

# Caractérisation thermique d'une couche mince de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ en fonction de la température dans une expérience pompe-sonde résolue en temps.

Vincent SCHICK<sup>1\*</sup>, Jean-Luc BATTAGLIA<sup>1</sup>, Andrzej KUSIAK<sup>1</sup>, Clément ROSSIGNOL<sup>2</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

\*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. 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 l'effusivité thermique de couche mince de 210 nm d'épaisseur sur une plage de température de 25°C à 250°C. Les mesures sont réalisées par thermo-réfectométrie résolue en temps. On étudie ainsi la réponse d'un échantillon à une impulsion de 100 fs sur une durée de 6 ns. L'estimation des propriétés thermiques se fait en utilisant un modèle basé sur la loi de Fourier.

## Nomenclature

$l/\beta$	Profondeur de pénétration optique, $m$	<i>Symboles grecs</i>	
$C_p$	Capacité thermique massique $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	$\alpha$	Diffusivité thermique, $m^2 \cdot s^{-1}$
$e$	Epaisseur, $m$	$\kappa$	Coefficient d'extinction optique
$h$	Coefficient de transfert thermique $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	$\lambda$	Longueur d'onde $m$
$k$	Conductivité thermique, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$\rho$	Masse volumique $kg \cdot m^{-3}$
R	Réfectivité		
$Rt$	Résistance thermique d'interface $K \cdot m^2 \cdot W^{-1}$	<i>Indices et exposants</i>	
$t$	Temps, $s$	$i$	Numéros de couche
$T$	Température, $K$	$j$	Numéros d'interface
Z	Impédance thermique		

## 1. Introduction

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  $\text{Ge}_a\text{Sb}_b\text{Te}_c$  (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 PCM [1,2]. Les alliages GST utilisés dans les mémoires à changement de phase peuvent se présenter sous de nombreux arrangements stoechiométriques 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  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  qui possède les phases suivantes en fonction de la température [3] :

- amorphe jusqu'à  $130^\circ\text{C}$
- cristallin cubique à faces centrées (*x-cfc*) de  $130^\circ\text{C}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$
- hexagonale (*x-hcp*) à partir de  $300^\circ\text{C}$
- liquide vers  $600^\circ\text{C}$

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 [4]. Cet alliage présente en fonction de la phase les masses volumiques suivantes [4],  $5,87 \pm 1,2\% \text{ g cm}^{-3}$  en phase amorphe,  $6,27 \pm 1,2\% \text{ g cm}^{-3}$  en phase cubique face centrée et  $6,39 \pm 1,2\% \text{ g cm}^{-3}$  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 simulations on utilise la valeur de  $\rho C_p = 1,25 \times 10^6 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-3}$  [5]. Cependant on s'accorde dans la littérature à considérer cette valeur comme constante sur les plages de température que nous étudions ( $20\text{-}400^\circ\text{C}$ ).

L'optimisation du fonctionnement électrique des mémoires à changement de phase repose sur la connaissance des propriétés thermiques des éléments constitutifs et donc notamment du GST. Au vu des épaisseurs déposées (de l'ordre de la centaine de nanomètres) et de la variété des techniques de dépôt des GST utilisées, on peut craindre que les valeurs des propriétés thermiques soient plus ou moins éloignées de celle du matériau en volume. Lors d'une précédente étude [6], nous avons mesuré, sur le domaine de température [ $50\text{-}400$ ]°C, la conductivité thermique d'une couche mince de GST ainsi que la résistance thermique de contact entre la couche de GST et la couche de  $\text{SiO}_2$  obtenue par recuit rapide du substrat de silicium (voir figure 2). La technique utilisée était la radiométrie photothermique modulée sur le domaine de fréquence [ $1\text{-}100$ ] kHz. La couche de GST est alors perçue comme une résistance thermique à la surface du substrat. Afin de mettre en évidence la diffusion de la chaleur dans la couche de GST, il est nécessaire de générer une excitation beaucoup plus rapide et de réaliser la mesure sur une gamme de temps très petite. C'est l'objectif du présent travail.

