

# Comportement thermo - acoustique d'une interface métal – semiconducteur à changement de phase.

Jean-Luc Battaglia<sup>1</sup>, Vincent Schick<sup>1</sup>, Andrzej Kusiak<sup>1</sup>, Clément Rossignol<sup>2</sup>, Claudia Wiemer<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Transferts Écoulements Fluides Énergétique (TREFLE) UMR 8508  
Esplanade des Arts et Métiers – 33405 Talence Cedex

<sup>2</sup>Laboratoire de Mécanique Physique (LMP) UMR 5469  
Université Bordeaux 1 351, Cours de la Libération – 33405 Talence cedex

<sup>3</sup>Laboratorio MDM, IMM-CNR, Via C. Olivetti 2, 20468 Agrate Brianza, MB, Italy.

\*(auteur correspondant : jean-luc.battaglia@ensam.eu

**Résumé** - La technique pompe - sonde résolue en temps est utilisée pour étudier les propriétés thermiques et mécaniques d'une couche de Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (GST) déposée sous forme de film sur un substrat de silicium. Une couche d'aluminium de quelques nanomètres d'épaisseur est déposée sur la couche de GST ; elle joue le rôle de transducteur optique et thermique pour l'expérience pompe – sonde. Cette étude est réalisée en fonction de la température de l'échantillon. La connaissance préalable des propriétés thermique de la couches de GST en fonction de la température (mesurées par radiométrie photothermique module) nous ont permit de nous intéresser plus précisément aux caractéristiques thermiques de l'interface AL - GST. L'expérience pompe – sonde aux temps courts (quelques picosecondes permet aussi de révéler le comportement acoustique de l'interface et donc de mettre en évidence l'adhésion de la couche d'aluminium sur le GST et ceci dans le domaine 25°C – 400°C de température. Les résultats nous ont permis de trouver une augmentation très significative de la résistance thermique d'interface en fonction de la température croissante. Cette variation résulte principalement du changement de phase amorphe - cristallin et cristallin *fcc* vers cristallin *hcp* au fur et à mesure que la température augmente.

## Nomenclature

$T$	Température, $K$		
$l/\beta$	Profondeur de pénétration optique, $m$	<i>Symboles grecs</i>	
$k$	Conductivité thermique, $W.m^{-1}.K^{-1}$	$\alpha$	Diffusivité thermique, $m^2.s^{-1}$
$C_p$	Capacité thermique massique $J.kg^{-1}.K^{-1}$	$\beta$	inverse de profondeur de pénétration optique $m^{-1}$
$e$	Epaisseur, $m$	$\rho$	Masse volumique $kg.m^{-3}$
$f_m$	Fréquence de modulation $Hz$	$\kappa$	Coefficient d'extinction optique
$j$	Variable complexe	$\lambda$	Longueur d'onde $m$
$p$	Variable de Laplace	$\varphi$	Densité de flux $W.m^{-2}$
$R$	Réfectivité	$\theta$	Température transformée (Laplace)
$R_0$	Réfectivité à température ambiante	$\tau$	temps de thermalisation $s$
$S$	mesure à la détection synchrone $V$		
$t$	Temps, $s$	<i>Indices</i>	
$t_s$	Temps de retard pompe-sonde $s$	$Al$	Aluminium
$T$	Durée de répétition d'impulsion $s$	$GST$	Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>
$TBR$	Résistance thermique d'interface $m^2.K.W^{-1}$		

## 1. Introduction

Les matériaux à changement de phase sont étudiés de manière intensive Durant ces dernières années à cause de l'intérêt qu'ils présentent vis-à-vis de la nouvelle génération de mémoire non volatiles (encore appelées mémoire à changement de phase MCP) [1,2]. Le

fonctionnement des MCP repose sur l'utilisation de matériaux chalcogénures qui sont des allotropiques semiconducteurs appartenant aux groupes IV, V et VI de la classification périodique. Ils peuvent passer de l'état amorphe à cristallin de manière réversible et rapide (quelques nanosecondes) en entraînant des variations très significatives de la conductivité électrique (variations sur 4 décades) et ainsi conduire à un stockage de bit d'information. L'alliage  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , communément nommé GST, est un des alliages chalcogénures les plus utilisés actuellement [3]. Il est stable à température ambiante des phases amorphe et hexagonal (*hcp*), et métastable pour la phase cubique faces centrées (*fcc*) [4,5]. La transition amorphe/*fcc* apparaît à 130°C alors que la transition *fcc/hcp* apparaît à 350°C. La température de fusion est approximativement de 600°C. La transformation amorphe/cristallin est réversible : en chauffant le GST en phase amorphe jusqu'à la température de transition vitreuse conduit à la phase cristalline, en amenant la phase cristalline jusqu'à température de fusion et en refroidissant rapidement l'alliage (trempe) on retrouve la phase amorphe.

