

Etude par microscopie en champ proche des propriétés mécaniques des verres chalcogénures présentant une séparation de phase

Andrea A. Piarristeguy, Raphael Escalier, Annie Pradel

*Institut Charles Gerhardt Montpellier (UMR 5253 CNRS)
Thématique Chalcogénures et Verres*

Rozenn Le Parc

*Université de Montpellier, L2C, UMR 5221, CNRS,
Montpellier, France.*

Michel Ramonda

*Centre de Technologie de Montpellier, Université de
Montpellier, 34095 Montpellier Cedex 5, France*

Systeme Ag-Ge-Se

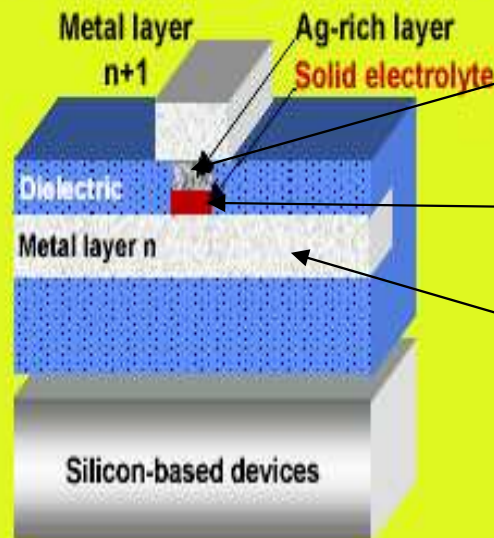


- ✓ Haute conductivité ionique par **ions Ag⁺**
- ✓ Photo-diffusion de l'argent dans les verres Ge-Se.



Développement d'un nouveau type de mémoires électriques:
Conductive-Bridging Random Access Memories (CB-RAM).

Solid electrolyte is formed in a via between two levels of metal in a *back end of line (BEOL) process*



Anode : Ag ou Matériau contenant Ag

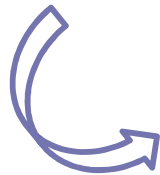
Verre chalcogénure Ge_ySe_{1-y}
+
Ag photo-dissous (~ 30-50nm)

Cathode : Métal inerte (Cr, Ni..)

Systeme Ag-Ge-Se

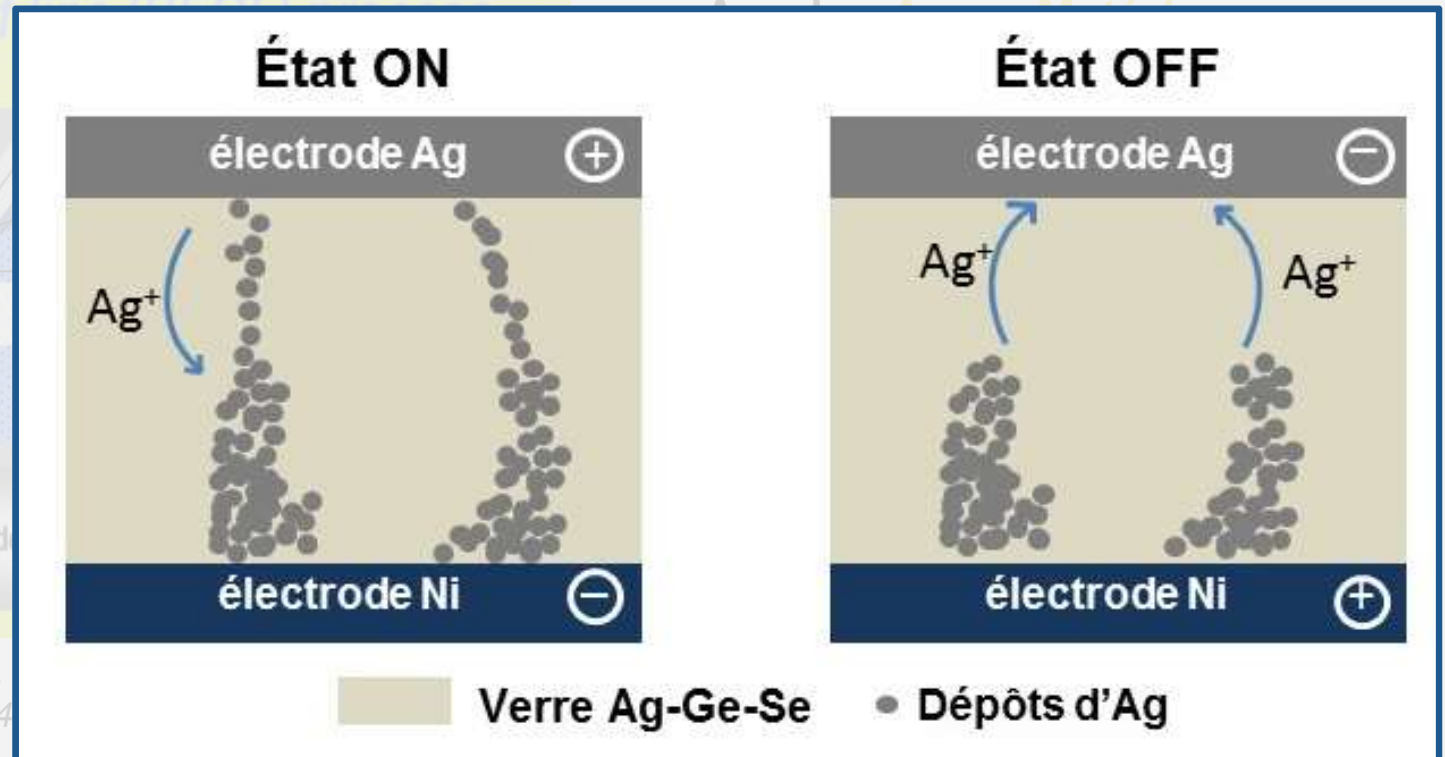


- ✓ Haute conductivité ionique par **ions Ag⁺**
- ✓ Photo-diffusion de l'argent dans les verres Ge-Se.



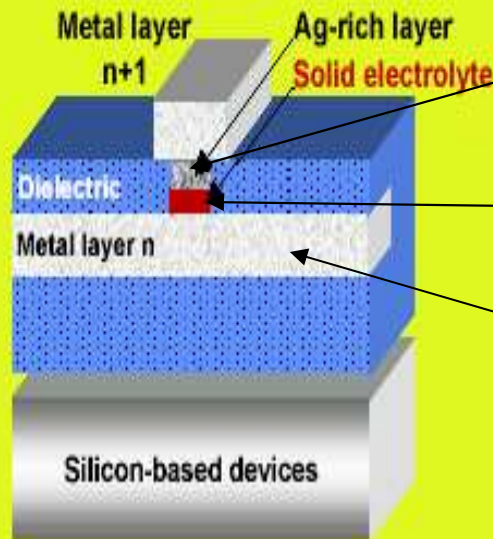
Développement d'un nouveau type de mémoires électriques:
Conductive-Bridging Random Access Memories (CB-RAM).

Solid electrolyte is formed in a via between two levels of metal in a back end of the array (BEOL)



« Cellules de Métallisation Programmable (PMC) » ou « Conductive Bridge-RAM (CB-RAM) »

Solid electrolyte is formed in a via between two levels of metal in a *back end of line (BEOL)* process



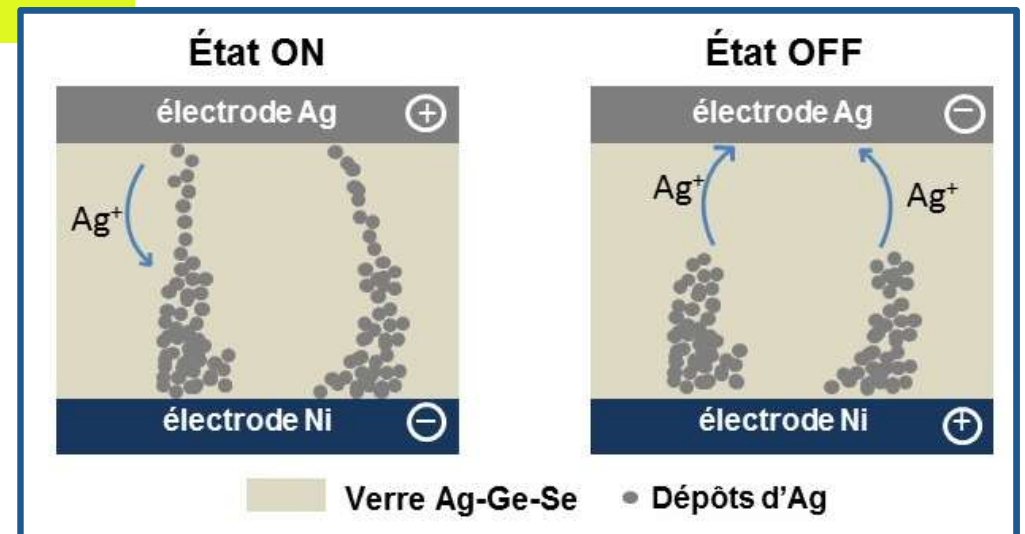
Anode : **Ag ou Matériau contenant Ag**

Verre chalcogénure $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$
+
Ag photo-dissous
(~ 30-50nm)

Cathode : **Métal inerte (Cr, Ni..)**

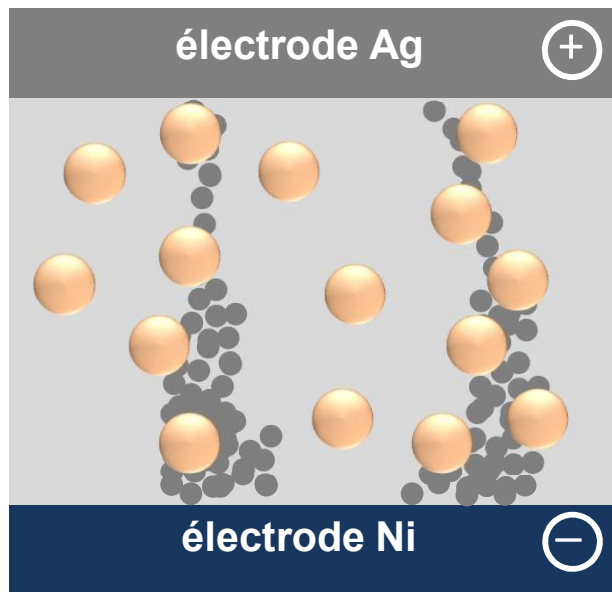
N. Kozicki, M. Mitkova, M. Park, M. Balakrishnan, C. Gopalan, *Superlattices and Microstructures* 34 (2003) 459.