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

Pour réaliser nos mesures, nous avons utilisé un banc d'acoustique picoseconde 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 fs soit 0,1 ps) en mesurant les variations de réflectivité induite par celle-ci à sa surface. Dans le cadre d'une mesure en thermo-réflexométrie 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-réflexométrie pompe sonde résolue en temps est détaillée en figure 3. Un laser Ti:saphir produit une impulsion laser de 100 fs à une longueur d'onde 800 nm avec une fréquence de répétition de 82MHz. 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 » 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 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 réponse de l'échantillon en réflectométrie. La fréquence de modulation est choisie en raison de la densité spectrale de bruit. En effet à 330 kHz on est moins perturbé par des signaux 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 moyenniser 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) On étudie ainsi les échantillons couches minces en température.

Concernant la structure des échantillons, une couche de  $\text{SiO}_2$  amorphe est tout d'abord réalisée sur un wafer de silicium (monocristal de silicium 100), cette couche est réalisée thermiquement (oxydation par recuit rapide) et son épaisseur finale est d'environ 100 nm. On dépose ensuite une couche de 210 nm de GST amorphe par évaporation. Enfin, la couche de GST est recouverte par une couche de 20 nm d'aluminium qui joue le rôle de transducteur thermique. L'absorption du faisceau pompe se fait au sein de cette couche transductrice, la profondeur de pénétration optique étant donnée par  $1/\beta = \lambda/4\pi\kappa$ . En effet pour l'aluminium 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. L'épaisseur de la couche transductrice est donc légèrement plus grande que la profondeur de pénétration optique des faisceaux pompe et sonde. On considère que cette couche est à température homogène rapidement (de l'ordre de 10 ps), elle est donc supposée isotherme dans le cadre de nos expériences. Notons aussi que cette couche permet d'éviter la dégradation du matériau à analyser lorsque que l'on travaille à hautes températures. Néanmoins nous observons que l'aluminium commence à se dégrader à partir de 300°C.

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

On considère ici que le régime de conduction de Fourier est vérifié, cela a été démontré dans le cadre d'un précédent travail [6] sur le même banc de thermo-réfectométrie picoseconde. On considère ainsi cette hypothèse valable dès 10 ps et pour des épaisseurs de GST supérieur de 10 nm sachant que nous avons estimé le libre parcours moyen des phonons dans ce dernier à température ambiante égal à 9,8 nm. Pour une mesure sur un domaine temporel de 6 ns la couche de GST (d'épaisseur 210 nm) se comporte comme un milieu semi infini. La taille du spot laser étant très grande devant l'épaisseur du film, le transfert sera d'autre part considéré unidirectionnel. La fréquence de répétition des impulsions est prise en compte dans le modèle puisque la température n'a pas le temps de revenir à sa valeur initiale lorsque l'impulsion suivante arrive. La figure 4 présente le modèle en utilisant l'analogie par

impédances thermiques. Cette représentation est rigoureusement exacte vis-à-vis de la solution analytique obtenue par transformée de Laplace. Les valeurs des impédances sont :  $Z_i^- = Z_i^+ = [\cosh(k_i e_i) - 1] / \lambda_i k_i \sinh(k_i e_i)$  et  $1/Z_i^0 = \lambda_i k_i \sinh(k_i e_i)$  (avec  $k_i = \sqrt{p/\alpha_i}$ ,  $p$  est la variable de Laplace,  $e_i$  est l'épaisseur de la couche,  $\lambda_i$  sa conductivité thermique et  $\alpha_i$  sa diffusivité thermique). Le terme source est :  $\Theta = Q_0 \sinh(k_1 e_1) / k_1$  où  $Q_0$  est le terme source en  $W m^{-3}$ . Le coefficient d'échange sur la face avant est noté  $h$  (on le supposera nul en pratique étant donné les fréquences d'excitation très grandes). Enfin  $Rt_j$  est la résistance thermique de contact à l'interface  $j$ . Ceci conduit alors (par utilisation classique de la loi des mailles et des nœuds) à résoudre un système linéaire où les inconnues sont les  $\theta_i^0$ . Le signal de sonde sera alors égal à la transformée inverse de  $\theta_1^0$  (obtenue par application de l'algorithme de De Hoog et al [8]) étant donné que  $h \rightarrow 0$ . Signalons qu'en pratique, il est nécessaire de transformer les fonctions hyperboliques dans leur expression en exponentielle et de diviser chaque ligne du système linéaire par l'exponentielle d'argument positif). On constate en effet que sinon le calcul numérique des fonctions hyperboliques pour une grande épaisseur de couche (cas du Si) et des temps très petits, est impossible car la fonction tend vers l'infini.