La simulation du comportement électrique des MCP repose donc sur une parfaite maîtrise des transferts de chaleur dans ces dispositifs et donc sur la connaissance des propriétés thermiques des matériaux en présence. La masse volumique de l'alliage varie en fonction de la structure cristalline [6]: 5,87 g.cm<sup>-3</sup> en phase amorphe, 6,27 g.cm<sup>-3</sup> en phase *fcc* et 6,39 g.cm<sup>-3</sup> en phase *hcp*. La capacité thermique par unité de volume du GST-225, ne dépend pas de la structure cristallographique à température plus grande que la température de Debye et est égale à :  $\rho C_p = 1.28 \times 10^6 \text{ J.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$ . Nous avons présenté dans des précédentes communications [8, 9] la mesure de la conductivité thermique par radiométrie photothermique modulée dans le domaine de fréquence [ $10^3$ - $10^5$ ] Hz, le résultat est présenté en figure 1. La vitesse du son longitudinale a été mesurée par acoustique picosecondes [7] et est égale à 2,25 nm.ps<sup>-1</sup>, 3,19 nm.ps<sup>-1</sup> et 3,3 nm.ps<sup>-1</sup> pour les phases amorphes, *fcc* et *hcp* respectivement. L'objet de la présente communication est de montrer l'influence de la résistance thermique d'interface entre le GST et les électrodes métalliques. En effet, étant donné les très petites épaisseurs de couche mises en jeu, la résistance d'interface pourrait être du même ordre de grandeur que la résistance thermique de la couche elle-même. Les présents travaux ont donc pour objectif de mesurer la résistance d'interface entre une couche de GST de 210 nm d'épaisseur et une couche d'aluminium de 20 nm d'épaisseur en fonction de la température. Nous utilisons pour cela le dispositif de réflectométrie pompe-sonde résolu en temps.

## 2. Dispositif expérimental : thermo-réflectométrie résolu en temps

Pour réaliser nos mesures, nous avons utilisé un banc dit « d'acoustique picoseconde » développé par le LMP pour étudier les phénomènes de propagation d'onde acoustique à l'échelle du nanomètre et de la picoseconde [7]. Cette technique permet d'étudier la réponse d'un matériau à une perturbation ultra brève (100 fsec soit 0,1 psec) en mesurant les variations de réflectivité induite par celle-ci à sa surface. Dans le cadre d'une mesure en thermo-réflectométrie la variation de réflectivité  $\Delta R/R_0$  est supposée proportionnelle à la variation de température à la surface du matériau. La technique de thermo-réflectométrie pompe sonde résolue en temps est détaillée en figure 2. Un laser Ti:saphir produit une impulsion laser de 100 fsec à une longueur d'onde 800 nm avec une fréquence de répétition de 80 Mhz (donc un temps de répétition de  $T=12$  nsec). Le faisceau Laser est ensuite divisé en deux par un cube polarisant :

- Un faisceau dit « pompe », va chauffer la surface de l'échantillon. La puissance de pompe reçue par l'échantillon est de 2 mW, le spot ayant un diamètre de 20  $\mu\text{m}$ . Avant d'arriver

sur l'échantillon le faisceau pompe passe dans un cristal doubleur de fréquence pour diviser par deux sa longueur d'onde, afin de le différencier du faisceau sonde.

- Un faisceau dit « sonde » qui va être réfléchi par la surface du matériau puis renvoyé vers une photodiode en silicium pour mesurer la variation relative  $\Delta R/R_0$  de réflectivité à la surface de l'échantillon. L'impulsion sonde est décalée temporellement par rapport à l'impulsion pompe en augmentant la distance parcourue par le faisceau sonde par rapport à la pompe. On utilise pour cela un dispositif de translation mécanique de miroir en coin de cube appelé « ligne à retard ». En faisant varier cette distance on fait varier proportionnellement le décalage temporel entre les deux impulsions, ce qui nous permet de mesurer l'intégralité de la courbe de relaxation entre deux impulsions en réflectométrie. La puissance de sonde reçue par l'échantillon est de 0,12 mW, le spot ayant un diamètre de 20  $\mu\text{m}$ . La puissance de pompe est nettement supérieure à la puissance du faisceau sonde de façon à ce que cette dernière ne perturbe pas le champ de température généré par la pompe.