- ➡ Temps de commutation ~ 10 ns
- ➡ Cyclabilité > 10^6 cycles

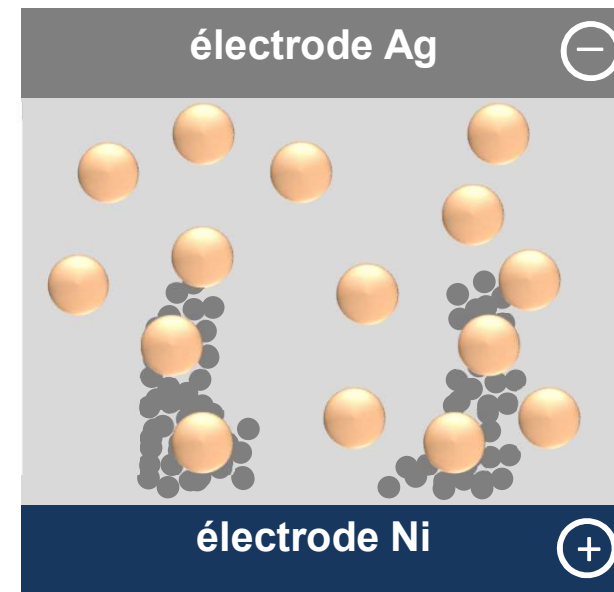


Fonctionnement: Matériau hétérogène

État ON



État OFF



Phase riche en Ag



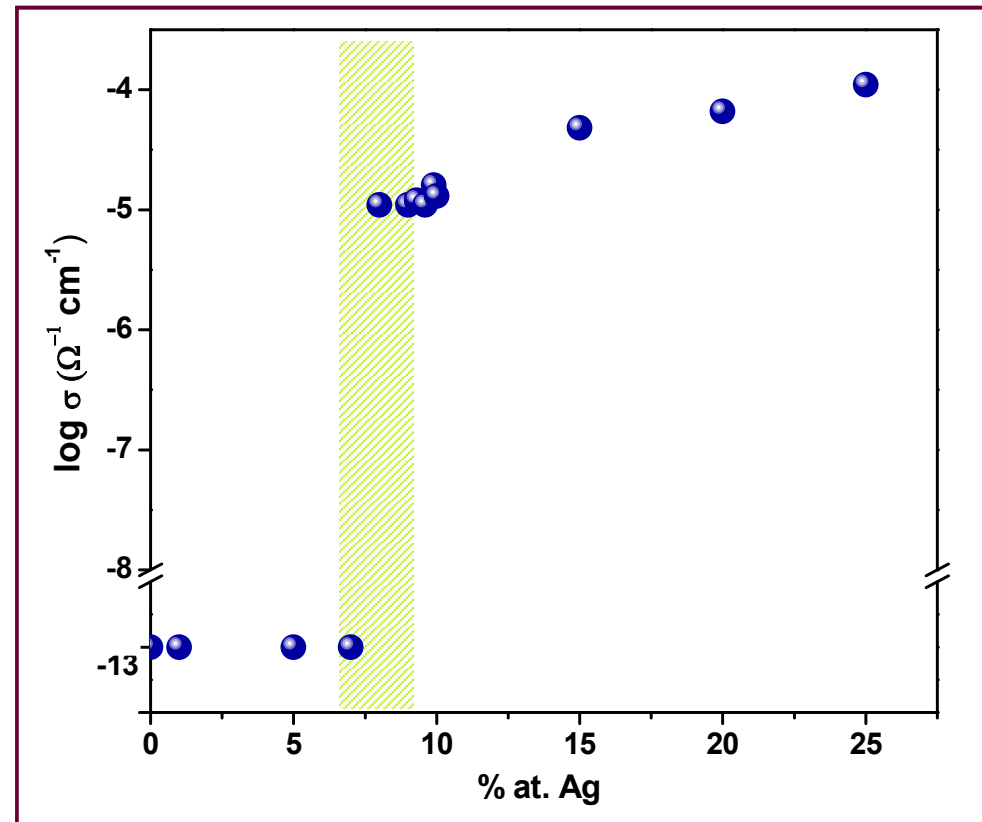
Phase pauvre en Ag

● Dépôts d'Ag

Caractérisation structurale et électrique du matériau actif $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$ sous forme de verre massif.

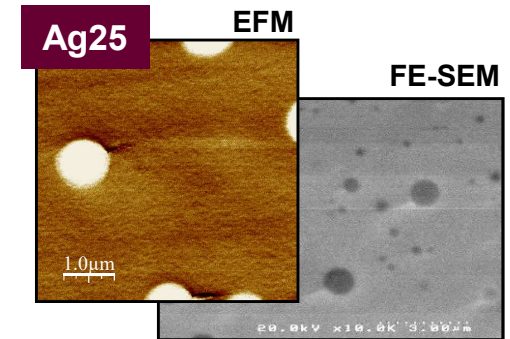
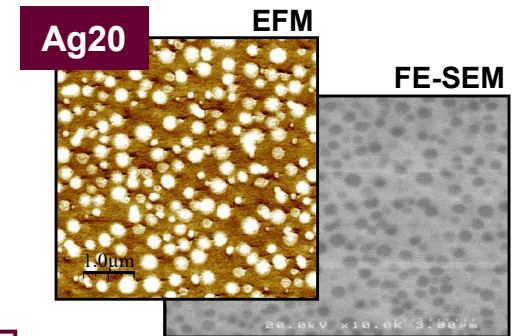
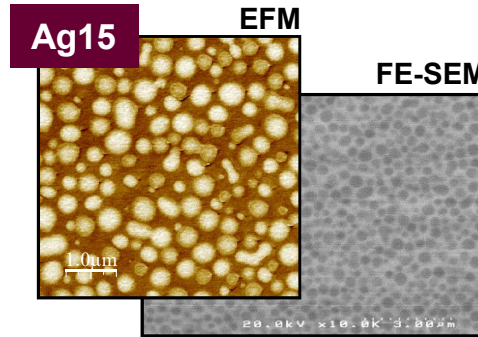
- Compositions proches de la composition du matériau actif de la mémoire CB-RAM -

Conductivité

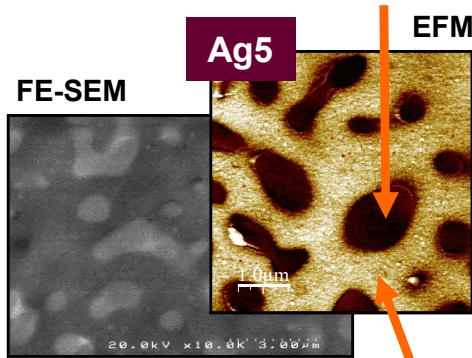


EFM: Electrostatic Force Microscopy
FE-SEM: Field emission-scanning electron microscopy

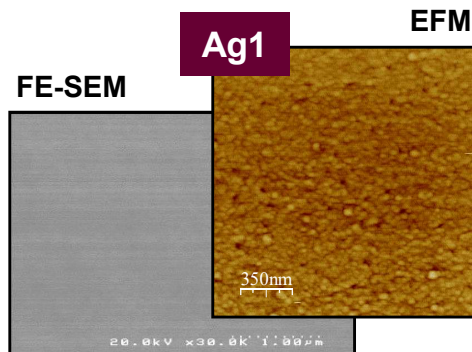
Hétérogénéités chimiques et électriques



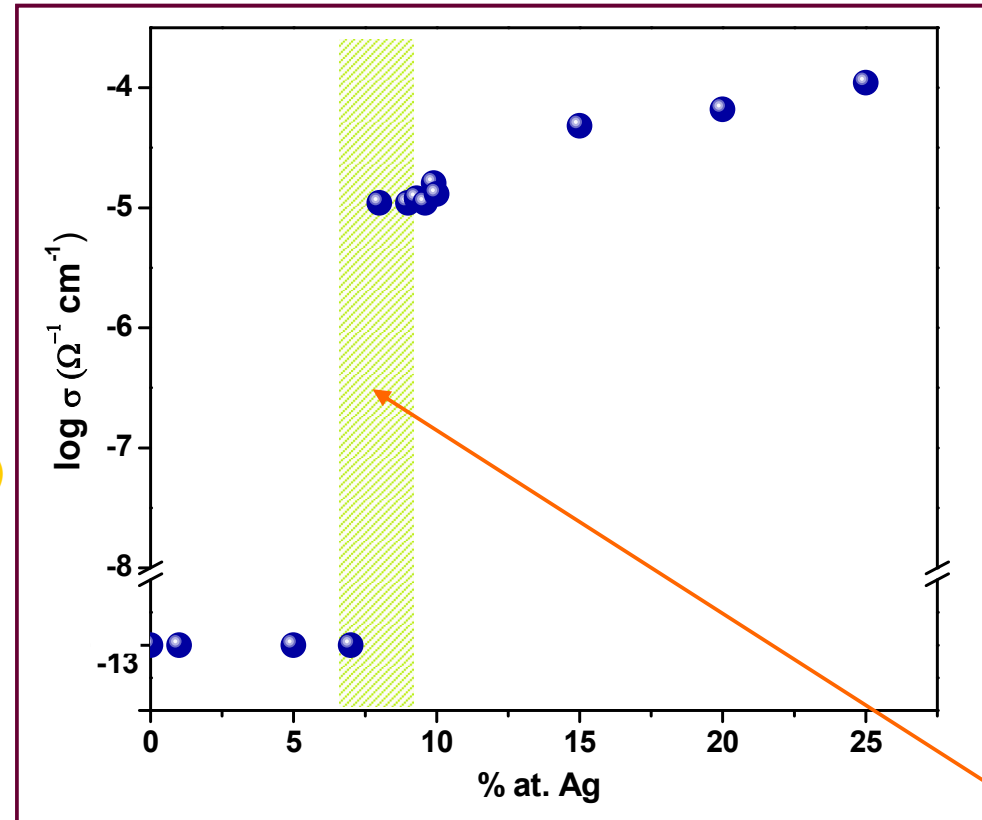
Zones sombres
(Phase riche en Ag)



Zones claires
(Phase pauvre en Ag)



Conductivité



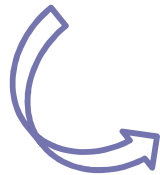
✓ Le saut de conductivité se produit lorsque la phase riche en Ag se met à connecter.

Seuil de percolation

Systeme Ag-Ge-Se



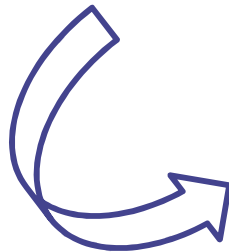
- ✓ Haute conductivité ionique par **ions Ag⁺**
- ✓ Photo-diffusion de l'argent dans les verres Ge-Se.



Développement d'un nouveau type de mémoires électriques:
Conductive-Bridging Random Access Memories (CB-RAM).

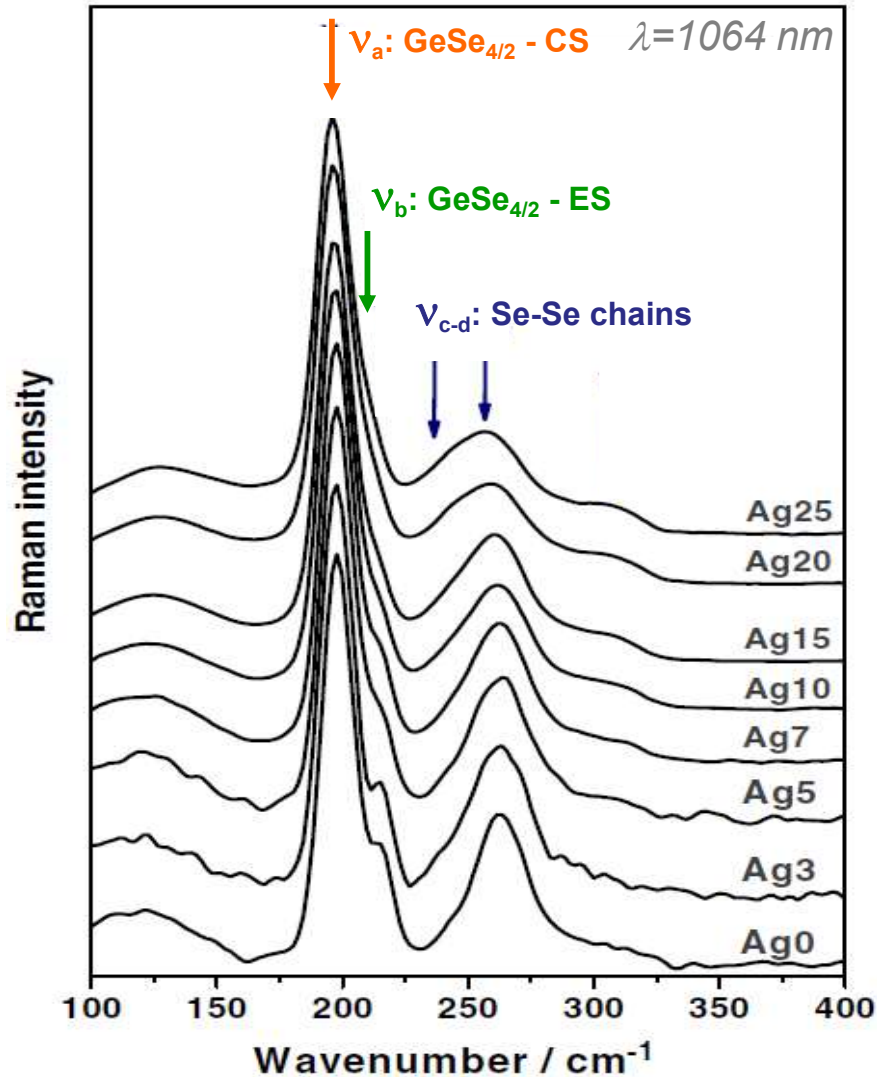


Verres hétérogènes
Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}

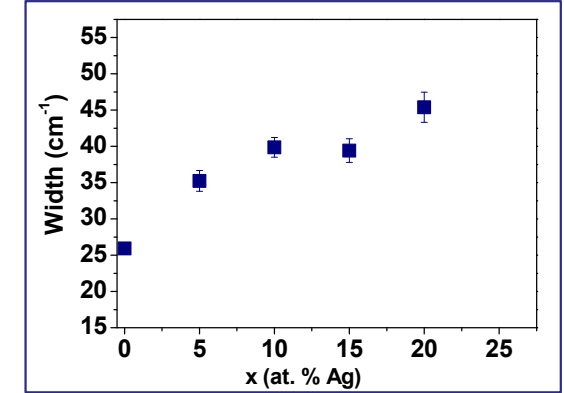
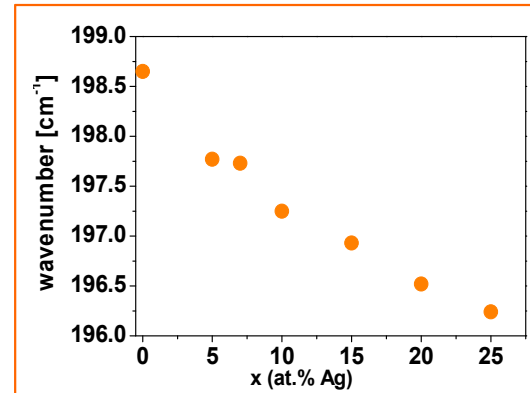


