

# Matériaux chalcogénures à base de tellure : relation structure/propriétés

**A. Piarristeguy, R. Escalier, M. Ribes, A. Pradel**

*Institut Charles Gerhardt Montpellier, Équipe Chalcogénures et Verres,  
CC1503, Université Montpellier 2, Pl. E. Bataillon, F-34095 Montpellier cedex 5, France*

**P. Jovari**

*Research Institute for Solid State Physics and Optics, H-1525 Budapest, POB 49, Hungary*

# Verres chalcogénures

	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
						2 He
	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
b	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

*Transparents dans l'infrarouge*

*Semi-conducteurs*

*Conductivités ioniques élevées quand ils sont dopés par des ions alcalins ou argent*

*Modifications structurales marquées (effet Ovshinsky) quand ils sont soumis à des stimuli énergétiques*

# Verres chalcogénures : Sulfures/Séléniures vs. Tellurures

IVa	Va	VIa	VIIa
6 <b>C</b>	7 <b>N</b>	8 <b>O</b>	9 <b>F</b>
14 <b>Si</b>	15 <b>P</b>	16 <b>S</b>	17 <b>Cl</b>
32 <b>Ge</b>	33 <b>As</b>	34 <b>Se</b>	35 <b>Br</b>
50 <b>Sn</b>	51 <b>Sb</b>	52 <b>Te</b>	53 <b>I</b>
82 <b>Pb</b>	83 <b>Bi</b>	84 <b>Po</b>	85 <b>At</b>