Le faisceau pompe est modulé à l'aide d'un modulateur acousto-optique à une fréquence de  $f_m=330$  kHz. Un amplificateur à détection synchrone Stanford Research SR 830 utilisant ce signal de modulation comme référence permet d'extraire du signal électrique en sortie de la photodiode. La fréquence de modulation est choisie en raison de la densité spectrale de bruit. En effet à 330kHz on est moins perturbé par des signaux de liés à des émissions électromagnétiques ou à des vibrations mécaniques. On effectue aussi plusieurs translations de ligne à retard et on additionne les signaux enregistrés à chaque passage afin de moyennner le signal reçu et d'améliorer le rapport signal sur bruit.

Pour maintenir nos échantillons en température on utilise une platine chauffante LINKAM TS 1000 couplé à un dispositif permettant de travailler sous atmosphère inerte (Argon) permet d'étudier les échantillons couches minces en température.

Notons que l'absorption du faisceau pompe au sein de la couche d'aluminium est donnée par  $1/\beta = \lambda/4\pi\kappa$ , où le coefficient d'extinction optique est  $\kappa_{400\text{nm}}= 3,92$  à 400 nm et  $\kappa_{800\text{nm}}=8,06$  à 800 nm.

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

En se basant sur le modèle à 2 températures (une température de réseau et une température électronique) nous avons montré dans une étude précédente [10] que la thermalisation entre réseau et gaz d'électrons est obtenue à partir d'un temps  $\tau=10$  psec. L'utilisation du modèle de Fourier n'est donc permise qu'au-delà de ce temps caractéristique. Pour les durées d'expérience réalisées (10 nsec) la couche de GST se comporte comme un milieu semi infini. Le transfert est d'autre part considéré comme unidirectionnel étant donné le diamètre de la tâche laser devant la profondeur de pénétration de la chaleur durant un flash. On admet qu'il n'y a pas de pertes de chaleur significative sur le face excitée pour la durée de l'expérience. En notant  $T_{Al}(t)$  le température de la couche d'aluminium supposée uniforme à chaque instant  $t > \tau$ , on a :

$$(\rho C_p e)_{Al} \frac{dT_{Al}}{dt} = -\varphi$$

Si  $T_{Al}(0)$  est la température initiale de la couche d'Al à l'instant initial, l'application de la transformée de Laplace à la relation précédente conduit à ( $p=j\omega$ ) :

$$(\rho C_p e)_{Al} (p \theta_{Al}(p) - T_{Al}(0)) = - \frac{\theta_{Al}(p)}{TBR_{Al-GST} + \frac{1}{\sqrt{(k \rho C_p)_{GST} \sqrt{p}}}}$$

La figure 3 donne une illustration de ce modèle à partir de la représentation par impédances thermiques bien pratique pour comprendre le lien entre transfert et modèle. Un calcul simple basé sur la théorie des distributions permet de prendre en compte la répétition du faisceau pompe et donne la réponse mesurée par la détection synchrone (partie réelle) :

$$S(t_s) = \sum_{i=-\infty}^{\infty} \theta_{Al} \left( j 2 \pi \left( \frac{i}{T} + f_m \right) \right) \exp \left( \frac{j 2 \pi i t_s}{T} \right)$$

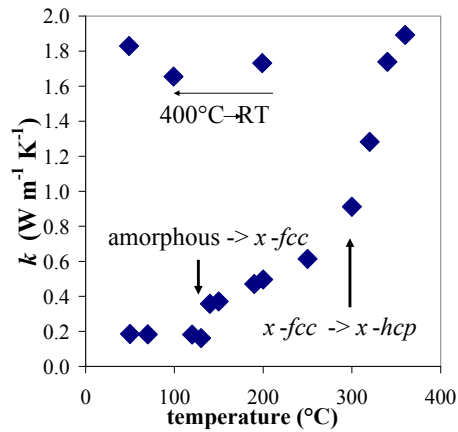
quand  $t_s$  varie de 0 à  $T$ .

