

Etude de la liaison métavaleute dans les Matériaux à Changement de Phase pour les mémoires électriques

Contexte scientifique :

Durant ces vingt dernières années, les Matériaux à Changement de Phase (PCM) ont été l'objet d'un intérêt particulier car ils sont à la base de nombreuses applications technologiques allant des supports d'enregistrement optiques, comme les disques CD-RW ou DVD-RW, aux mémoires électriques à changement de phase (PC-RAM) [1], incluant plus récemment les mémoires tout-optique et les écrans flexibles à pixels nanométriques.

Parmi les mémoires électriques émergentes, les mémoires PC-RAM sont les plus abouties. Ces mémoires utilisent la transition de phase entre les états amorphe et cristallin d'un alliage du ternaire Ge-Sb-Te (GST) ou du pseudo-binaire $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ et tirent parti de la rapidité de la commutation amorphe/cristallisé et des forts contrastes électriques et optiques existant entre les deux phases. Quand une tension est appliquée à un dispositif initialement dans son état amorphe à haute résistivité (RESET), il commute dans l'état cristallisé à basse résistivité (SET). Il a été montré que la présence de *lacunes* et de *distorsions* dans la phase cristalline métastable avait un impact significatif sur les performances de stockage.

Initialement les PCM ont été optimisés en utilisant des méthodes empiriques ou de type essai-erreur. Cependant, il y a environ une dizaine d'années une caractéristique originale des PCM a été identifiée [2]. Tous les PCM possèdent de très larges polarisabilités électroniques à l'état cristallisé, que l'on ne retrouve pas à l'état amorphe. Très récemment les grandes valeurs des polarisabilités des PCM à l'état cristallisé ont été attribuées à un nouveau type de liaison chimique nommée "*liaison métavaleute*". Les résultats des études montrent que cette liaison particulière est un état à part entière de l'état solide et non simplement un état intermédiaire (ou une combinaison) entre la liaison covalente et la liaison métallique [3, 4].

Faisant suite aux travaux pionniers de Wuttig *et al.* sur les propriétés de cette nouvelle liaison métavaleute dans les PCM binaires et matériaux de la même famille, nous souhaitons étendre les études aux PCM ternaires intéressants pour les applications aux mémoires électriques. Une attention particulière sera portée au rôle des *lacunes* ainsi qu'à l'identification de la frontière entre les liaisons métavaleute et covalente.

Objectifs :

Ce projet a pour but de développer une étude systématique de la conductivité électrique et des structures atomique et électronique de tellurures du diagramme ternaire en fonction de la stœchiométrie. Des matériaux particulièrement intéressants pour les applications aux mémoires PC-RAM pourront émerger en reliant les propriétés électriques à la nature de la liaison et au vieillissement.

Méthodologie :

- Deux différentes familles de composition chimique seront étudiées. Elles correspondent à différentes tendances en termes de liaison chimique et/ou structure locale. Nous nous intéresserons tout d'abord à l'évolution de la liaison dans des matériaux du pseudo binaire $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{GeSe})_x$ partant de $x=0$ où la liaison métavaleute est supposée jouer un rôle crucial pour aller vers $x=1$ où on observe une liaison covalente. Les recherches se focaliseront ensuite sur une seconde série de composés PCM Ge-Sb-Te (GST) en faisant varier la composition depuis la stœchiométrie GST224 où aucune lacune n'est attendue [5] pour aller vers celles où la concentration en lacune variera significativement pouvant atteindre 28.5%.
 - Des films amorphes seront déposés par co-évaporation thermique en utilisant un bâti équipé de deux sources de chauffage par effet joule et d'un évaporateur à faisceau électronique. Différents traitements thermiques permettront de recristalliser les films amorphes.
 - Les principales techniques de caractérisation des films amorphes et/ou cristallisés incluront :
 - * la méthode des quatre pointes pour mesurer les propriétés électriques et la microscopie à force de conduction atomique (C-AFM)
 - * la diffraction des neutrons et des rayons X et l'EXAFS (nature des distorsions)
 - * la RMN du ^{125}Te pour connaître l'ordre local (structure électronique)
 - * les calculs *ab initio* des paramètres RMN (déplacement chimique, Knight shift, structure électronique...)
- WIEN2K

Collaborations :

Ce travail sera réalisé en collaboration avec Matthias Wuttig (Physikalisches Institut RWTH Aachen, Allemagne) - spécialiste des Matériaux à Changement de Phase - et P. Blaha (TU Vienne, Autriche) et R. Laskowski (A*STAR, Singapore) auteurs du code de calcul *ab initio* - WIEN2K-.

References :

- [1] W. Zhang, R. Mazzarello, M. Wuttig, E. Ma, « *Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing* », Nature Reviews Materials 4 (2019) 150.
- [2] D. Lencer, M. Salinga, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Wuttig, « *A map for phase-change materials* », Nature Mater. 7 (2008) 972.
- [3] M. Wuttig, V. L. Deringer, X. Gonze, C. Bichara, J.-Y. Raty, « *Incipient Metals: Fundamental Materials with a Unique Bonding Mechanism* », Adv.Mater. 30 (2018) 1803777.
- [4] J.-Y. Raty, M. Schumacher, P. Golub, V.L. Deringer, C. Gatti, M. Wuttig, « *A Quantum-Mechanical Map for Bonding and Properties in Solids* », Adv. Mater 31 (2019) 1806280.
- [5] M. Wuttig, D. Lüsebrink, D. Wamwangi, Wojciech Wel strokenic1, M. Gilleßen, R. Dronskowski, « *The role of vacancies and local distortions in the design of new phase-change materials* », Nature Materials 6 (2007) 122.

Direction de thèse :

Andrea Piarristeguy tel.: 04 67 14 33 67; email : andrea.piarristeguy@umontpellier.fr
Gilles Silly tel. : 04 67 14 33 67 ; email : gilles.silly@umontpellier.fr