- ✓ **Caractérisation vibrationnelle locale par spectroscopie Raman (cartographie)**
- ✓ **Caractérisation mécanique à l'échelle nanométrique par PF-QNM (Peak Force Quantitative Nano-Mechanical)**

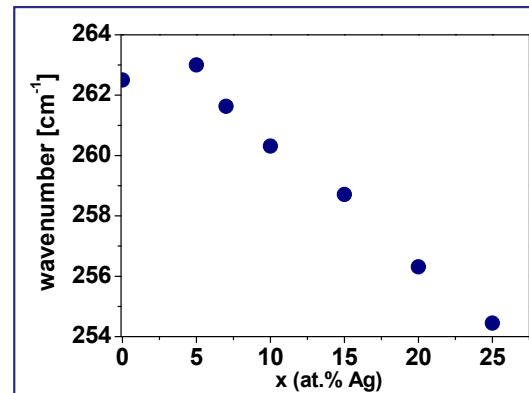
Spectroscopie Raman



ν_a : $\text{GeSe}_{4/2}$ - CS - déplacements ν_{c-d} : Se-Se chaines - largeur



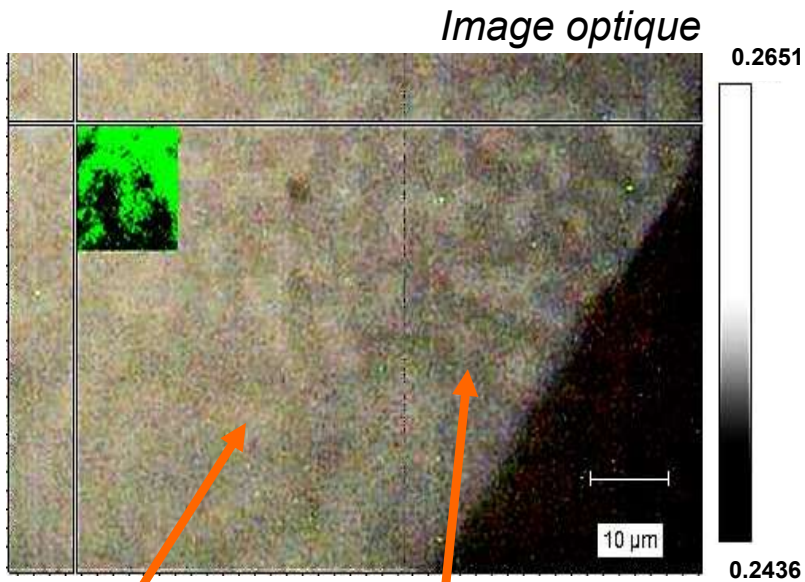
ν_{c-d} : Se-Se chaines - déplacements



✓ Les déplacements et les largeurs de plusieurs vibrations présentent une diminution (augmentation) continue et quasi-linéaire à mesure que la teneur en argent augmente.

Spectroscopie Raman: cartographie

➔ $\text{Ag}_{10}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{90}$



Zones claires
(Phase riche en Ag)

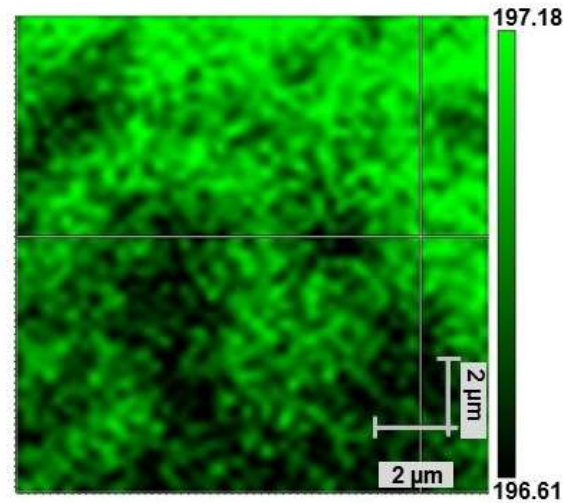
Zones sombres
(Phase pauvre en Ag)

$12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$

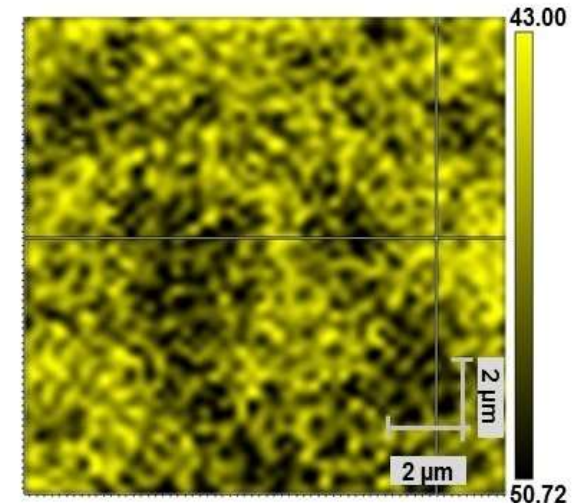
$\lambda = 785 \text{ nm}$

Puissance laser = $60 \mu\text{W}$

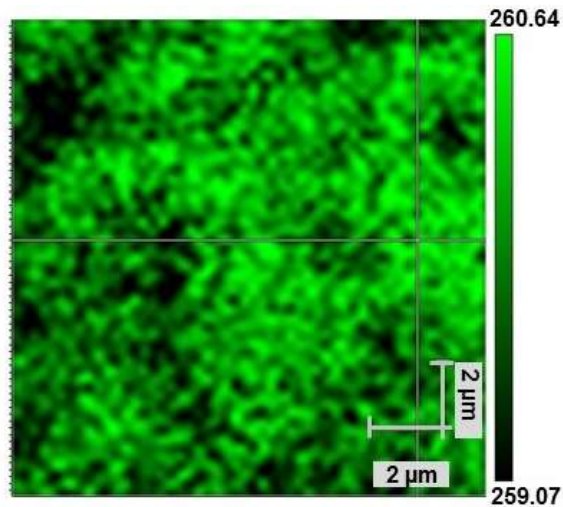
ν_a : $\text{GeSe}_{4/2}$ – CS - déplacements



ν_{c-d} : Se-Se chaines - largeur



ν_{c-d} : Se-Se chaines - déplacements

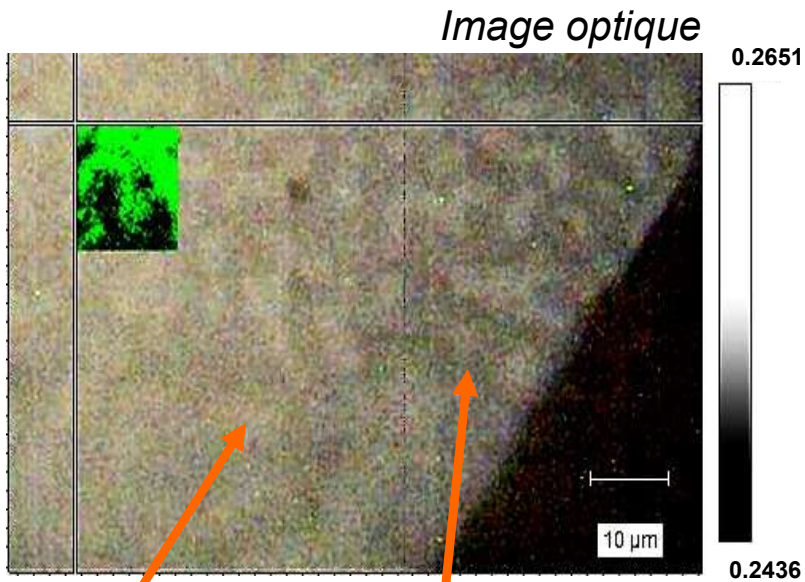


Spectroscopie Raman: cartographie

➔ $\text{Ag}_{10}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{90}$

ν_a : $\text{GeSe}_{4/2}$ – CS – déplacements

ν_{c-d} : Se-Se chaînes - largeur



Zones claires
(Phase riche en Ag)

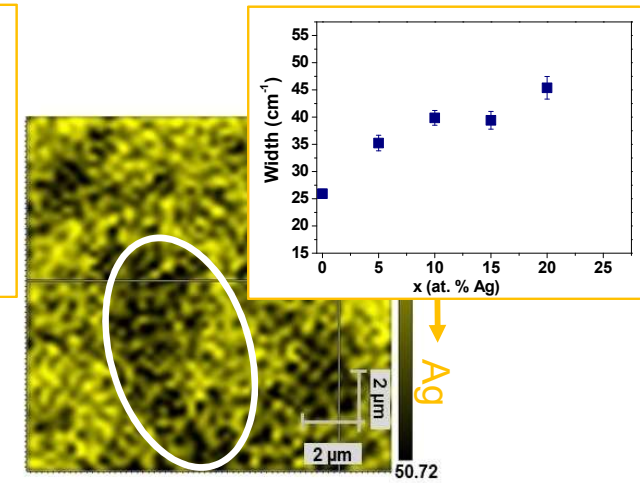
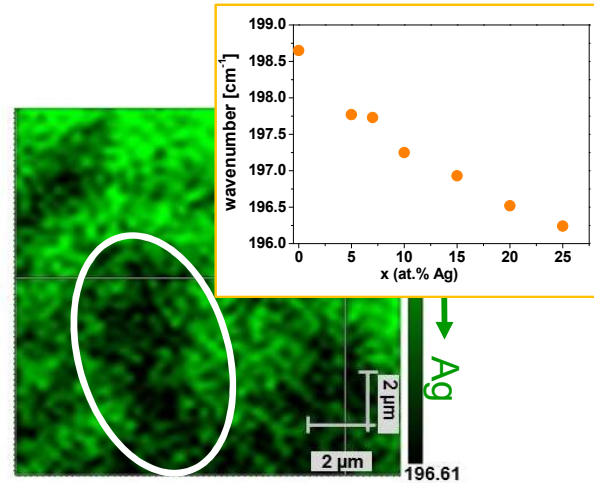
Zones sombres
(Phase pauvre en Ag)