#### 4. Résultats et discussion

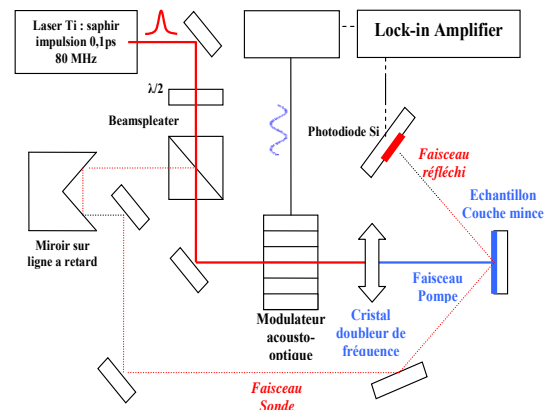
Les résultats expérimentaux de variation relative de réflectivité sont reportés sur la figure 4. On constate que le comportement transitoire est très différent d'une température à l'autre et que d'autre part la ligne de base pour chaque réponse varie aussi très significativement. Ce résultat démontre donc bien d'une part le changement de la conductivité thermique du GST en fonction de la température mais aussi le changement de TBR nécessaire pour expliquer de telles variations. Nous avons vérifié que la variation relative de la ligne de base était parfaitement cohérente avec la variation relative de résistance thermique de la couche de GST  $e_{GST}/k_{GST}$  (où la conductivité thermique  $k_{GST}$  provient des données portées sur la figure 1), comme cela est représenté sur la figure 5. Une analyse des surfaces des échantillons testés par microscopie à électrons secondaires montre une rapide dégradation de la couche d'Al à partir de 320°C. Nous utilisons les propriétés de la couche de GST (notamment la conductivité thermique reportée en figure 1) pour estimer la résistance thermique (TBR) à l'interface Al/GST en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt (LM). En effet, l'identification simultanée de la conductivité et de la TBR est difficile car les 2 valeurs sont très proches et la dépendance linéaire des fonctions de sensibilité plus importante, et donc conduisant à un faible domaine de confiance des paramètres estimés par la méthode de LM. Les résultats sont reportés sur la figure 6. Sur la même figure nous avons reportés les résultats pour l'interface or (30 nm)-GST (210 nm). Bien que nous ayons une incertitude assez forte sur les résultats présentés, nous constatons une évolution très importante de la TBR lors du passage *fcc/hcp*. En effet ce passage se traduit par une croissance cristalline importante et une orientation préférentielle des grains qui tendent à détruire l'interface entre le GST avec les métaux déposés. Ce résultat est confirmé par la mesure des ondes acoustiques durant les premiers instants de l'expérience. L'observation sur le domaine temporel 0-50 psec montre la variation de l'onde acoustique en fonction de la température d'essai (voir la figure 7). La période de l'onde est d'environ 10 psec, ce qui correspond au temps de voyage aller-retour de l'onde dans la couche de GST. L'atténuation de l'onde acoustique est très variable en fonction de la température : plus la température est élevée et moins l'onde est amortie. Nous pouvons donc relier la détérioration de la TBR mesurée à l'adhésion de la couche métallique sur le GST lorsque la température augmente. Cette perte d'adhésion est reliée très significativement à la structure cristalline du GST lors du passage *fcc/hcp*. Néanmoins, il faut aussi envisager une contribution de diffusion chimique des espèces de part et d'autre de l'interface lorsque la température augmente. Ceci a été démontré par une analyse de la répartition des espèces selon la profondeur dans l'échantillon par technique Tof-SIMS (time of flight second ions mass spectroscopy).

## Références

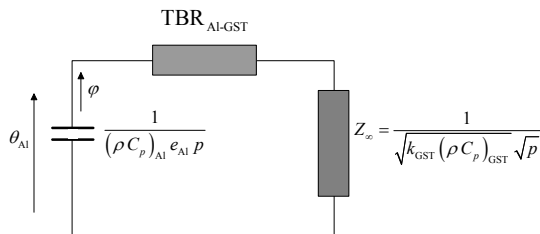
- [1] Wuttig M (2005), *Nature Mater.* **4**, 265
- [2] Lankhorst M, Ketelaars B and Wolters R, (2005), *Nature Mater.* **4**, 347
- [3] Kolobov A, Fons P, Frenkel A, Ankudinov A, Tominaga J and Uruga T, (2004), *Nature Mater.* **3**, 703
- [4] Yamada N and Matsunaga T, (2000), *J. Appl. Phys.* **88**, 7020
- [5] Y Park, J Lee, M Youm, Y Kim and H Lee, (2005), *J. Appl. Phys.* **97**, 093506
- [6] Njoroge W K, Woltgns H W, Wuttig M, (2002), *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 230
- [7] Lyeo H, Cahill D, Lee B, Abelson J, Know M, Kim K, Bishop S, and Cheong B, (2006), *Appl. Phys. Lett.* **89**, 151904
- [8] Battaglia J-L, Kusiak A, Schick V, Cappella A, Wiemer C, Longo M, Varesi E, (2010), *J. Appl. Phys.* **107**, doi. 10.1063/1.3284084
- [9] V. Schick, A. Cappella, J.-L. Battaglia, A. Kusiak, Congrès Français de Thermique, 3-6 juin 2009, Editions Société Française de Thermique, Vannes, France.
- [10] Battaglia J-L, Kusiak A, Rossignol C, Chigarev N, (2007), *Phys. Rev. B* **76**, 184110



