petite, les variations de température restent dans le domaine de linéarité et on peut donc effectuer un changement de variables pour ramener cette température initiale (et donc par conséquent la condition de température imposée sur la face arrière) à zéro. La troisième ligne de la relation (2) introduit la résistance thermique  $R_c$  à l'interface GST/SiO<sub>2</sub>. Nous avons négligé intentionnellement les résistances aux interfaces Pt/GST et SiO<sub>2</sub>/Si étant donné la condition de flux imposé et la façon dont a été réalisée la couche de SiO<sub>2</sub> (recuit thermique). Pour résoudre le problème précédent, nous avons utilisé la méthode de transformée intégrale (méthode très classique pour notre configuration et donc non décrite ici). Ceci conduit à exprimer la température sur la face avant en fonction du flux dans l'espace des fréquences sous la forme :

$$\theta(j\omega) = F(j\omega)\psi(j\omega) \quad (4)$$

Le module et l'argument de la fonction de transfert  $F(j\omega)$  obtenue correspondent à l'amplitude et à la phase mesurées au niveau de la détection synchrone.

## 4. Résultat et discussions

Les mesures sont effectuées sous atmosphère contrôlée (Argon) et non sous vide. En effet, nous avons constaté que la couche de platine se dégradait fortement lors de la dépressurisation de la chambre de mesure. Ces dégâts sont visibles à l'œil nu et confirmés par microscopie électronique.

Pour chaque point en température, nous attendons 10 minutes avant d'effectuer le balayage en fréquence. En effet, nous avons constaté que malgré la faible épaisseur des dépôts, il est nécessaire de respecter ce délai pour que les changements de structure au sein du matériau (amorphe vers *x-fcc* puis *x-hcp*) soient effectifs. Pour chaque valeur de la température, on fait varier la fréquence sur le domaine (1,2-98 KHz, 10 points). La durée d'une expérience pour la caractérisation d'un échantillon est d'environ 8 heures.

Nous utilisons la méthode de minimisation de Levenberg - Marquardt pour identifier, à chaque température, la résistance thermique de la couche de GST intégrant la résistance d'interface ( $R = R_i + e_{\text{GST}}/k_{\text{GST}}$ ). La figure 3 montre la variation de conductivité thermique en fonction de la température pour l'épaisseur de GST égale à 420 nm. A 130°C, on observe très clairement le premier changement de phase amorphe vers *x-fcc*. Une autre variation, moins visible, de conductivité thermique est présente autour de 300°C qui correspond au changement de phase *x-fcc* vers *x-hcp*. Sur la figure 4, nous avons représenté la variation de résistance thermique pour les 5 épaisseurs de GST, aux 3 températures : 100°C (amorphe), 150°C (*x-fcc*) et 400°C (*x-hcp*). La variation non linéaire à l'état amorphe pour les 2 plus grandes épaisseurs (630 et 840 nm) s'explique par le fait que ces dépôts sont réalisés par passes successives ce qui a pour conséquence de générer des interfaces thermiquement résistants (la mise en évidence de ces interfaces a été démontré par mesure HRTEM). En extrapolant les 3 régressions linéaires à épaisseur nulle, on trouve que la résistance d'interface à l'état amorphe est  $R_i = 5 \times 10^{-7} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$  alors qu'elle n'est plus que de  $R_i = 5 \times 10^{-8} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$  à l'état cristallin. Notons que nous avons introduit ces valeurs dans les mesures de résistance thermique mesurées  $R$  pour trouver la variation de conductivité thermique du GST représenté sur la figure 3. On retrouve des valeurs déjà obtenues dans la littérature, à savoir :  $0,19 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  en phase amorphe,  $0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  en phase cristalline cubique et enfin  $2,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  en phase hexagonale. Ceci étant, nous avons observé une variabilité de la mesure pour la phase hexagonale qui s'étend de 1,5 à  $2,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Cette variabilité s'explique par le fait que, comme cela a été confirmé par des mesures XRD, la phase cristalline n'est pas tout à fait *hcp* mais qu'il reste encore une partie de *fcc* (jusqu'à 20% sur certains échantillons). La raison n'est pas encore connue à ce jour. Ceci explique aussi pourquoi nous n'observons pas sur l'ensemble de nos échantillons un retour stable lorsque la température décroît, la phase *fcc* étant métastable.

