

Verres de chalcogénures pour le stockage de l'information

Andrea Piarristeguy⁽¹⁾ (andrea.piarristeguy@umontpellier.fr), Pierre Noé⁽²⁾ J Y W F S T N X J â - N U U J W Y
. S X Y N Y Z Y (M F W Q J X , J W M F W I Y 2 T S Y U J Q Q N J W : 2 7 (3 7 8 : S N [J W X N Y I
: S N [J W X N Y I J 2 T S Y U J Q Q N J W ' Y ((5 Q F H J * Z L S J ' F Y F N Q Q T S 2
1 J Y N (* & J Y : S N [J W X N Y , W J S T G Q J & Q U J X & [J S Z J I J X 2 F W Y ^ W X
1 F G T W F Y T N W J I J X 2 F Y W N F Z] J Y I Z , S N J 5 M ^ X N V Z J : 2 7 (3 7 8 : S N [J W X N
U F W [N X 1 T Z N X 3 J Q (8 , W J S T G Q J (J I J]

Certains verres de chalcogénures, alliages contenant au moins un des éléments chalcogènes (soufre, sélénium, tellure), ont suscité une attention croissante au fil des ans en raison de leur large éventail d'applications, allant de l'optique infrarouge aux mémoires non volatiles optiques et résistives. Ces dernières utilisent la capacité de certains chalcogénures à commuter rapidement et de manière réversible entre une phase amorphe fortement résistive et une phase cristalline métallique, lorsqu'on leur applique des impulsions électriques qui chauffent localement le matériau.

À partir de l'analyse du fonctionnement d'une mémoire résistive à changement de phase utilisant deux types de verres de chalcogénures, nous présentons les propriétés physiques de ces derniers ainsi que des recherches menées actuellement pour poursuivre leur optimisation.

.....

L'usage des dispositifs électroniques et microélectroniques s'est massivement développé dans la société moderne. Téléphones mobiles, ordinateurs, objets connectés, J\ "...
"•3 J 3 f R • M f M 3 f y \ f 3 • 3 i n f o . M a l g r é l e s p r o g r è s r é c e n t s d e s
de l'information. La mémoire Flash A J è f / M (| ñ M è " 3 M è | / 3 • F " 1 R M Q \$ \$ M 3 E " M ' | | \ J • | 3
4 y | f R • M è R f M J f M J f d e v e l o p p e m e n t d ' u n e n o u v e l l e c l a s s e
Q Q \ 3 | \$ M J f M 3 f e t b a s e d e s m é m o i r e s n o n v o l a t i l e s , n o m m é e s
f " | M J M f \ G è (M L J • | \ R f M M e R f M (J & M (J è J J) M p o u r c e l l
d'un transistor. C'est une mémoire non \ Q J | M J F è | • M M y | ' \ | Q è R f M M Q è (R M • 3 { " f M & M J f M
- \ J è • 3 J N % M J F 3 R ' \ | Q è • 3 t e r m e s d e m o i n s d e 3 d i m p r o m i s
en l'absence d'alimentation électrique, vitesse - | f " v o l a t i l i t é e t d e n s i t é)
ú M J F \ y y \ f M f M Q Q \ e t 3 e n t r e " l e s m é m o i r e s v o l a t i l e s e t n o n
" è R \ Q M f f M Q M \$ " R M Q 3 v o l a t i l e s , c a r e l l e s s e r o n t r e l a t i v e m e n t
" è R \ Q M f f) M u i s o n t à a c c è s r a p i d e s p a r r a p p o r t a u x F l a s h a c t u e l l e s .



La mémoire résistive à architecture 3D Optane TM de 32 GB, commercialisée par INTEL/MICRON. Modèle n°MEMPEK1W032GA.

