

# Conductivité thermique d'un film d'alliage semiconducteur à changement de phase.

Jean-Luc BATTAGLIA<sup>1</sup>, Andrzej KUSIAK<sup>1</sup>, Claudia WEIMER<sup>2</sup>

<sup>1</sup>TREFLE, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, UMR 8501, 33405 Talence Cedex, France.  
[Jean-luc.battaglia@bordeaux.ensam.fr](mailto:Jean-luc.battaglia@bordeaux.ensam.fr)

<sup>2</sup>MDM-INFM, via C. Olivetti 2, 20041 Agrate Brianza (Milan), Italy

**Résumé** - On s'intéresse à la mesure de la conductivité thermique d'un alliage semiconducteur  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Ce matériau présente 2 changements de phase structurale (amorphe – cristallin cubique et cubique – hexagonale) à des températures particulières. La conductivité électrique de ce matériau varie sur plusieurs décades entre l'état amorphe et l'état cristallin. La méthode employée pour la mesure de conductivité thermique est la radiométrie photothermique.

## Nomenclature

$k_B$	constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ )	$\omega$	fréquence angulaire $\text{rd.s}^{-1}$
$k$	conductivité thermique, $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	<i>Indices et exposants</i>	
$n$	densité atomique, $\text{m}^{-3}$	<i>fcc</i>	cubique face centré
$v$	vitesse, $\text{m s}^{-1}$	<i>hcp</i>	hexagonal
<i>Symboles grecs</i>		<i>i</i>	interface
$\lambda$	longueur d'onde, $m$	<i>l</i>	longitudinal
$\chi$	indice d'extinction optique	<i>t</i>	transverse

## 1. Introduction

Les chalcogénides tels que As, Sb et Te, sont des éléments semiconducteurs allotropiques qui appartiennent aux groupes IV, V et VI de la classification périodique. Ils permettent de former des alliages semiconducteurs. Une propriété remarquable de ces alliages est qu'ils peuvent changer de structure en fonction de la température un peu à la manière d'un acier lors d'un recuit. La structure peut ainsi varier de amorphe à cristallin en augmentant la température puis redevenir amorphe en élevant la température jusqu'à la fusion puis en refroidissant rapidement le matériau. La phase hexagonale est stable et la phase cubique faces centrées est métastable. Le modèle cristallin de Yamada [1] (voir aussi [2]) pour la phase cubique est de type  $\text{Fm}^3\text{m}$  où les sites 4a sont occupés par les atomes Te, les sites 4b sont occupés aléatoirement par les atomes Ge et Sb et il y a à peu près 20% de sites inoccupés (lacunes). On observe alors qu'entre ces deux états, la conductivité électrique du matériau varie sur une échelle logarithmique, conducteur à l'état cristallin et isolant à l'état amorphe. Bien que découvert par Ovshinsky [3] dans les années 1950 (ce qui lui valut d'ailleurs un prix Nobel bien des années plus tard), ce phénomène n'a trouvé d'applications que très récemment dans le domaine de la microélectronique pour la conception d'une nouvelle génération de mémoire non volatile ou bien encore de support optique réinscriptible (CD-RW) pour le stockage de données ( voir les références [4] et [5]). La mise en œuvre de ce matériau à changement de phase dans de tels dispositifs requiert une source de chaleur (optique dans le cas de CD ou bien à effet joule dans le cas des mémoires non volatiles) pour générer le changement de phase. Ce terme source pilotera alors le passage réversible entre les deux

phases du matériau chalcogénide qui est ici un alliage  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (plus communément noté GST). Il est bien évident que du point des applications, ce matériau se présente sous la forme de couches minces dont l'épaisseur est généralement inférieure au micromètre. En effet, le volume de matière doit être le plus petit possible afin de générer le changement de phase très rapidement. Il est reporté dans la littérature différentes valeurs de la conductivité thermique du GST dans son état amorphe. Tous les auteurs s'accordent autour d'une valeur de  $0,18 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Cette valeur est d'ailleurs en bon accord avec la valeur théorique attendue (nous reviendrons sur cet aspect dans la conclusion).