#### 4. Résultats et discussion

Nous représentons sur la figure 5, le changement relatif de réflectivité mesuré pour chaque valeur de la température. Nous observons que le film d'Al se dégrade très rapidement au-delà de 320°C, ce qui rend les mesures inexploitable. D'autre part, il est surprenant de constater qu'en augmentant la température, la résistance thermique de la couche de GST augmente alors que sa conductivité thermique est censée augmenter (cf. fig 3). Ceci nous incite à penser que la résistance thermique de contact à l'interface Al-GST augmente. En utilisant les valeurs de conductivité thermique du GST en fonction de la température, nous avons alors cherché à estimer la valeur de  $Rt_1$  permettant de retrouver les courbes mesurées (fig. 5) avec le modèle.

Nous avons obtenu les résultats présentés sur la figure 6. On constate en effet une augmentation très significative de la résistance à l'interface en fonction de la température. Cette tendance se justifie si l'on observe les variations de l'onde acoustique aux premiers instants de la mesure. Pour exacerber le phénomène nous avons réalisé l'expérience sur un échantillon de GST recouvert par une couche de 10 nm d'Al, donc deux fois plus petite que dans l'expérience précédente. En extrayant le signal lié aux phénomènes thermiques de la mesure en réflectométrie, on observe un signal acoustique. En regardant la plage de temps 0-50 ps de cette mesure on remarque une onde acoustique qui s'atténue. La période de cette onde correspond à la résonance acoustique (10ps) de la couche transductrice de 10 nm d'aluminium. On remarque aussi que la vibration s'atténue d'autant moins que la température est élevée (fig.7). Ces phénomènes acoustiques sont liés aux propriétés mécaniques de l'interface Al/GST. L'atténuation de l'onde est directement proportionnelle à l'adhésion entre les deux couches. On en déduit que cette dernière diminue avec la température. En effet, l'interface GST/Al à 25°C est relativement plane du fait du caractère amorphe du GST. Au dessus de 130°C le GST est dans un système cfc et la couche de GST présente une forte polycristallinité. L'interface GST/Al est ainsi plus dégradé. Cette dégradation s'amplifie à partir de 300°C et de la formation de hcp-GST. On peut ainsi supposer que le contact mécanique GST/Al se dégrade avec la température car les vibrations du transducteur mécanique s'intensifient. Cela va aussi dans le sens de nos mesures thermiques car un contact GST/AL moins bon impliquerait une résistance thermique de contact plus élevée.

## 5. Conclusion et perspectives

Ce travail nous a permis de mettre en évidence l'influence de la température sur l'adhésion de la couche transductrice métallique (ici de l'aluminium) sur la couche à caractériser (ici un alliage semiconducteur à changement de phase, le GST). Cette influence semble complètement modifier l'utilisation ultérieure des résultats dans une expérience pompe-sonde résolue en temps. A priori ce type de résultat n'a pas été observé dans la littérature, ce qui induit de nombreuses questions vis-à-vis de l'utilisation de cette technique pour déterminer les propriétés thermiques de couches minces pour des températures élevées. L'épaisseur et la nature du transducteur semblent jouer un rôle primordial. Une étude acoustique quantitative est à mener pour évaluer l'adhésion mécanique et la relier à la mesure de résistance thermique de contact.