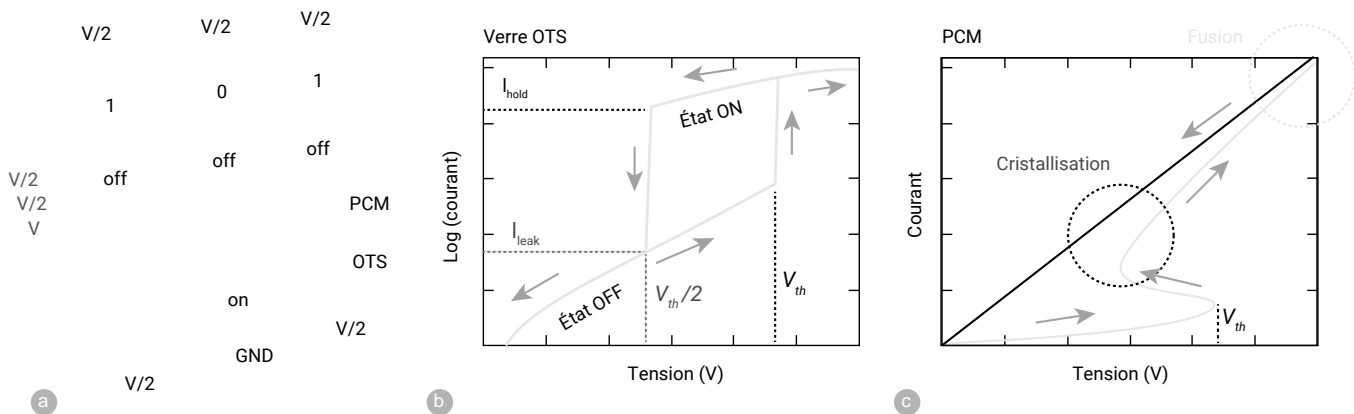
Parmi les mémoires résistives, on trouve les **Mémoires résistives à changement de phase**

qui sont basées sur la forme cristalline d'une mémoire résistive à architecture 3D Optane TM de 32 GB, commercialisée par INTEL/MICRON. Modèle n°MEMPEK1W032GA. Elles sont constituées de deux types de matériaux chalcogénures, utilisés soit comme élément résistif de mémoire, soit comme conducteur à l'intérieur d'un élément mémoire. L'élément mémoire est un chalcogénure qui utilise pour coder deux états logiques des impulsions électriques qui commutent rapidement et de façon réversible, par application d'impulsions électriques qui passent d'un état amorphe fortement résistif à un état cristallin métallique. Parmi les mémoires émergentes les plus prometteuses, car elles offrent simultanément un faible temps de latence de lecture/écriture, un débit élevé et une grande endurance, tout en étant hautement intégrables en 3D. Les mémoires à base de matériaux à changement de phase (PCM) sont parmi les mémoires émergentes les plus prometteuses, car elles offrent simultanément un faible temps de latence de lecture/écriture, un débit élevé et une grande endurance, tout en étant hautement intégrables en 3D.

Les mémoires à base de matériaux à changement de phase (PCM) sont parmi les mémoires émergentes les plus prometteuses, car elles offrent simultanément un faible temps de latence de lecture/écriture, un débit élevé et une grande endurance, tout en étant hautement intégrables en 3D.

des matériaux.