$12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$

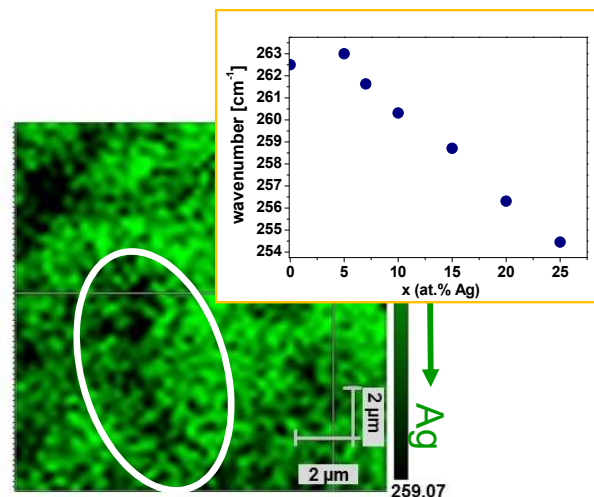
$\lambda = 785 \text{ nm}$

Temps d'acquisition = 0,5 s

Puissance laser = 60 μW



ν_{c-d} : Se-Se chaînes - déplacements

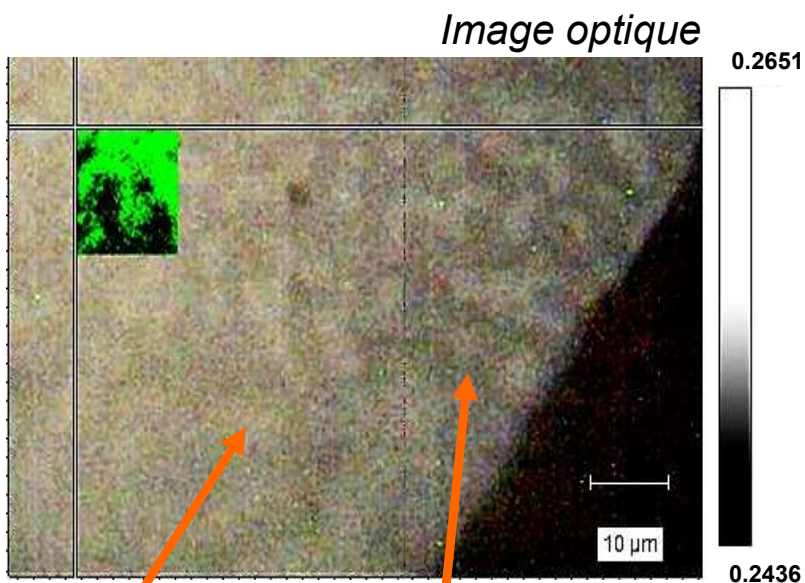


Spectroscopie Raman: cartographie

➔ $\text{Ag}_{10}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{90}$

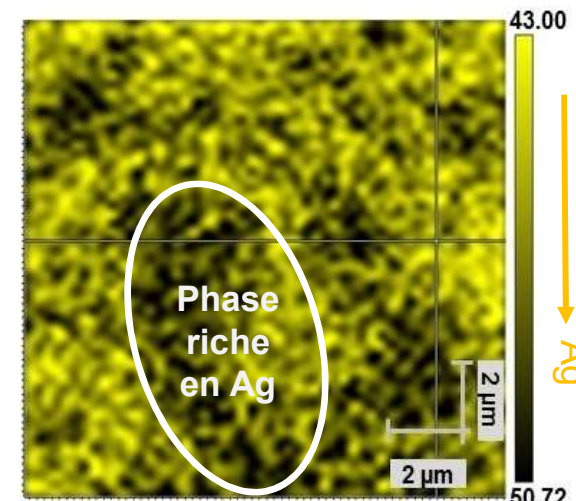
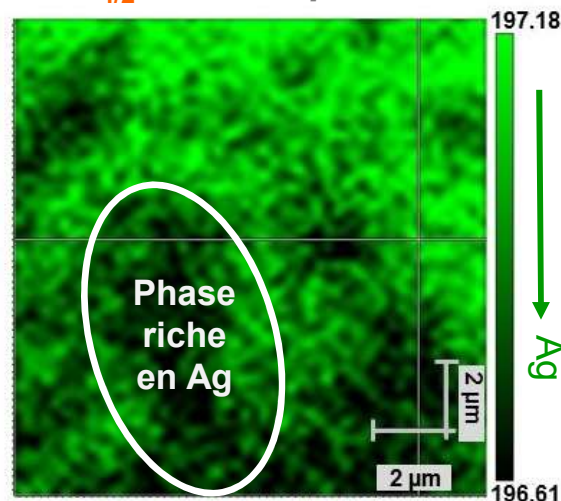
ν_a : $\text{GeSe}_{4/2}$ - CS - déplacements

ν_{c-d} : Se-Se chaines - largeur

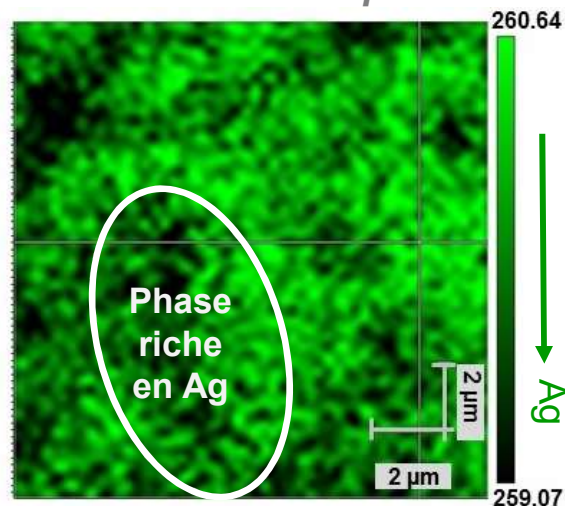


Zones claires
(Phase riche en Ag)

Zones sombres
(Phase pauvre en Ag)



ν_{c-d} : Se-Se chaines - déplacements



✓ Bon accord entre les trois paramètres (déplacements et largeur).

Spectroscopie Raman: cartographie

1^{ere} Hypothèse

- ✓ Les phases riche et pauvre en argent ont une composition $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$

+

Dépendances linéaires des paramètres avec la teneur en Ag.

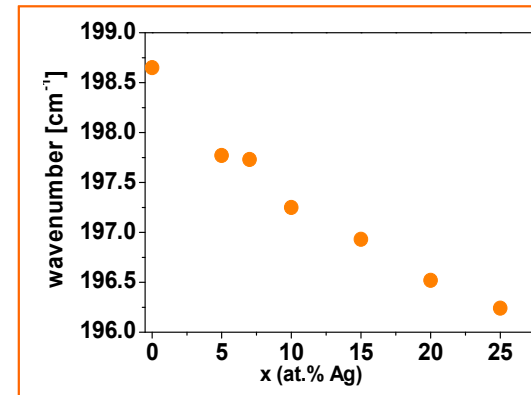


➔ Composition des phases séparées

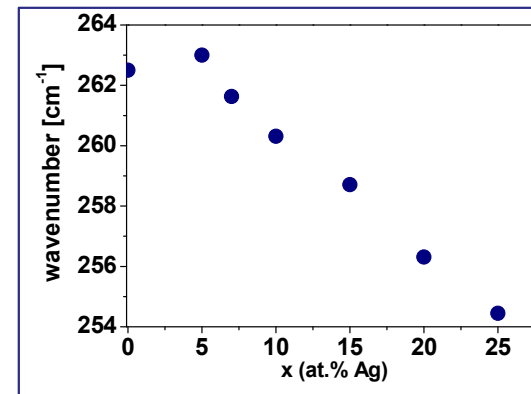
MAIS

résultats incohérents

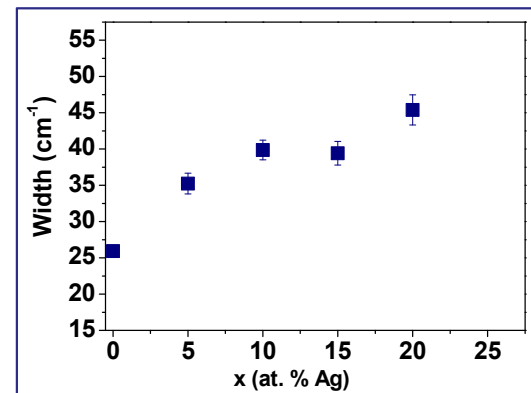
Ex: phase pauvre en Ag ~ 15-16 at. % Ag pour le verre $\text{Ag}_{10}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{90}$.



ν_a : $\text{GeSe}_{4/2}$ - CS
- déplacements



ν_{c-d} : Se-Se chaines
- déplacements



ν_{c-d} : Se-Se chaines
- largeur

Spectroscopie Raman: cartographie

1^{ere} Hypothèse

- ✓ Les phases riche et pauvre en argent ont une composition $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$

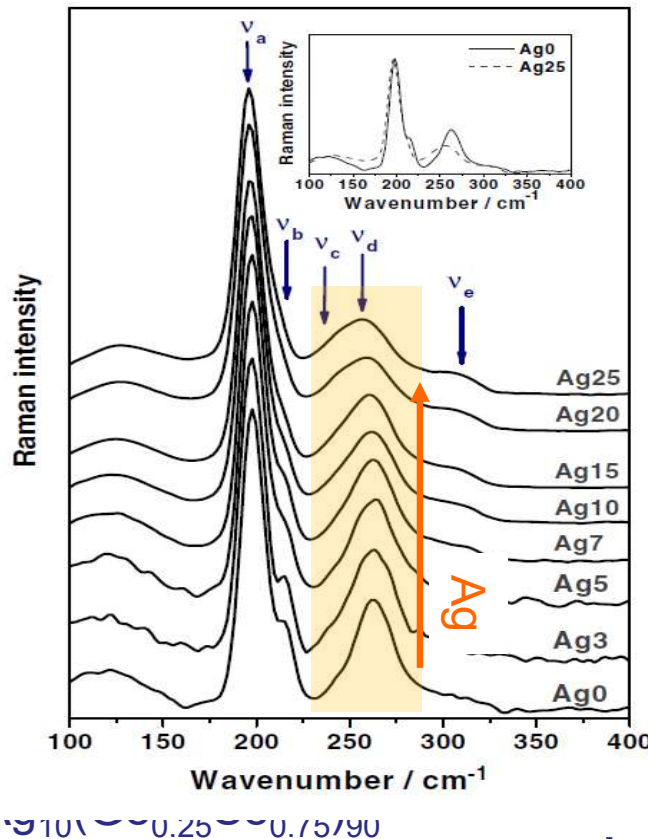
Dépendant
paramètres

➔ Composition

MAIS

résultats incc

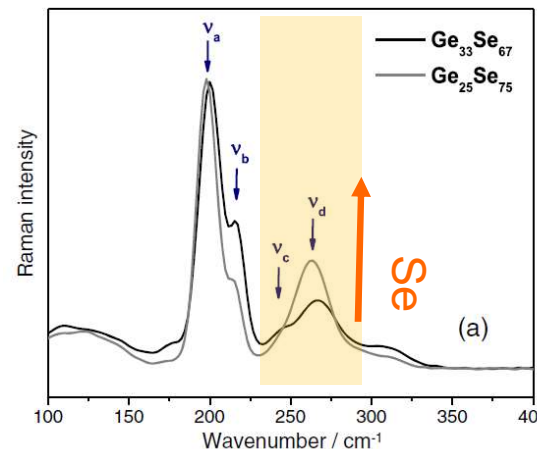
Ex: phase pau
Pour le verre $Ag_{10}(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{90}$



2^{eme} Hypothèse

- ✓ La proportion relative de Se et Ge évolue entre les phases pauvre en Ag et riche en Ag ($Ge_ySe_{1-y} \neq Ge_{0,25}Se_{0,75}$)

Raman: la diminution de la teneur en Se ainsi que de l'augmentation de la teneur en Ag donnent lieu à des modifications Raman très similaires.



Spectroscopie Raman: cartographie

1^{ere} Hypothèse

- ✓ Les **phases riche** et **pauvre en argent** ont une composition $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$

+

Dépendances linéaires des paramètres avec la teneur en Ag.

➔ *Composition des phases séparées*

MAIS

résultats incohérents

Ex: phase pauvre en Ag ~ 15-16 at. % Ag
Pour le verre $\text{Ag}_{10}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{90}$

2^{eme} Hypothèse

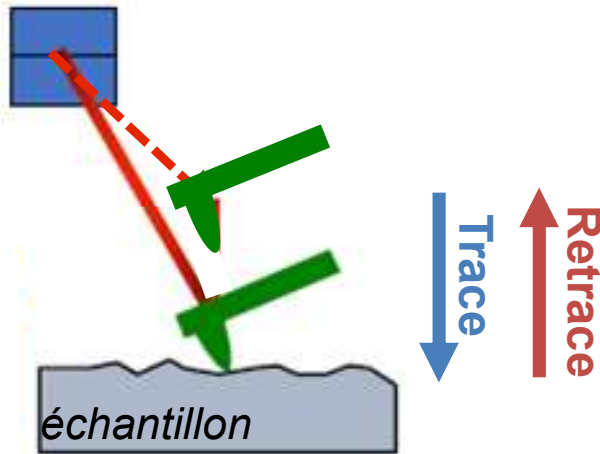
- ✓ La proportion relative de Se et Ge évolue entre les phases **pauvre en Ag** et **riche en Ag** ($\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y} \neq \text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$)

Raman: la diminution de la teneur en Se ainsi que de l'augmentation de la teneur en Ag donnent lieu à des modifications Raman très similaires.