### Références

- [1] *Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures* - S. R. Ovchinsky, *Phys. Rev. Lett.* 21, 1450 (1968); *J. Non-Cryst. Solids* 2, 99 (1970).
- [2] *Rapid - phase transitions of GeTe - Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory* - N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahir, M. Takao, *J. Appl. Phys.* 69, 2849 (1991).
- [3] *Phase Change Optical Recording - Preparation and X-ray Characterization of GeSbTe and AgInSbTe films* - W. K. Njoroge- PhD, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2001.
- [4] *Thermal and electrical characterization of materials for phase-change memory cells* - R. Fallica, J.-L. Battaglia, S. Cocco, C. Monguzzi, A. Teren, C. Wiemer, E. Varesi, M. Fanciulli, *Int. J. of Chem. and Eng. Data*, 54, 1698 (2009).
- [5] *Density changes upon crystallization of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2.04</sub>Te<sub>4.74</sub> films* - W. K. Njoroge, H.-W. Woltgns, M. Wuttig, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20, 230 (2002).
- [6] *Thermal characterization of the SiO<sub>2</sub>-Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> interface from room temperature up to 400 °C* - J.-L. Battaglia, A. Kusiak, V. Schick, A. Cappella, C. Wiemer, M. Longo, E. Varesi, accepted in *J. Appl. Phys* (2010).
- [7] *Thermal diffusivity and effusivity of thin layers using time-domain thermoreflectance* - J.-L. Battaglia, A. Kusiak, C. Rossignol, N. Chigarev, *Phys. Rev. B* 76, art. no 184110 (2007).
- [8] *An Improved Method for Numerical Inversion of Laplace Transforms* - F. R. De Hoog, J. H. Knight, A. N. Stokes, *SIAM J. Sci. Statist. Comput.* 3, 357 (1982).

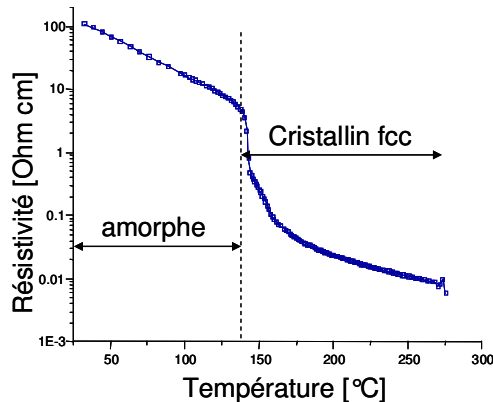


Figure 1 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour un Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (mesures réalisées par méthode de Van der Pauw [4]).

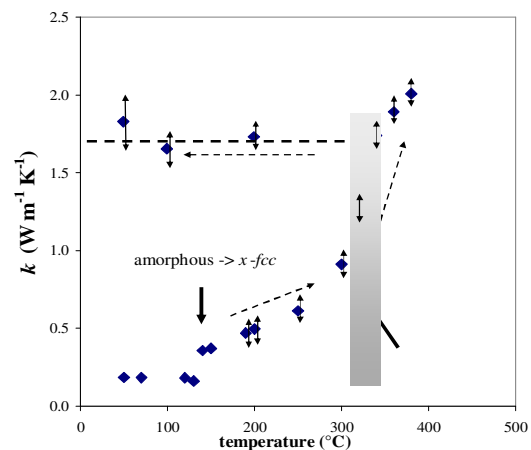


Figure 2 : Conductivité thermique du Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> mesurée par radiométrie photothermique modulée sur la plage de température 50 - 400°C..

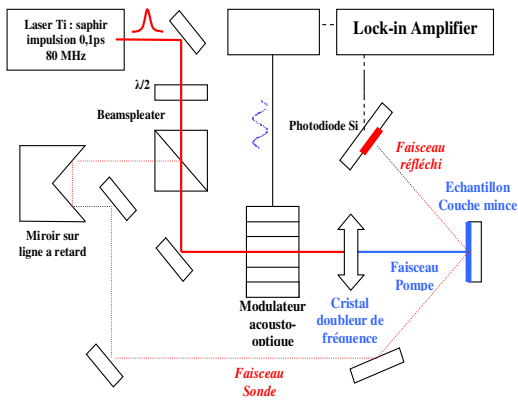


Figure 3 : Schéma du montage expérimental de thermo-réflexométrie picoseconde résolue en temps