Cette étude a pour but de déterminer la conductivité thermique du GST sur le domaine de température correspondant au changement de phase amorphe - cristallin cubique ( $130^\circ\text{C}$ ) puis cubique - hexagonal ( $350^\circ\text{C}$ ). Le matériau se présente sous la forme d'une couche mince déposée par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium comme cela est présenté sur la figure 1 (la présence de la couche de NiO étant discutée plus tard). La méthode utilisée est la Radiométrie Photothermique modulée.

## 2. Démarche expérimentale

La méthode expérimentale consiste à imposer un flux de chaleur périodique à la surface de l'échantillon et à mesurer les variations de flux émis par le matériau. En imposant un flux de faible amplitude, on crée une faible élévation de température (bien inférieure à la dizaine de degrés) et on peut donc admettre que la variation de température à la surface est linéairement proportionnelle à la variation de flux émis. On mesure alors l'amplitude et le déphasage de la température de surface vis-à-vis de l'excitation. Nous présentons le dispositif expérimental sur la figure 2 mais tous les détails concernant cette technique bien connue sont discutés dans les références [6], [7] et [8]. L'échantillon est placé au premier foyer d'un miroir elliptique et le détecteur est placé au second foyer. Ce montage à foyer conjugué implique que le détecteur voit une zone de mesure égale à l'aire de son élément sensible (dans notre cas  $1 \text{ mm}^2$ ). La surface de la couche de GST est chauffée par un laser fibré (diode laser de longueur d'onde  $808 \text{ nm}$ , Unique Mode type um4500dental). La fréquence d'excitation s'étend de  $10 \text{ Hz}$  jusqu'à  $2 \text{ kHz}$ . Le flux de chaleur rayonné est mesuré à partir d'un détecteur infrarouge HgCdTe ( $5\text{-}12 \mu\text{m}$ ) refroidit à  $77 \text{ K}$  (Infrared Associates type 2C-13-1.0). La diode laser est pilotée par un générateur de fonctions Agilent 33120A. L'amplitude et la phase sont mesurées par un détecteur synchrone HP 3575A.

Le rayon de la tâche laser à la surface du matériau est égal à  $1,5 \text{ mm}$ . Le profil d'absorption optique dans la couche de GST est proportionnelle à  $\exp(-4\pi\chi z/\lambda)$  où  $\chi \sim 4$  est l'indice d'extinction optique du matériau (partie complexe de l'indice de réfraction mesurée par ellipsométrie) à la longueur d'onde  $\lambda = 880 \text{ nm}$  du laser. Etant donné qu'une part non négligeable de l'épaisseur de la couche de GST est concernée par cette absorption, il est préférable de déposer au préalable une autre couche d'absorption optique. Le matériau candidat est le NiO et pour la longueur d'onde du laser, il est trouvé une épaisseur optimale de  $100 \text{ nm}$ . Aux fréquences d'excitation générées, la couche de GST va se comporter comme une résistance thermique, de valeur  $R_{\text{GST}} = e_{\text{GST}}/k_{\text{GST}}$ , et on n'observera donc de la diffusion que dans le substrat. Etant donné l'importance des résistances thermiques aux interfaces NiO-GST et GST-Si, la mesure va conduire à identifier une résistance thermique globale :

$$R_d = R_{\text{GST}} + R_i^{\text{NiO-GST}} + R_i^{\text{GST-Si}} = R_{\text{GST}} + R_i \quad (1)$$

Afin d'évaluer la conductivité thermique  $k_{\text{GST}}$  du GST il sera donc nécessaire de disposer de la mesure de la résistance globale  $R_d$  en considérant différentes valeur de l'épaisseur  $e_{\text{GST}}$  de

la couche de GST et en admettant que les résistances d'interface,  $R_i^{\text{NiO-GST}}$  et  $R_i^{\text{GST-Si}}$ , restent inchangées pour les différents échantillons.