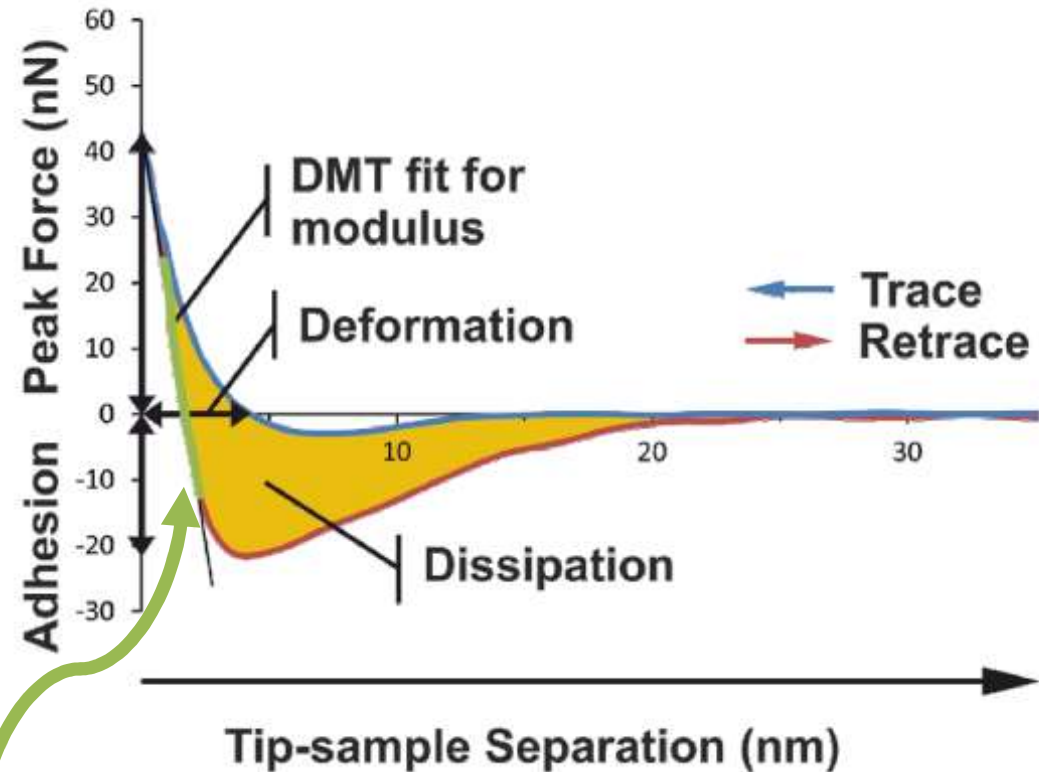
Phase pauvre en Ag: Zone riche en Se ($y < 0,25$)
Phase riche en Ag: Zone pauvre en Se ($y > 0,25$)

PF-QNM
(Peak Force Quantitative
Nano-Mechanical)

Peak Force Quantitative Nano-Mechanical (PF-QNM)



Microscope AFM MultiMode 8 de Bruker
Instruments piloté par électronique
Nanoscope 5, mode Peak Force QNM



Le **module d'indentation** est calculé en extrapolant la courbe de rétraction au voisinage du point de contact, en utilisant le modèle

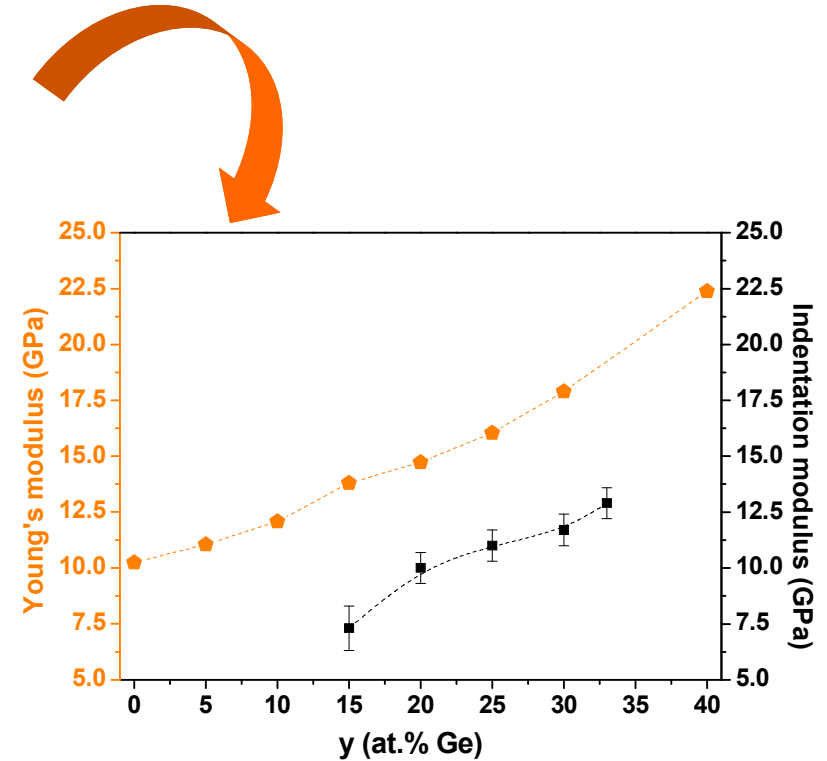
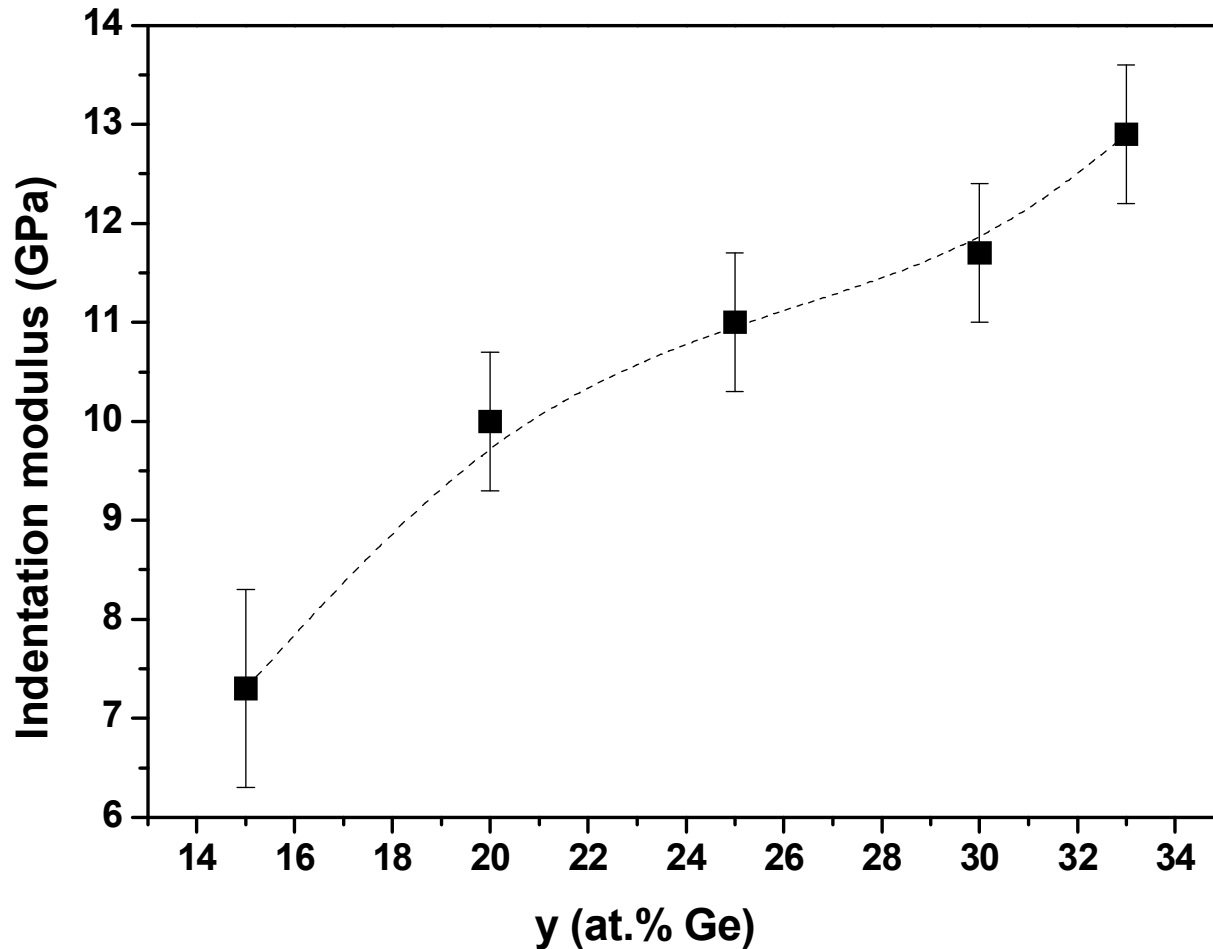
Derjaguin–Mueller–Toporov (DMT)

$$E^* = \left[\frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_{tip}^2}{E_{tip}} \right]^{-1}$$

E_s, E_{tip} = Modulus de Young

ν_s, ν_{tip} = Coefficient de Poisson

Verres $\text{Ge}_y\text{Se}_{100-y}$



Guin, J., Rouxel, P., Sangleboeuf, T. J.-C., Melscoet, I., and Lucas, J. "Hardness, toughness, and scratchability of germanium–selenium chalcogenide glasses". *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 1545–1552.

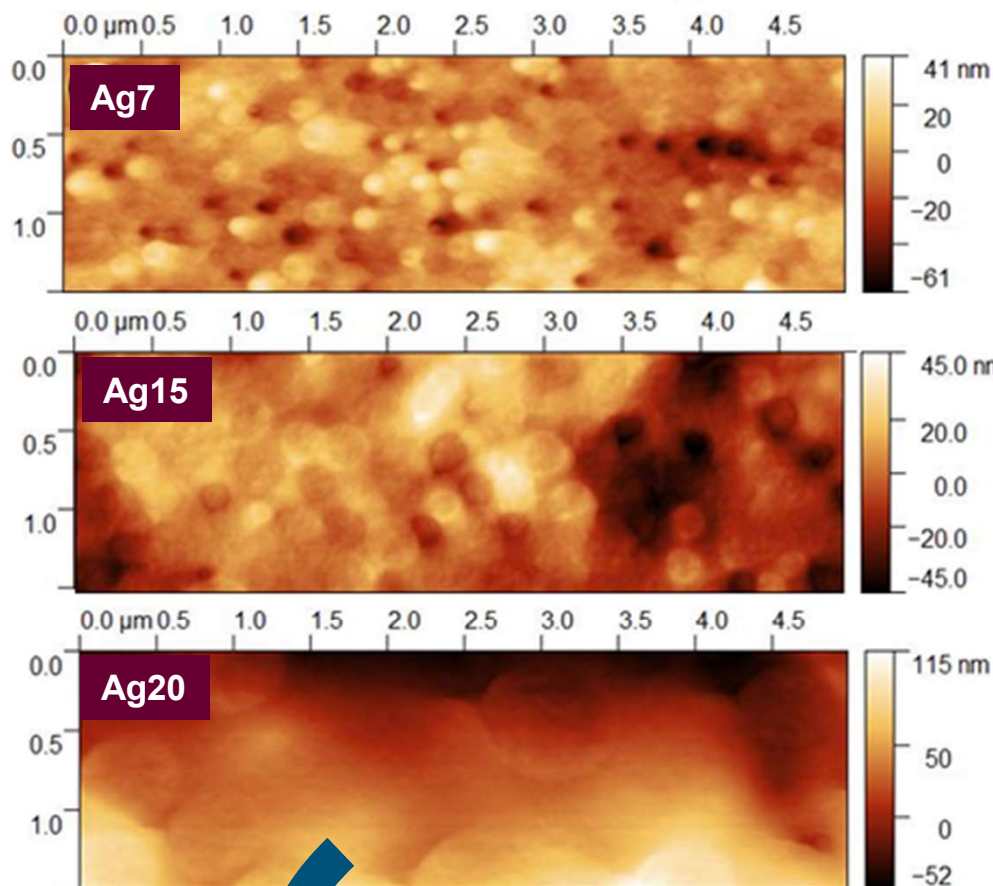
- Pointe utilisée : RTESPA-525-30 de Bruker Inst.
- Levier et pointe calibrés ($R=34\text{nm}$, $K=167\text{N/m}$),
- Peak force setpoint = 200 nN