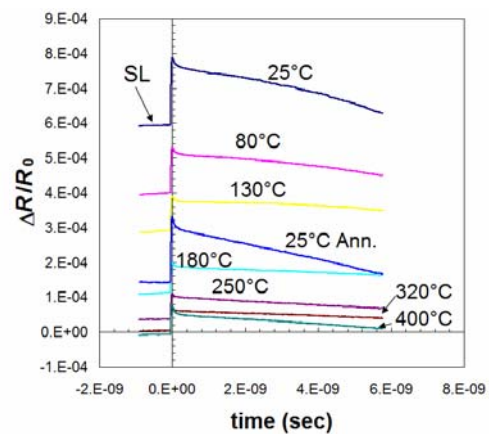
**Figure 1 :** Conductivité thermique du  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  mesurée par radiométrie photothermique modulée sur la plage de température 50 - 400°C.



**Figure 2 :** Schéma du montage expérimental de thermo-réflexométrie picoseconde résolue en temps.



**Figure 3 :** représentation du modèle de transfert de chaleur dans le système Al-GST.



**Figure 4 :** réponse expérimentale obtenue par thermo-réflexométrie à différentes températures.

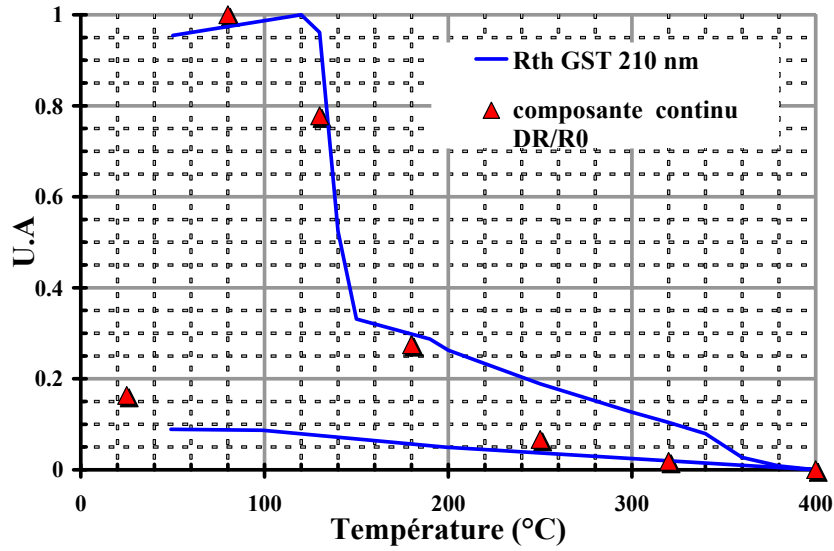


Figure 5 : variation relative de la ligne de base et de la résistance thermique de la couche de GST déduite des données de la figure 1.

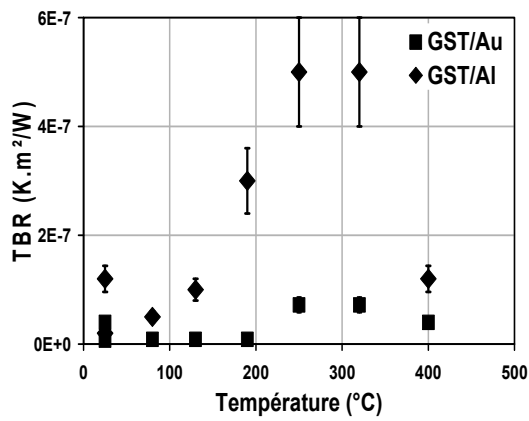


Figure 6 : variation de la résistance thermique à l'interface Al-GST (et comparaison avec AU-GST) en fonction de la température.

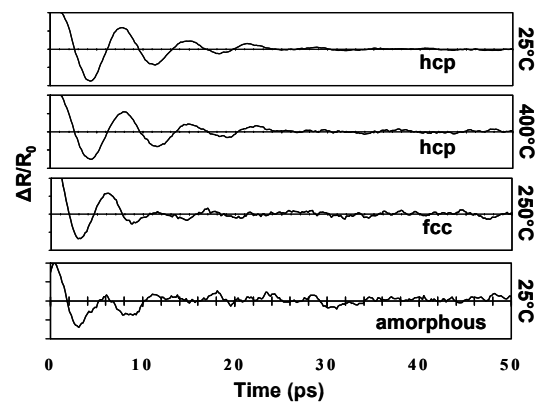


Figure 7 : mise en évidence de la mise en résonance de la couche d'Al en fonction de la température.