La valeur de  $R_d$  est obtenue en minimisant l'écart entre l'amplitude mesurée et celle simulée par le modèle du transfert de la chaleur dans l'échantillon. Ce transfert de chaleur est 2D axisymétrique et on suppose des pertes convectives sur les deux faces de l'échantillon. Le coefficient d'échange est pris égal à  $4 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  pour les simulations mais nous devons bien sûr rappeler que l'amplitude calculée est très peu sensible à ce paramètre pour le domaine fréquentiel balayé. La résolution du modèle est analytique (transformée de Laplace appliquée sur la variable temporelle avec  $p=j\omega$  en modulé et transformée de Hankel appliquée sur la variable d'espace radiale). Il n'est pas nécessaire de rappeler tous les détails de cette résolution qui sont présentés par ailleurs dans les références [6], [7] et [8]. Nous donnons seulement sur la figure 3 la schématisation équivalente du transfert de chaleur à partir des impédances et résistances thermiques.

### 3. Résultats

Nous avons considéré 4 épaisseurs différentes de la couche de GST : 100, 200, 300 et 400 nm. Le GST est déposé à  $130^\circ\text{C}$  par pulvérisation cathodique. Il est donc attendu de retrouver la structure cristalline cubique du matériau. Cela est effectivement vérifié à partir de mesure par diffraction aux rayons X (voir la figure 4). Les valeurs estimées de la résistance thermique globale sont reportées dans le tableau 1.

$e_{\text{GST}}$ (nm)	$R_d$ (K m <sup>2</sup> /W)
400	7.52E-07
300	5.78E-07
200	3.86E-07
100	1.98E-07

Tableau 1 : mesure de la résistance thermique totale en fonction de l'épaisseur de la couche de GST.

Ces valeurs sont tracées sur la figure 5. On observe une régression linéaire très satisfaisante qui permet de déterminer la conductivité thermique du GST :  $k_{\text{GST}}=0.52 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ainsi que la résistance thermique totale aux interfaces :  $R_i=10^{-8} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$ .

Les mêmes échantillons sont recuits à une température de  $350^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes. Les mesures faites par diffraction aux rayons X montrent que l'on a obtenu la phase hexagonale attendue (voir la figure 6). Les mesures par radiométrie photothermique sont alors menées à nouveau sur ces échantillons. Les valeurs estimées de la résistance thermique globale en fonction de l'épaisseur sont reportées sur la figure 7. On obtient une régression un peu moins bonne que dans la configuration cubique et qui conduit à la conductivité thermique du GST :  $k_{\text{GST}}=1.15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ainsi qu'à la résistance thermique totale aux interfaces :  $R_i=4 \times 10^{-7} \text{ K m}^2 \text{ W}^{-1}$ .

### 4. Conclusion

Il faut tout d'abord signaler que les valeurs de conductivité obtenues sont en bon accord avec celles publiées par Lyeo et al. [9] en utilisant la méthode de thermo réflectométrie. Leur démarche était néanmoins totalement différente étant donné que le faisceau pompe servait aussi à obtenir le changement de phase. Dans notre cas nous avons effectué un recuit thermique pour obtenir ce changement. Ceci est certainement à l'origine de l'écart que nous

avons obtenu sur la conductivité thermique de la phase hexagonale ( $1.15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) alors que Lyeo et *al.* trouvent  $1.8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . En effet, il semblerait que leur méthode ne permet pas d'obtenir une phase hexagonale parfaitement uniforme dans tout le domaine inspecté étant donné le moyen de chauffage. Les auteurs pensent en effet qu'il reste certainement une partie du volume inspecté sous forme cubique. Cependant, cette explication devrait alors conduire à une valeur plus faible de la conductivité thermique vis-à-vis de celle que nous avons obtenu. Nous pensons donc que l'origine de cet écart est plutôt liée au niveau de température lui-même, à savoir que la conductivité du GST en phase cubique n'est pas la même à  $130^\circ\text{C}$  et à l'ambiante. Il semble donc important de réaliser l'expérience de caractérisation lorsque le matériau est porté puis maintenu dans son ensemble à la température de changement de phase. Ceci fait l'objet de travaux actuels.