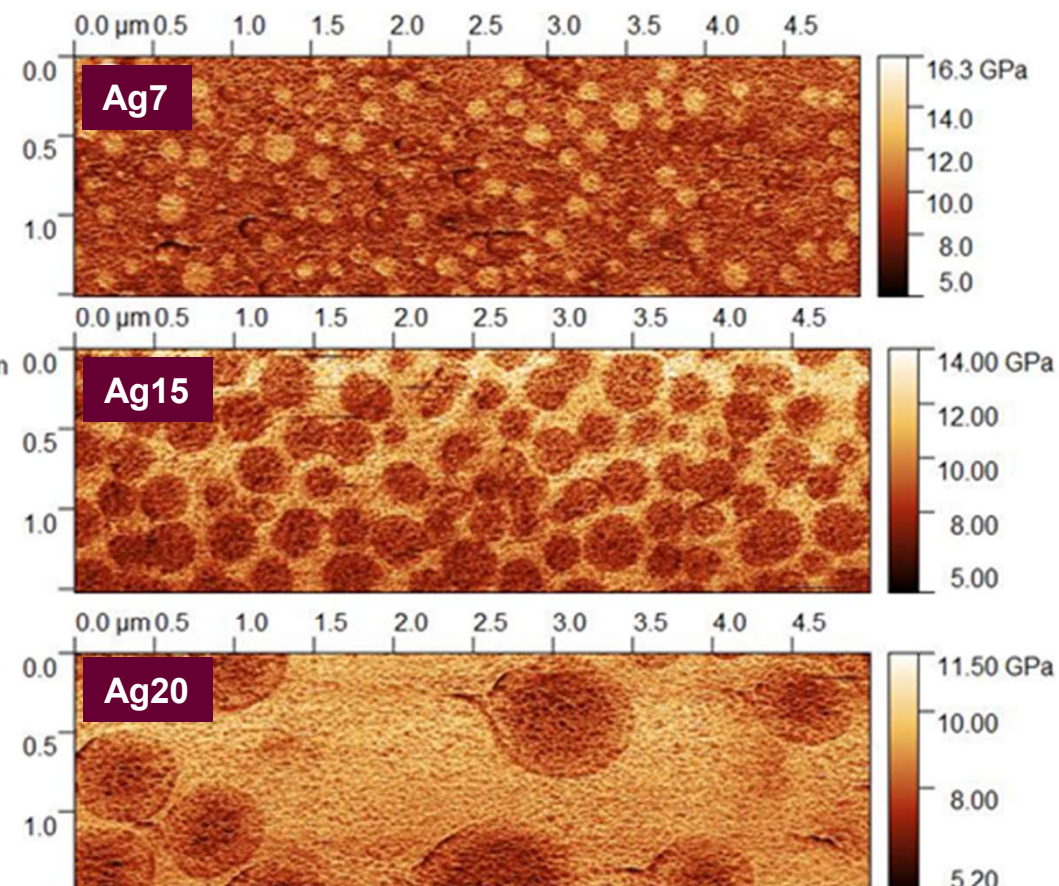
Validation de la technique PF-QNM

Système $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$

Images AFM

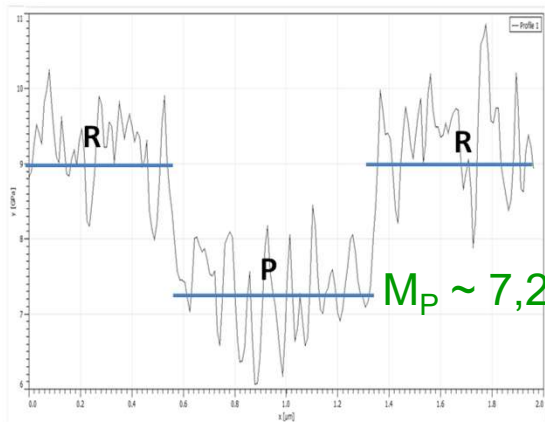
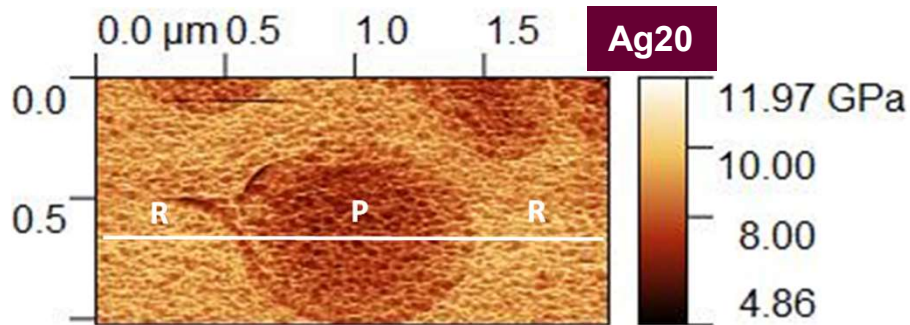


Images PF-QNM



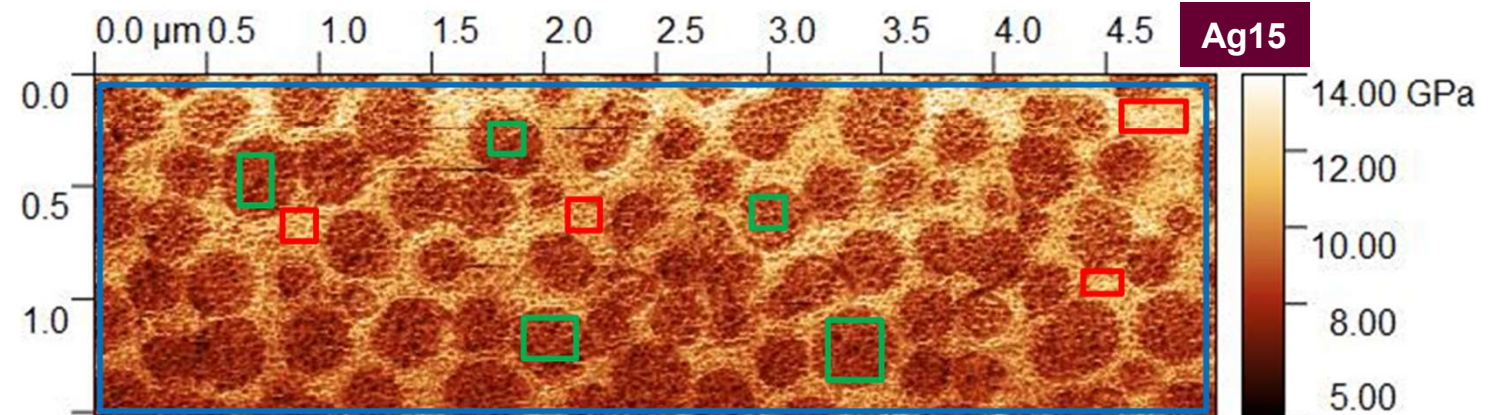
La technique PF-QNM est sensible à la modulation des propriétés mécaniques au niveau local.

Système $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$

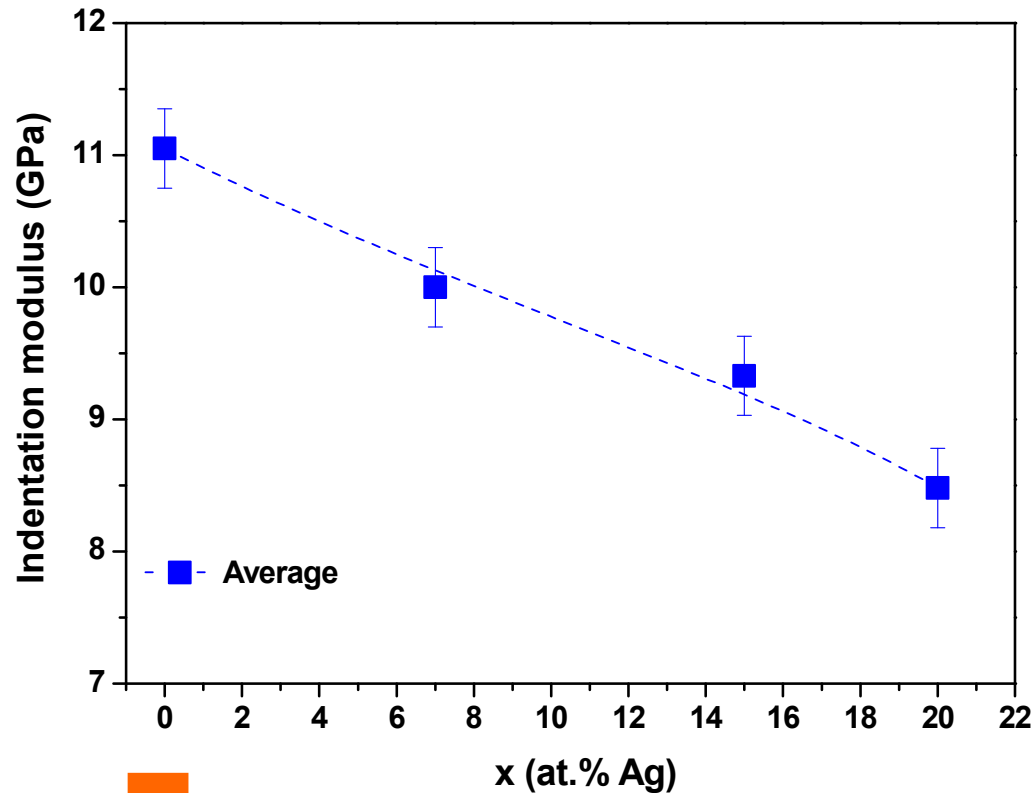


Trois valeurs différentes du module d'indentation

- ✓ Valeur moyenne du module d'indentation
estimée à partir des données enregistrées sur l'ensemble de l'image $5 \times 1,5 \mu\text{m}$ est équivalente à une « mesure macroscopique » car les deux phases sont moyennées.
- ✓ Module d'indentation pour la phase riche en Ag
- ✓ Module d'indentation pour la phase pauvre en Ag



Système $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$

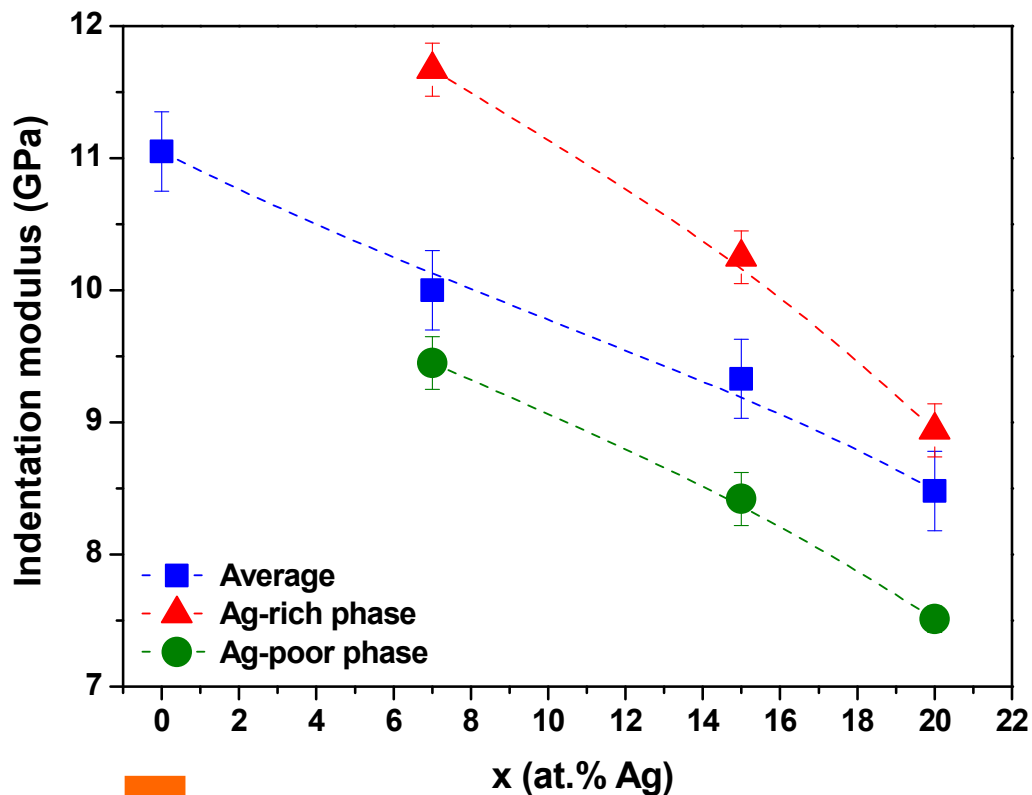


✓ Dépolymérisation à haute teneur en argent



Ag [at.%]	Microdureté Vickers H_v (kgf/mm ²)
x = 0	190 ± 11
x = 7	172 ± 14
x = 15	160 ± 15

Système $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$



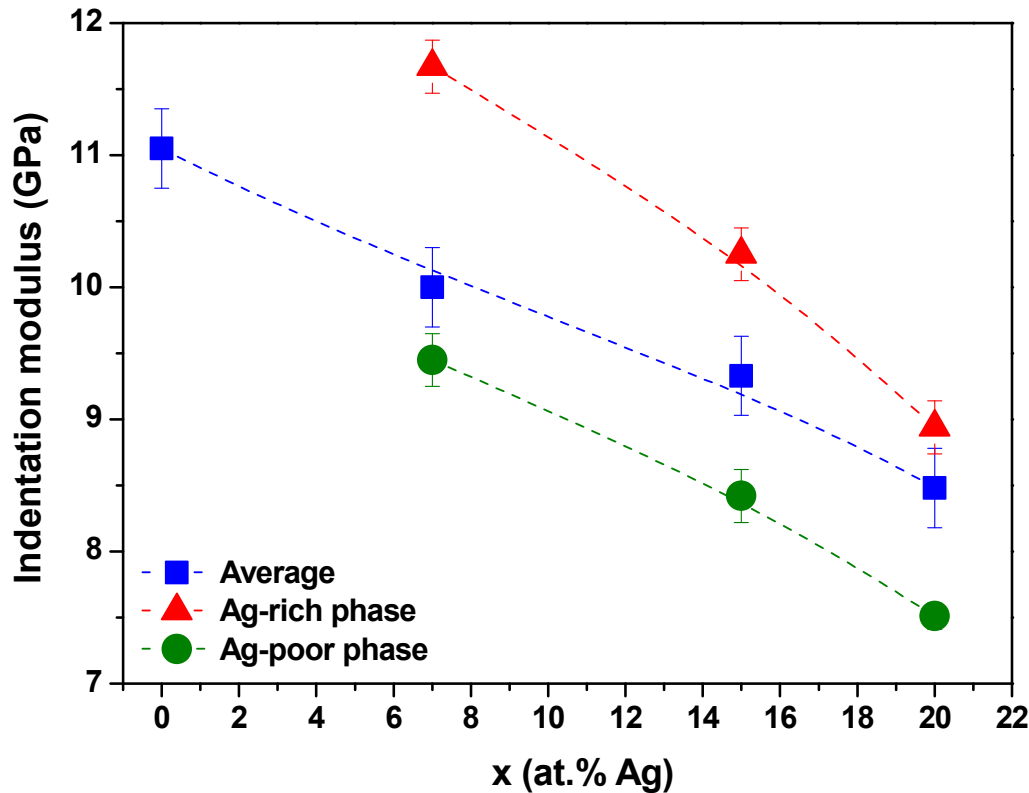
Ag [at.%]	Microdureté Vickers H_v (kgf/mm ²)
x = 0	190 ± 11
x = 7	172 ± 14
x = 15	160 ± 15

✓ Dépolymérisation à haute teneur en argent

Haute rigidité \rightleftharpoons Réseau hautement connecté

Contradiction avec les données microscopiques indiquant une rigidité plus élevée pour la phase riche en Ag ?