## 5. Conclusions et perspectives

Le dispositif de radiométrie photothermique modulée nous a permis de déterminer une valeur de conductivité thermique d'une couche mince d'un alliage semiconducteur  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  sur une large plage de température (50-400°C). Notre but étant d'effectuer des caractérisations thermique sur l'ensemble des éléments composant une cellule mémoire à changement de phase, nous avons appliqué cette méthode plus largement à tous les éléments composant la mémoire (électrode métallique, éléments d'isolation, éléments chauffant de la mémoire). Nous avons d'autre part déduit de ces mesures la résistance thermique d'interface entre GST et  $\text{SiO}_2$ .

Dans un deuxième temps nous allons étudier des empilements de couches de matériaux mis en œuvre dans la mémoire afin d'étudier les résistances thermiques aux interfaces entre les différentes couches.

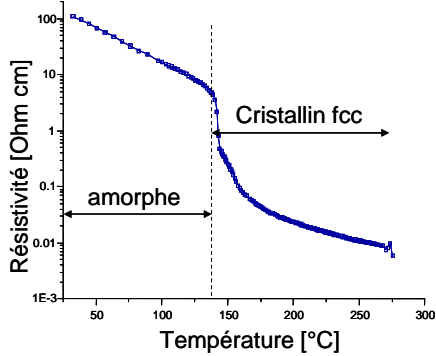
La plage de température doit aussi être élargie ( $T > 600^\circ\text{C}$ ) afin d'effectuer des mesures de propriétés thermiques sur le GST liquide, en effet l'obtention d'un GST amorphe nécessite de réaliser une hypertexte de GST liquide lors du fonctionnement de la mémoire.

Enfin d'autres méthodes seront utilisées, telle que la thermoréflexométrie picoseconde, afin de travailler sur une autre échelle temporelle ( $10^{-12}$ - $10^{-9}$  sec) et ainsi d'avoir accès à d'autres propriétés thermiques comme l'effusivité et la diffusivité thermique. D'autre part, cette technique expérimentale doit permettre d'étudier plus en détails le transfert de chaleur aux interfaces en fonction de la température.

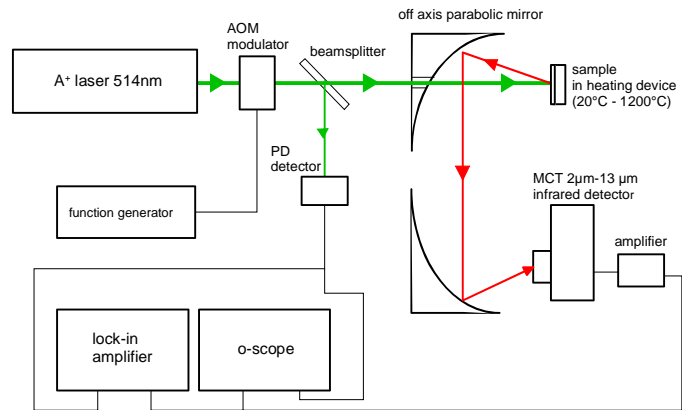
## Références

- [1] K. Wang, D. Wamwangi, S. Ziegler, C. Steimer, M. J. Kang, S. Y. Choi, and M. Wuttig, *Influence of Sn doping upon the phase change characteristics of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$*  - Phys. Stat. Sol. **201**, 3087–3095 (2004)
- [2] Walter Kamande Njoroge- Phase Change Optical Recording - *Preparation and X-ray Characterization of  $\text{GeSbTe}$  and  $\text{AgInSbTe}$  films*, PhD, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2001