Le deuxième aspect lié l'obtention de ces résultats est finalement la faible variation de conductivité thermique en regard de la conductivité électrique lorsque le matériau effectue la transition amorphe - cristallin. En effet on constate que la résistance électrique du GST varie sur plusieurs décades lorsque l'on atteint la transition amorphe – cristallin (mesure réalisées par Lankhorst et *al.* [5]) alors que la conductivité thermique reste faible, bien que multipliée par 3. Ceci provient de la très faible contribution électronique mais aussi à la présence importantes de lacunes dans le réseau cristallin. La mesure de vitesse du son longitudinale dans le GST à structure cubique donne  $v_l \sim 3,19 \text{ nm ps}^{-1}$  et  $v_t \sim 3,3 \text{ nm ps}^{-1}$  dans le GST à structure hexagonale (mesures réalisés par Lyeo et *al.* [9]). La conductivité thermique minimale pour les températures supérieures à la température de Debye est donnée par :

$$k_{\min} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{6} \right)^{1/3} k_B n^{2/3} (v_l + 2 v_t) \quad (2)$$

Cette relation est particulièrement adaptée au cas des matériaux amorphes et cristallins à très courte échelle d'organisation. Elle est obtenue en partant du modèle de Debye et en divisant l'espace en domaines de longueur égale à la moitié de la longueur d'onde de la vibration, soit donc :  $\lambda/2$ . Ceci revient à considérer que la chaleur est échangée entre des oscillateurs localisés dont la fréquence angulaire est  $\omega = 2\pi v_l/\lambda$ . La durée de vie de chaque oscillateur est supposée égale à la moitié de la période d'oscillation, i.e.,  $\tau = \pi/\omega$  (pour plus de détails, on pourra consulter la référence [10]).

La densité atomique est mesurée par la méthode spectroscopique en rétro diffusion de Rutherford qui donne  $n \sim 3,09 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  (cette valeur est quasiment la même pour chaque phase du GST). On admet d'autre part que la vitesse transverse du son  $v_t$  dans le matériau est égale à 60% de la vitesse longitudinale. L'ensemble de ces données conduit aux valeurs théoriques de conductivité minimale pour les phases cubiques et hexagonale :  $0,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $0,42 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  respectivement. Ceci indique que la phase cubique est effectivement bien désordonnée et que les lacunes jouent un rôle prépondérant, ce qui n'est pas le cas de la phase hexagonale puisque l'on trouve un conductivité minimale 4 à 5 fois plus petite que celle mesurée.

## Références

- [1] N. Yamada and T. Matsunaga, *J. Appl. Phys.* **88**, 7020 (2000)
- [2] Y. Park, J. Lee, M. Youm, Y. Kim and H. Lee, *J. Appl. Phys.* **97**, 093506 (2005)
- [3] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1540 (1968)
- [4] M. Wuttig, *Nature Mater.* **4**, 265 (2005)
- [5] M. Lankhorst, B. Ketelaars and R. Wolters, *Nature Mater.* **4**, 347 (2005)
- [6] J.-L. Battaglia, A. Kusiak, M. Bamford, J.-C. Batsale, *Int. J. Thermal Sciences* **45**, 1035 (2006).
- [7] A. Kusiak, J.-L. Battaglia, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **35**, 17 (2006).

- [8] J.-L. Battaglia, A. Kusiak, *Int. J. Thermophysics* **175**, 10765 (2007).  
 [9] H.-K. Lyeo, G. G. Cahill, B.-S. Lee, J. R. Abelson, M.-H. Know, K.-B. Kim, S. G. Bishop and B.-K. Cheong, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 151904 (2006).  
 [10] D. G. Cahill, S. K. Watson and R. O. Polh, *Phys. Rev. B* **46**, 6131 (1992).