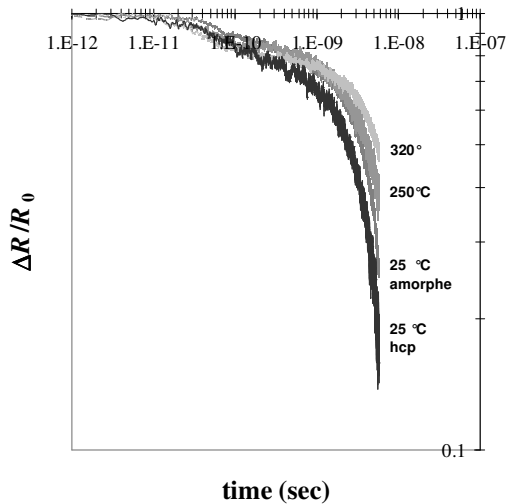


Figure 5 : réponse expérimentale obtenue par thermo-réflexométrie à différentes températures.

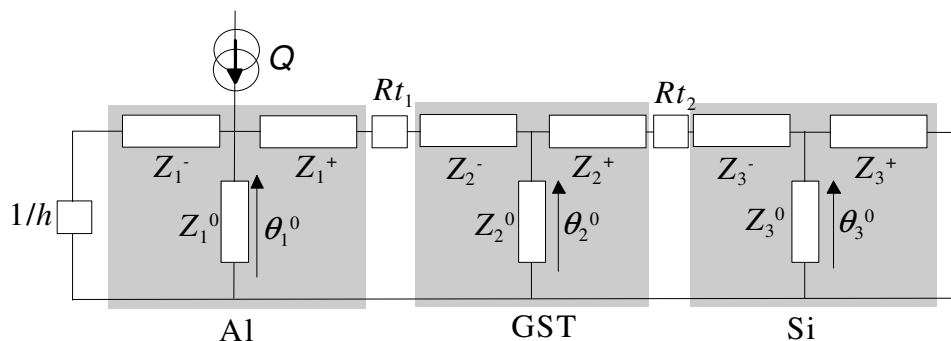


Figure 4 : modèle du transfert de chaleur dans l'échantillon Al(20nm)/GST(210 nm)/Si(0,6mm).

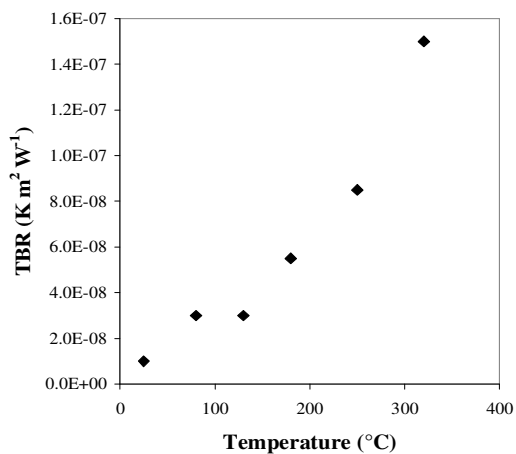


Figure 6 : variation de la résistance thermique à l'interface Al-GST en fonction de la température.

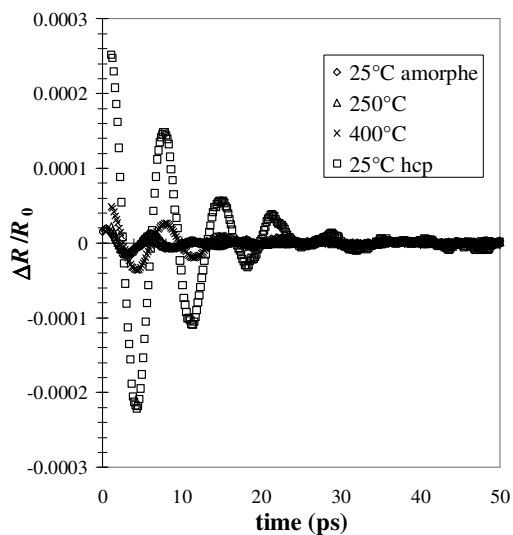


Figure 7 : mise en évidence de la mise en résonance de la couche d'Al en fonction de la température.