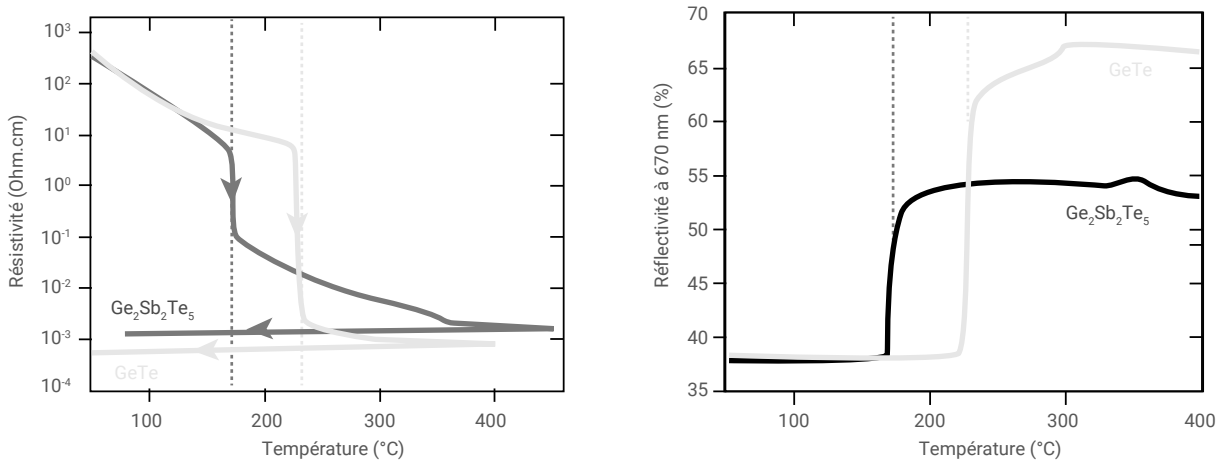
>>>



1. Mémoires résistives à base de verres de chalcogénures. (a) Schéma d'une matrice de mémoires résistives à changement de phase dans une architecture 3D, qui permet une très forte capacité de stockage d'information. (b) et (c) Caractéristiques courant-tension d'un verre OTS et d'un matériau à changement de phase PCM. Dans les deux cas, une augmentation abrupte du courant due à une chute brutale de résistance se produit lorsque la tension atteint une valeur seuil (V_{th}). En (b), le matériau OTS reste amorphe dans l'état de basse résistance (état ON). Lorsque la tension est coupée, il retrouve son état amorphe initial de forte résistance (état OFF). En (c), dans le cas du matériau PCM, la cinétique de cristallisation est extrêmement rapide et le matériau cristallise au-delà de la tension seuil (V_{th}). Ensuite, si l'on augmente encore le courant, le PCM cristallisé peut fondre à cause de l'important effet Joule ; puis, lorsque le courant est diminué, le PCM liquide recristallise. On obtient alors un état cristallin de faible résistance, contrairement au cas du verre OTS.

>>>

l'amorphiser, selon la température atteinte, par fusion localisée suivie de la recristallisation de verre baisse avec la diminution de la masse atomique de l'élément chalcogène, en allant du soufre au sélénium puis au tellure). Les verres de chalcogénures constituent une famille de matériaux appliquée au verre excède une certaine température, les verres de chalcogénures se cristallisent. La lecture se fait en appliquant une tension de faible amplitude pour mesurer la résistance des cycles d'écriture). La lecture se fait en appliquant une tension de faible amplitude pour mesurer la résistance de l'état du PCM.



2. Résistivité (déduite de la mesure de la résistance carrée) et réflectivité optique (mesurée à l'aide d'un laser à 670 nm) des films de chalcogénures PCM $Ge_2Sb_2Te_5$ et GeTe déposés amorphes sur substrat isolant, au cours d'un chauffage/refroidissement à $10^\circ C/min$. Les traits pointillés verticaux indiquent la cristallisation accompagnée d'une chute (augmentation) brutale de résistivité (réflectivité).



3. Principe d'une mémoire à changement de phase en fonction de l'évolution de la température et de la conductivité du PCM.

(a) À partir de l'état SET de basse résistance où le PCM est cristallin, l'application d'une impulsion électrique intense et très courte fond localement le PCM (température atteinte > température de fusion T_f). La trempe permet l'amorphisation du PCM et l'obtention de l'état RESET de haute résistance (état '0'). L'application d'une impulsion d'amplitude plus faible et plus longue permet la cristallisation du PCM (état '1'). Cette impulsion permet d'atteindre une température comprise entre la température de transition vitreuse (T_g) et T_f . Sa durée doit être supérieure à celle de l'impulsion d'amorphisation car le processus de cristallisation est plus long. Pour lire l'état de la cellule mémoire, il suffit de mesurer sa résistance en appliquant une impulsion électrique de faible amplitude (pour ne pas modifier l'information).