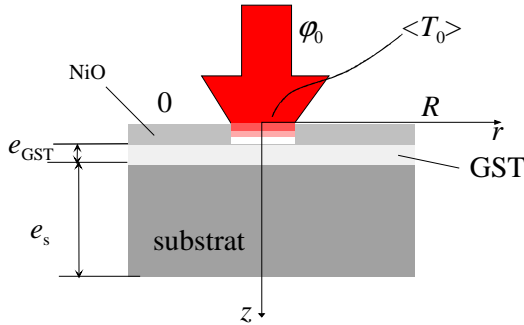


Figure 1 : représentation schématique du dispositif expérimental

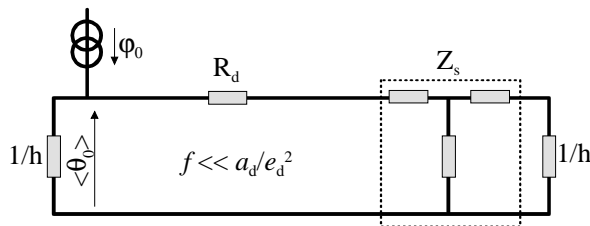


Figure 3 : modèle du transfert de chaleur dans l'échantillon

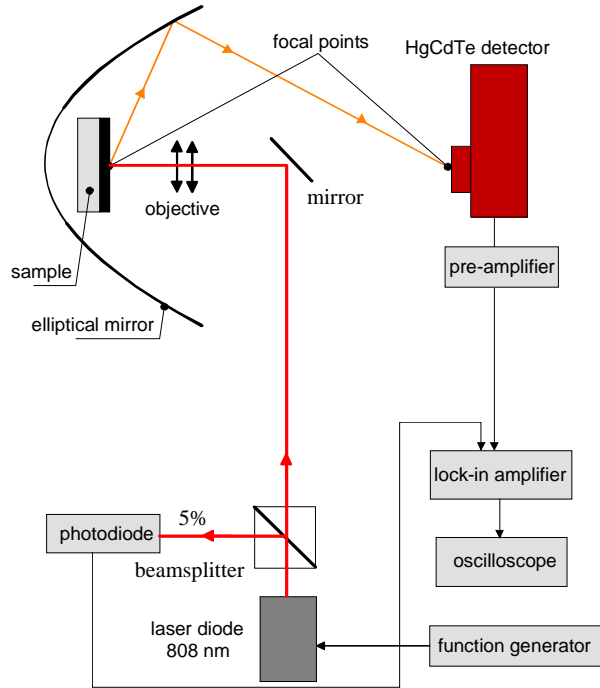


Figure 2 : représentation schématique du dispositif expérimental

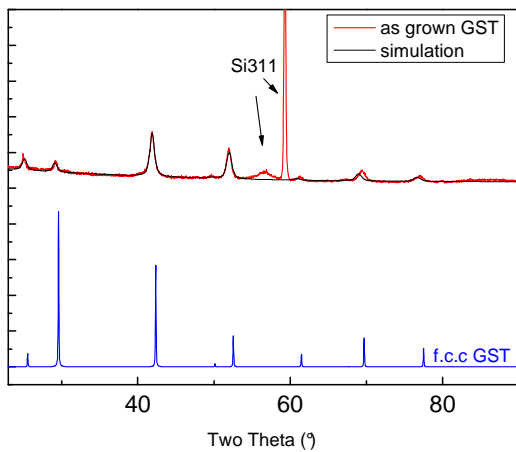


Figure 4 : vérification par diffraction RX de la structure cubique faces centrées du GST déposé à 130°C.