Système $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$



✓ Dépolymérisation à haute teneur en argent

Haute rigidité \rightleftharpoons Réseau hautement connecté

Verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$

Phase riche en Ag

Phase pauvre en Ag

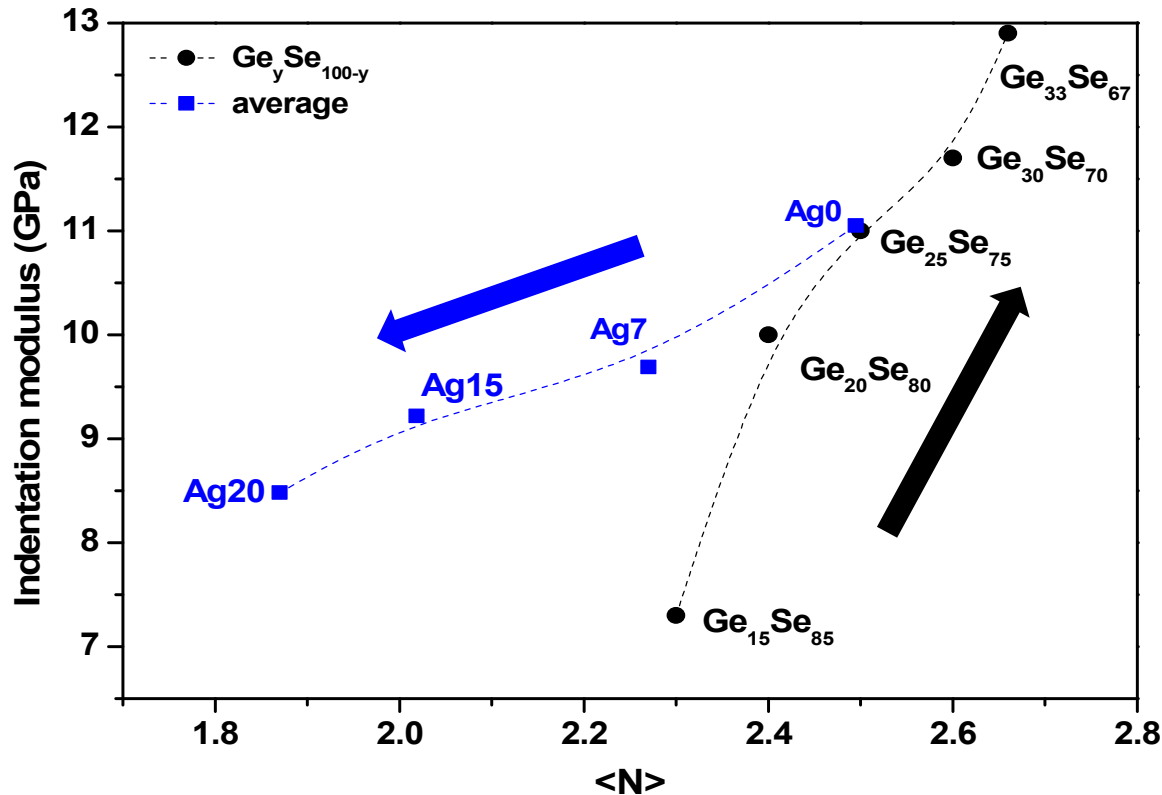
Module d'indentation plus élevé

Module d'indentation inférieur

$\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ ($y > 0,25$)

$\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ ($y < 0,25$)

Modèle basé sur l'hypothèse d'un effet découplé des variations de Ag et de Ge sur les propriétés mécaniques



- ✓ Dépendance du module d'indentation M_{Ge} avec la teneur en Ge dans les verres $\text{Ge}_y\text{Se}_{100-y}$

$$\Delta M_{\text{Ge}} = 14,04 \Delta \langle N \rangle$$

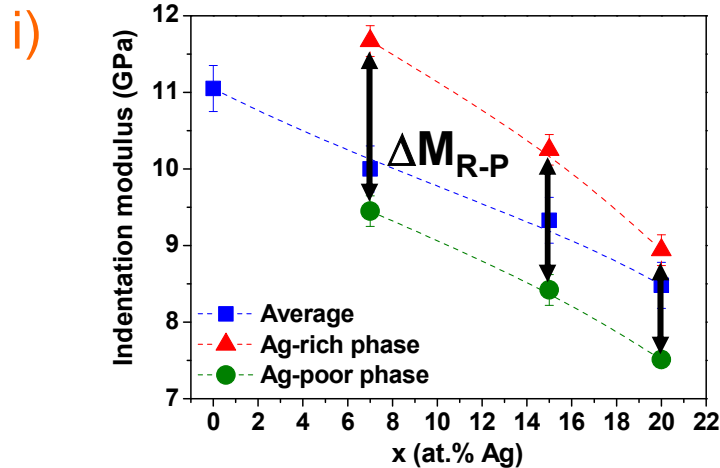
- ✓ Dépendance du module d'indentation M_{Ag} avec la teneur en Ge dans les verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$

$$\Delta M_{\text{Ag}} = -3,94 \Delta \langle N \rangle$$

Nombres de coordination moyens et compositions des phases riche et pauvre en Ag.

Modèle basé sur l'hypothèse d'un effet découplé des variations de Ag et de Ge sur les propriétés mécaniques

Nombres de coordination moyens des phases riche (R) $\langle N_R \rangle$ et pauvre (P) $\langle N_P \rangle$ en Ag.



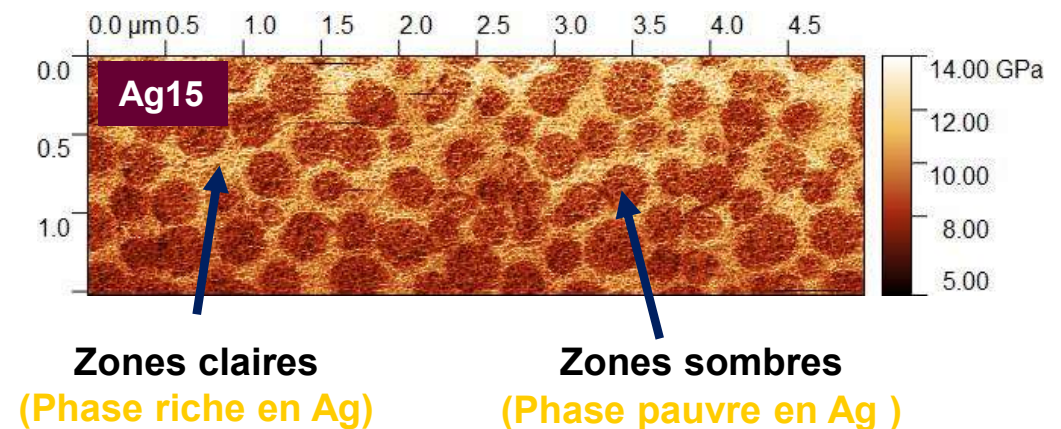
$$\Delta M_{R-P} = M(R) - M(P)$$

$$\Delta M_{R-P} = \underbrace{14,04 \Delta \langle N \rangle}_{\Delta M_{Ge}} - \underbrace{3,94 \Delta \langle N \rangle}_{\Delta M_{Ag}} = 10,06 \Delta \langle N \rangle$$

ii) Calcul du pourcentage de surface pour les phases riches et pauvre en argent à partir des images PF-QNM.

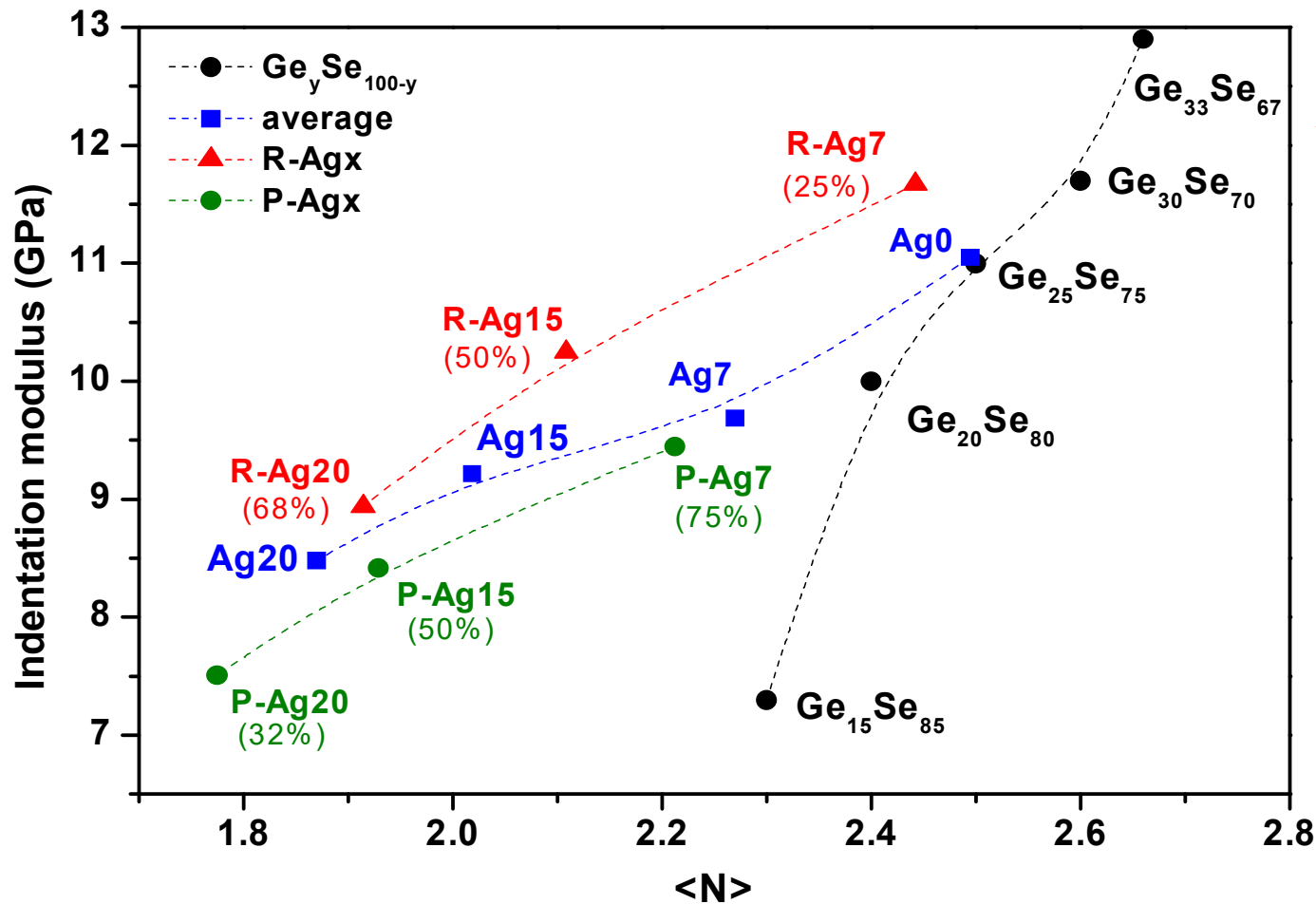
$$\langle N \rangle = (\%P) \langle N_P \rangle + (\%R) \langle N_R \rangle$$

$$\langle N_P \rangle + \Delta \langle N \rangle$$



Modèle basé sur l'hypothèse d'un effet découplé des variations de Ag et de Ge sur les propriétés mécaniques

Nombres de coordination moyens des phases riche (R) $\langle N_R \rangle$ et pauvre (P) $\langle N_P \rangle$ en Ag.