(b) À droite sont présentées deux images en coupe d'une cellule mémoire, obtenues par microscopie électronique en transmission. Le PCM situé entre deux électrodes repose sur un pilier métallique chauffant entouré d'un isolant. Dans l'état SET '1', le PCM est polycristallin. Dans l'état RESET '0', seule la partie du PCM au-dessus du pilier chauffant est amorphe, formant une structure dite « champignon » [1, 2].

Un chalcogénure à changement de phase PCM, dans son état amorphe, présente aussi sous champ électrique une avancée technologique majeure pour les nouvelles mémoires non volatiles de grande densité, jusqu'à une température plus élevée que dans les mémoires à base de silicium. L'association des chalcogénures PCM permet la cristallisation du PCM dans une cellule mémoire. En l'absence de la cristallisation du PCM dans une cellule mémoire, la température de cristallisation du PCM est caractérisée par une cinétique de cristallisation extrêmement lente. L'existence de cette commutation qui permet la cristallisation du PCM dans une cellule mémoire. En l'absence de la cristallisation du PCM dans une cellule mémoire, la température de cristallisation du PCM est caractérisée par une cinétique de cristallisation extrêmement lente. L'existence de cette commutation qui permet la cristallisation du PCM dans une cellule mémoire.

>>>

>>>

Propriétés remarquables des matériaux à changement de phase (PCM)

Des études expérimentales et théoriques ont montré que les environnements atomiques locaux dans le cristal et l'amorphe sont très différents. Les PCM, tels que les chalcogénures $Ge_2Sb_2Te_5$ des octaèdres, plus ou moins distordus, sont présents dans les verres cristallins et amorphes. Ces matériaux entraînent d'immenses changements de propriétés

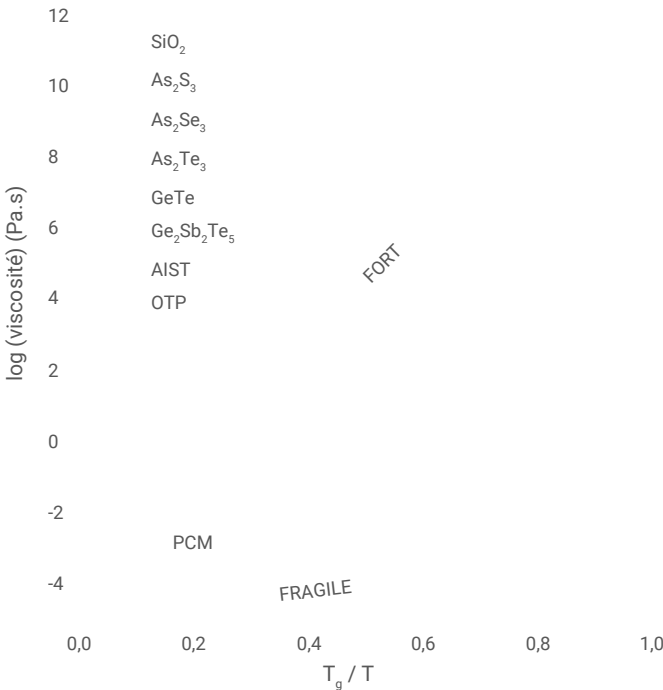
électroniques. Ce paradoxe est lié à un changement de nature des liaisons chimiques. Celles-ci sont très différentes dans l'état cristallin et amorphe. On observe une forte polarisabilité des liaisons ainsi que des propriétés vibratoires peu communes. Ces matériaux ont récemment été décrits par le concept de liaison coopérative de certaines liaisons, induisant dans le cristal une forme de

résonance électronique localisée sur un atome, ce qui est un élément de la liaison résonante qui est observé dans les matériaux graphite ou le graphène. La MVB est à l'origine de l'ensemble des propriétés exceptionnelles des PCM, telles que leur forte conductivité électronique dans l'état amorphe et leur forte conductivité dans l'état cristallin. Les verres chalcogénures sont bien compris comme des matériaux à transition de phase électronique.