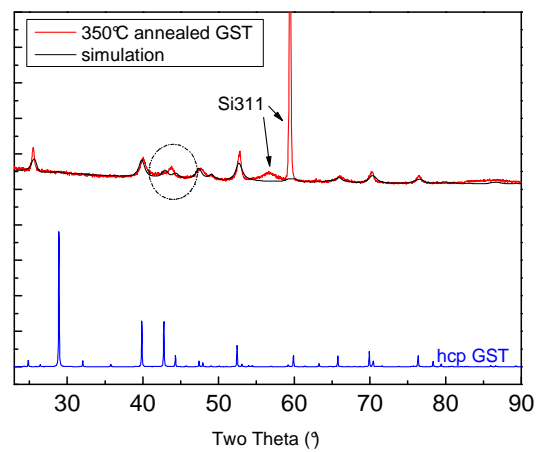


Figure 6 : vérification par diffraction RX de la structure hexagonale du GST recuit à 350°C pendant 30 min.

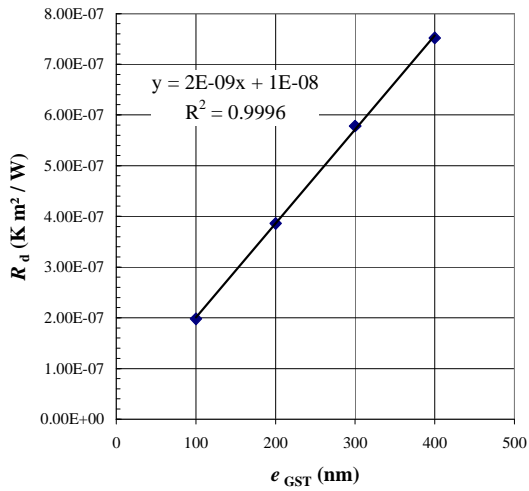


Figure 5 : mesure de la résistance thermique totale pour l'échantillon de GST à structure hexagonale.

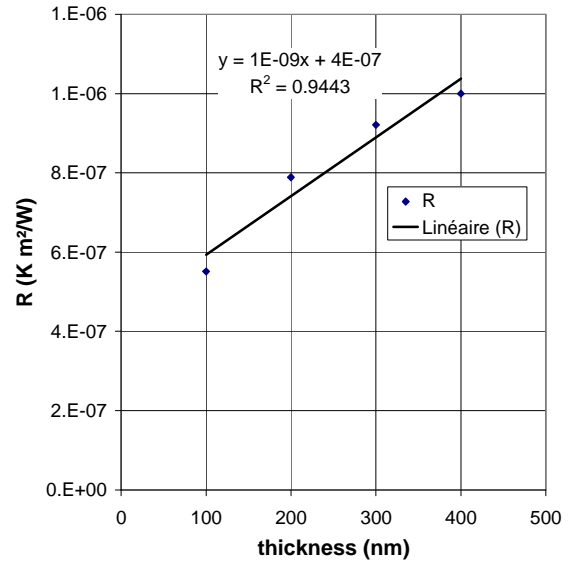


Figure 7 : mesure de la résistance thermique totale pour l'échantillon de GST à structure hexagonale.

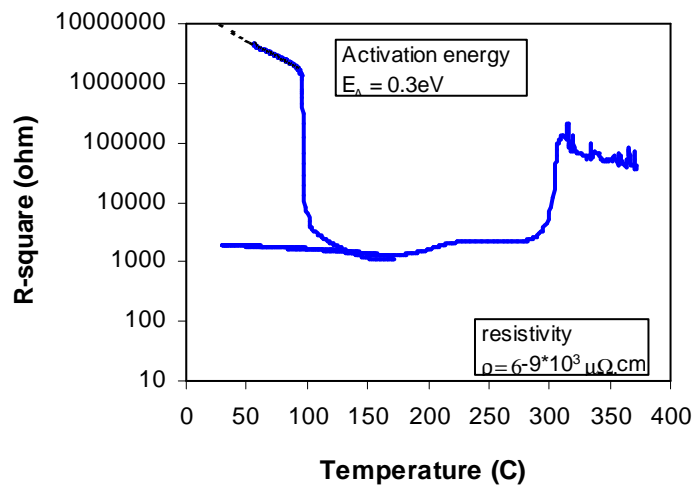


Figure 8 : résistance électrique du GST en fonction de la température.