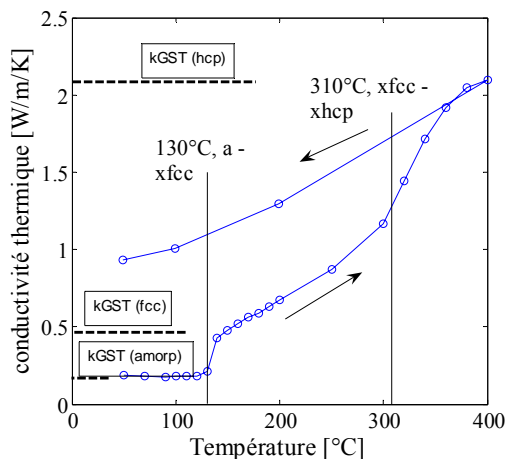
- [3] K. Walter and I. Njoroge, *Density changes upon crystallization of  $Ge_2Sb_{2.04}Te_{4.74}$  films* – J. Vacuum, Surfaces, and Films
- [4] Peng, Cheng, and Mansuripur, *Experimental and theoretical investigations of laser-induced crystallization and amorphization in phase-change optical recording media*, J. Appl. Phys. **82**, No. 9, 1 November 1997
- [5] H.-K. Lyeo, D. G. Cahill, B.-S. Lee, and J. R. Abelson, *Thermal conductivity of phase-change material  $Ge_2Sb_2Te_5$* , App. Phys. Lett. **89**, 151904 (2006).
- [6] E.-K. Kim, S.-I. Kwun, S.-M. Lee, H. Seo and J.-G. Yoon, *Thermal boundary resistance at  $Ge_2Sb_2Te_5/ZnS:SiO_2$  interface*, App. Phys. Lett. **76**, 3864 (2000).
- [7] M. Kuwahara, O. Suzuki, Y. Yamakawa, N. Taketoshi, T. Yagi, P. Fons, T. Fukaya, J. Tominaga and T. Baba, *Measurement of the thermal conductivity of nano-meter scale thin films by thermoreflectance phenomenon*, Process Diagnosis and Control MNE'06 Micro- and Nano- Engineering (2006).
- [8] R. Fallica, J.-L. Battaglia, S. Cocco, C. Monguzzi, A. Teren, C. Wiemer, E. Varesi, R. Cecchini, A. Gotti, M. Fanciulli, *Thermal and electrical characterization of materials for PCM cell*, ECTP conference, Pau (2008).
- [9] A. Kusiak and J.-L. Battaglia, *CuO thin films thermal conductivity and interfacial thermal resistance estimation*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **35**, 17-27 (2006).
- [9] *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, by Martienssen and Warlimot Editors, Springer (2005).



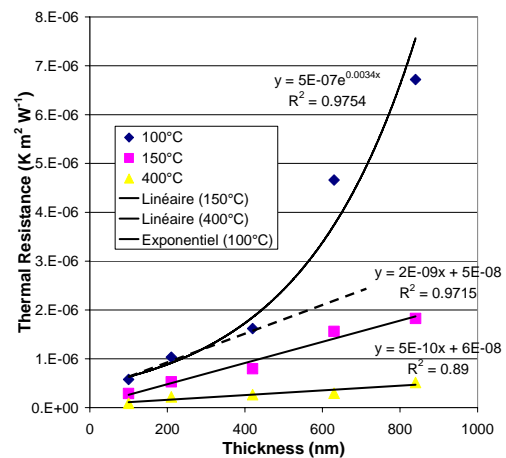
**Figure 1** : variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour un  $Ge_2Sb_2Te_5$  (mesures réalisées par méthode de Van der Pauw au laboratoire MDM).



**Figure 2** : Schéma du montage expérimental de radiométrie photothermique utilisé pour la caractérisation des couches minces GST.



**Figure 3** : Conductivité thermique du  $Ge_2Sb_2Te_5$  pour deux valeurs de l'épaisseur de dépôt (420 et 630 nm) recouvert d'un film de platine (30nm) sur la plage de température 50-400°C



**Figure 4** : variation de la résistance thermique en fonction de l'épaisseur pour la détermination simultanée de la conductivité thermique du GST et de la résistance d'interface GST-SiO2.