« FRAGILITÉ » DE LA CINÉTIQUE

DE RECRISTALLISATION DU VERRE

De nombreux verres, comme la silice SiO_2 , ont une énergie d'activation de cristallisation indépendante de la température, avec une viscosité présentant un comportement d'Arrhenius. Le verre $Ge_2Sb_2Te_5$ surfondu a, au contraire, une énergie d'activation de la cristallisation qui varie avec la température. Ceci est à rapprocher du concept de « fragilité des verres », tel qu'introduit par C. A. Angell [9], qui caractérise le ralentissement de la dynamique d'un matériau (augmentation de la viscosité, voir la figure E1) à mesure qu'il se refroidit vers la température de transition vitreuse T_g . Ainsi, $Ge_2Sb_2Te_5$ surfondu a un comportement « fragile », alors que SiO_2 a un comportement « fort ». Cet effet peut être lié à la présence d'hétérogénéités dynamiques dans les verres, ainsi qu'à la rupture de la relation habituelle de Stokes-Einstein entre viscosité et diffusion.



* La figure E1 illustre la dépendance de la viscosité en fonction de la température T pour différents verres. À la température de fusion T_f ($T_g/T_f \sim 0,5$), les matériaux à changement de phase (PCM) présentent les viscosités les plus faibles. SiO_2 est l'archétype du liquide « fragile » (montrant un comportement de type Arrhénius), et o-terphenyl (OTP) est l'archétype du liquide « fort ». Le changement drastique de la dépendance en température de la viscosité d'un liquide fragile à haute température ($T_g/T \rightarrow 0$) à un liquide fort à basse température ($T_g/T \rightarrow 1$), est appelé la transition fragile-forte. Ainsi, les PCM surfondus présentent un comportement « fragile » pouvant expliquer leur cinétique de cristallisation rapide, par opposition aux verres de chalcogénures OTS comme As_2S_3 , As_2Se_3 et As_2Te_3 , qui sont plus « forts » et dont la barrière d'énergie à la cristallisation est bien plus élevée que celle des PCM (figure inspirée de [9]).

reste très débattue depuis sa découverte. Les verres chalcogénures sont bien compris comme des matériaux à transition de phase électronique, tandis que le second invoque un mécanisme assisté thermiquement résultant en la formation assistée par le champ électrique lorsque la tension appliquée excède la tension seuil. Très récemment, il a été proposé que le comportement fragile est lié à de subtils réarrangements structuraux de la phase amorphe sous l'excitation électronique entrainerait un alignement des liaisons et l'apparition de motifs structuraux rappelant les liaisons de type MVB, induisant un grand changement de la densité d'états électroniques et expliquant donc la très grande augmentation de la conductivité électronique du matériau lors du passage de l'état amorphe à l'état cristallin. Une fois le champ électrique coupé, le verre revient à l'état amorphe, tandis que dans le cas du verre PCM la commutation est suivie de la cristallisation du matériau. Ce modèle, pour lequel il existe désormais des observations expérimentales au niveau atomique du phénomène localisé lors du passage de l'état amorphe à l'état cristallin, a été récemment développé avec des observations d'un mécanisme identique sous application d'un champ électrique intense. Ceci a débuté récemment avec des observations d'un mécanisme identique sous application d'un champ électrique intense sur une couche mince de $Ge_2Sb_2Te_5$. Les verres PCM présentent donc deux propriétés qui semblent antinormales :