✓ $\langle N_R \rangle$ et $\langle N_P \rangle$ diminuent avec l'augmentation de la teneur en Ag dans les verres.

✓ Les différences $\langle N_R \rangle - \langle N_P \rangle$ pour une composition Ag_x spécifique diminuent lorsque la teneur en Ag augmente dans les verres.

⇒ Vers un verre homogène quand $\langle N_R \rangle \sim \langle N_P \rangle$ (ex. Ag25)

Modèle basé sur l'hypothèse d'un effet découplé des variations de Ag et de Ge sur les propriétés mécaniques

Compositions des phases riche (R) et pauvre (P) en Ag.

- i) Calcul du pourcentage de surface pour les phases riche et pauvre en argent à partir des images PF-QNM.

$$\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x} = (\%R)\text{Ag}_{x'}(\text{Ge}_{y'}\text{Se}_{1-y'})_{100-x'} + (\%P)\text{Ag}_{x''}(\text{Ge}_{y''}\text{Se}_{1-y''})_{100-x''}$$

$$\longrightarrow x = (\%R)x' + (\%P)x''$$

$$\longrightarrow 0,25(100 - x) = (\%R)y'(100 - x') + (\%P)y''(100 - x'')$$

- ii) **Phase riche en Ag:** Zone riche en Ge ($y' > 0,25$)

- iii) Effet découplé des variations de Ag et de Ge sur les propriétés mécaniques

$$\Delta M_{R-P} = M(R) - M(P)$$

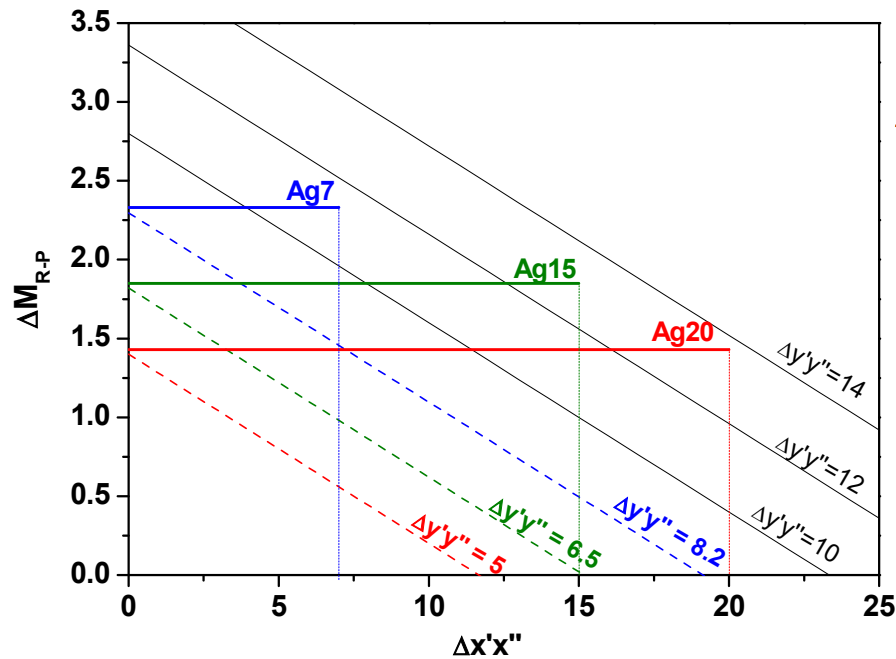
$$\Delta M_{R-P} = -0,12 \Delta_{x'x''} + 0,12 \Delta_{y'y''}$$

- iv) Teneur en argent: **Phase riche en Ag:** $x' > x$

Phase pauvre en Ag: $x'' < x$

Modèle basé sur l'hypothèse d'un effet découplé des variations de Ag et de Ge sur les propriétés mécaniques

Compositions des phases riche (R) et pauvre (P) en Ag.

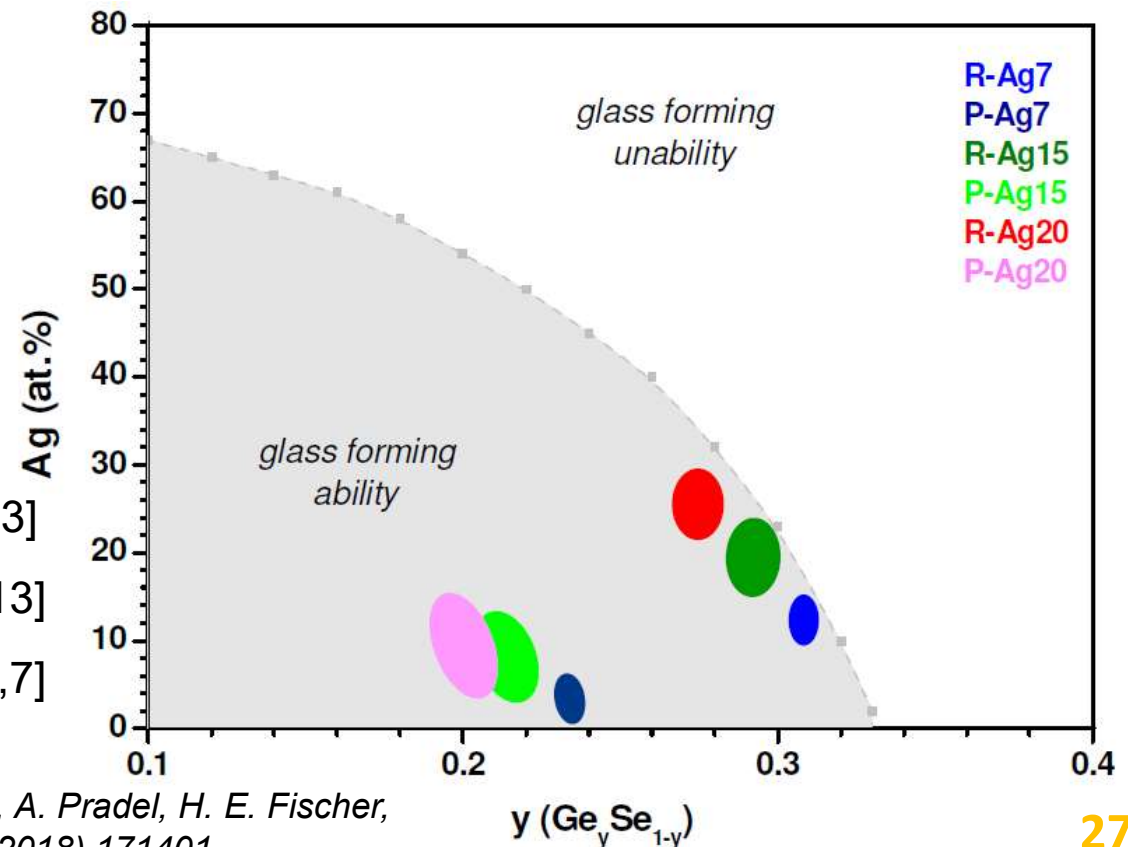


Limite de la capacité de formation de verres: Consommation de toutes les liaisons homopolaires Se-Se

Ag7: $\Delta x'x'' = [0-7]$, $\Delta M_{R-P} = 2,33$ et $\Delta y'y'' = [8,2-11,3]$

Ag15: $\Delta x'x'' = [0-15]$, $\Delta M_{R-P} = 1,85$ et $\Delta y'y'' = [6,5-13]$

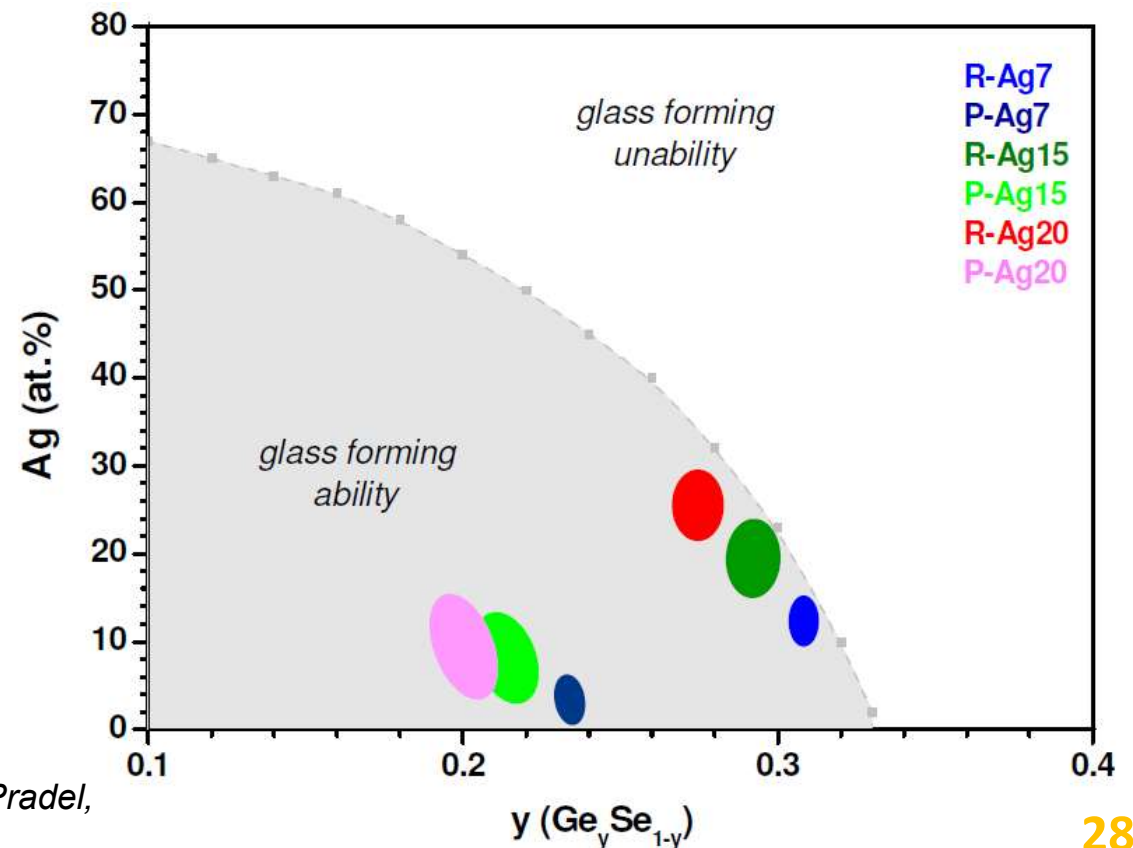
Ag20: $\Delta x'x'' = [0-20]$, $\Delta M_{R-P} = 1,43$ et $\Delta y'y'' = [5-13,7]$



Modèle basé sur l'hypothèse d'un effet découplé des variations de Ag et de Ge sur les propriétés mécaniques

Compositions des phases riche (R) et pauvre (P) en Ag.

- ✓ La **concentration en Ge** diffère entre les **phases riche** et **pauvre en argent**, la concentration en Ge étant plus grande dans la phase riche en argent.
- ✓ Lorsque la teneur moyenne en argent augmente dans les verres, la **concentration en Ge** diminue dans les deux phases.
- ✓ Les concentrations en germanium dans les deux phases sont comprises entre **19 et 31 % at. Ge**.



Conclusion

- ➔ La sensibilité des **expériences PF-QNM** a permis de mesurer le module d'indentation local dans des **verres hétérogènes $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$** .
- ➔ Les informations complémentaires apportées par les expériences de **cartographie Raman** et de **PF-QNM** conduisent à suggérer que la proportion relative de sélénium et de germanium évolue entre les deux phases (**phases riche et pauvre en argent**), c'est-à-dire, ***une phase pauvre en Ag riche en sélénium et une phase riche en Ag pauvre en sélénium.***
- ➔ Un **modèle** basé sur l'hypothèse que le changement des **propriétés nanomécaniques** des **phases riche et pauvre en Ag** dépend du changement de Ag et Ge de manière indépendante est proposé.
 - ✓ Lorsque la teneur en argent dans le verre augmente, les nombres moyens de coordination $\langle N_R \rangle$ et $\langle N_P \rangle$ diminuent continuellement. Ceci est accompagné d'une ***diminution de la concentration en Ge*** dans les deux phases mais avec une concentration moyenne en Ge restant égale à 25.