l'état vitreux à basse température, propriété essentielle pour les mémoires puisqu'elle garantit la rétention de l'information (par exemple, $\text{M}_{20}\text{B}_{20}\text{Te}_{60}$ par exemple), et une grande vitesse de cristallisation à partir du liquide surfondu. Pour identifier la vitesse de croissance des cristaux dans le liquide surfondu pour des températures comprises entre la température de transition vitreuse et la température de fusion. Les mesures montrent que, pour un matériau donné, l'énergie d'activation pour la croissance cristalline dépend de la température, ce qui n'est pas le cas de la plupart des verres surfondus. Par exemple, dans l'état amorphe, la résistivité du PCM augmente lentement au cours du vieillissement), comme fréquemment observé dans les verres. Or, une application prometteuse des mémoires PCM serait l'encodage de plusieurs bits d'information par point mémoire, en jouant sur la fraction de phase cristalline. Les connaissances accumulées sur la fraction de phase cristalline et leur dérive de leur résistance au cours du temps de relaxation structurale.

« RM est un matériau qui est comprise dans la rétention de l'information dans le cas de mémoires dont la température d'usage est élevée, par exemple pour les alliages PCM utilisés actuellement pour ces applications présentent des séparations de phase à l'état cristallin éléments sous champ électrique ou

ce qui réduit fortement l'endurance des mémoires. Le matériau idéal serait un matériau PCM qui cristallise à haute température, mais à un alliage cristallin homogène, tout en gardant une vitesse de cristallisation très élevée.

Par ailleurs, les verres de chalcogénures ont d'autres applications très importantes. Tout d'abord, lorsqu'ils sont à base de soufre et de sélénium, ils possèdent une grande polarisabilité du chalcogène. Leur forte polarisabilité électronique est une propriété essentielle pour leur utilisation dans des dispositifs optiques non linéaires comme, par exemple, les guides d'ondes et les dispositifs optiques non linéaires. En particulier, le comportement non linéaire sous excitation optique ou électrique pourrait conduire au développement de nouveaux dispositifs neuromorphiques performants pour l'information, et dépasser ainsi les schémas de calcul traditionnels.

le paramètre pertinent est sa résistance électrique. Celle-ci dépend de l'architecture de la mémoire et de la résistivité du matériau.

relation entre une variation de fréquence d'un phonon d'une structure cristalline et une variation de volume, par exemple lors de l'application de pression sur le cristal.

De faibles différences de structure entre états amorphe et cristallin entraînent d'immenses changements de propriétés électroniques



1. Phase Change Memory: Device Physics, Reliability and Applications, A. Redaelli (ed.), Springer (2018).
2. P. Noé et al., "Phase-change materials for non-volatile memory devices: from technological challenges to materials science issues", *Semicond. Sci. Technol.*, 33, n° 1 (2018) 013002.
3. P. Noé et al., "Toward ultimate nonvolatile resistive memories: The mechanism behind ovonic threshold switching revealed", *Science Advances*, 6, n° 9 (2020) eaay2830.
4. S. R. Ovinsky, "Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures", *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1450-1453.
5. J.-Y. Raty et al., "A Quantum-Mechanical Map for Bonding and Properties in Solids", *Advanced Materials*, 31 (2019) 1806280.
6. M. Wuttig et al., "Incipient Metals: Functional Materials with a Unique Bonding Mechanism", *Advanced Materials*, 30 (2018) 1803777.
7. P. Martinez et al., "Sub-Picosecond Non-Equilibrium States in the Amorphous Phase of GeTe Phase-Change Material Thin Films", *Advanced Materials* 33 (2021) 2102721.
8. A. Pradel et al., "Bipolar resistance switching in chalcogenide materials", *Physica Status Solidi (a)*, 208, n°10 (2011) 2303-2308.
9. C. A. Angell, "Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers", *Science*, 267, n° 5206 (1995) 1924-1935.