} Verres sulfures et séléniures  
} Verres tellurures

bP 85	B! 83	bO 84	Vf 82
2U	2P	16	I



Domaine de vitrification



Recristallisation de verres



Ordre chimique

# Verres chalcogénures : Sulfures/Séléniures vs. Tellurures

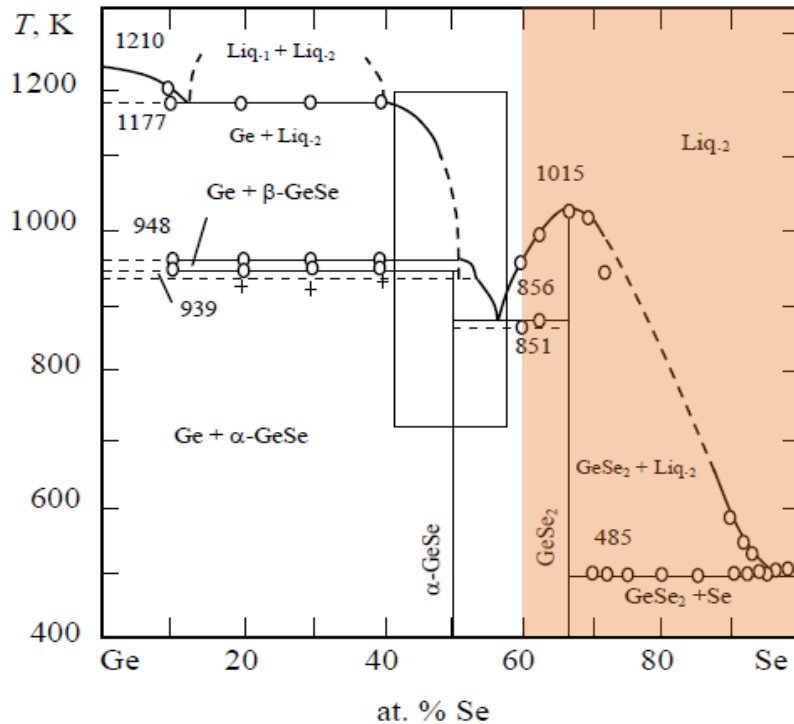
## → Domaine de vitrification



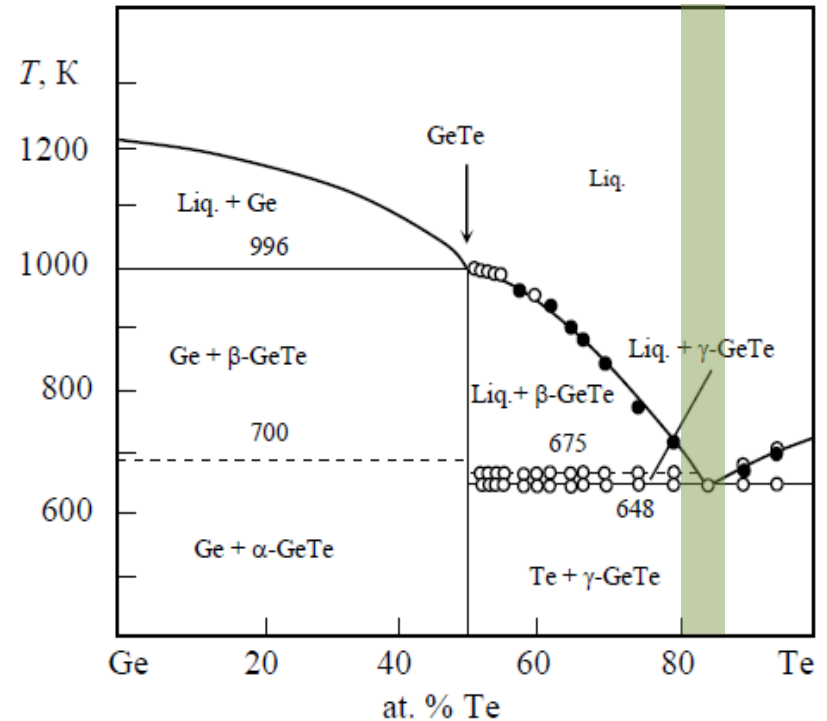
*Elaboration par trempe classique*



### Système $Ge_xSe_{100-x}$



### Système $Ge_xTe_{100-x}$

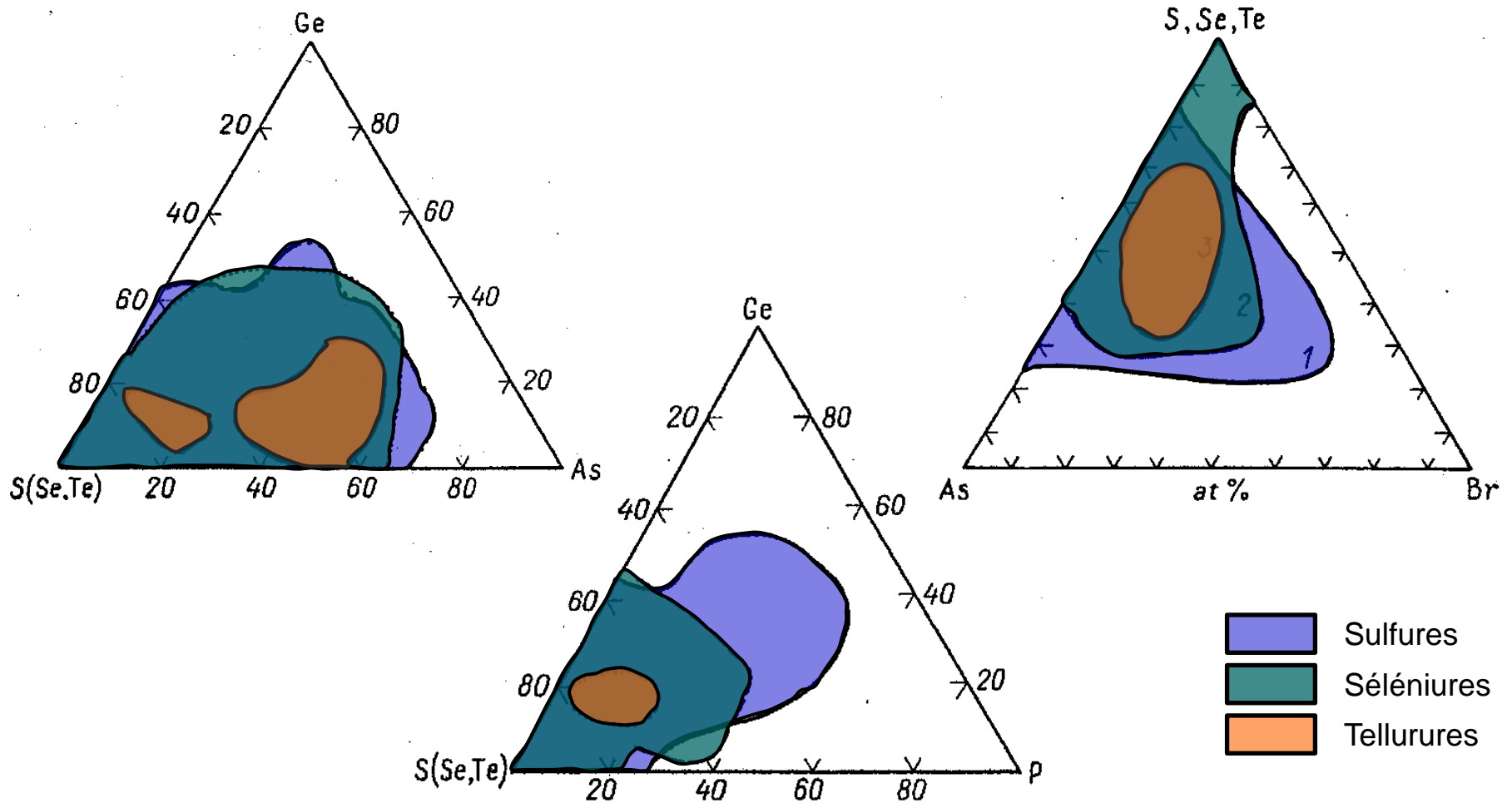


# Verres chalcogénures : Sulfures/Séléniures vs. Tellurures

## → Domaine de vitrification

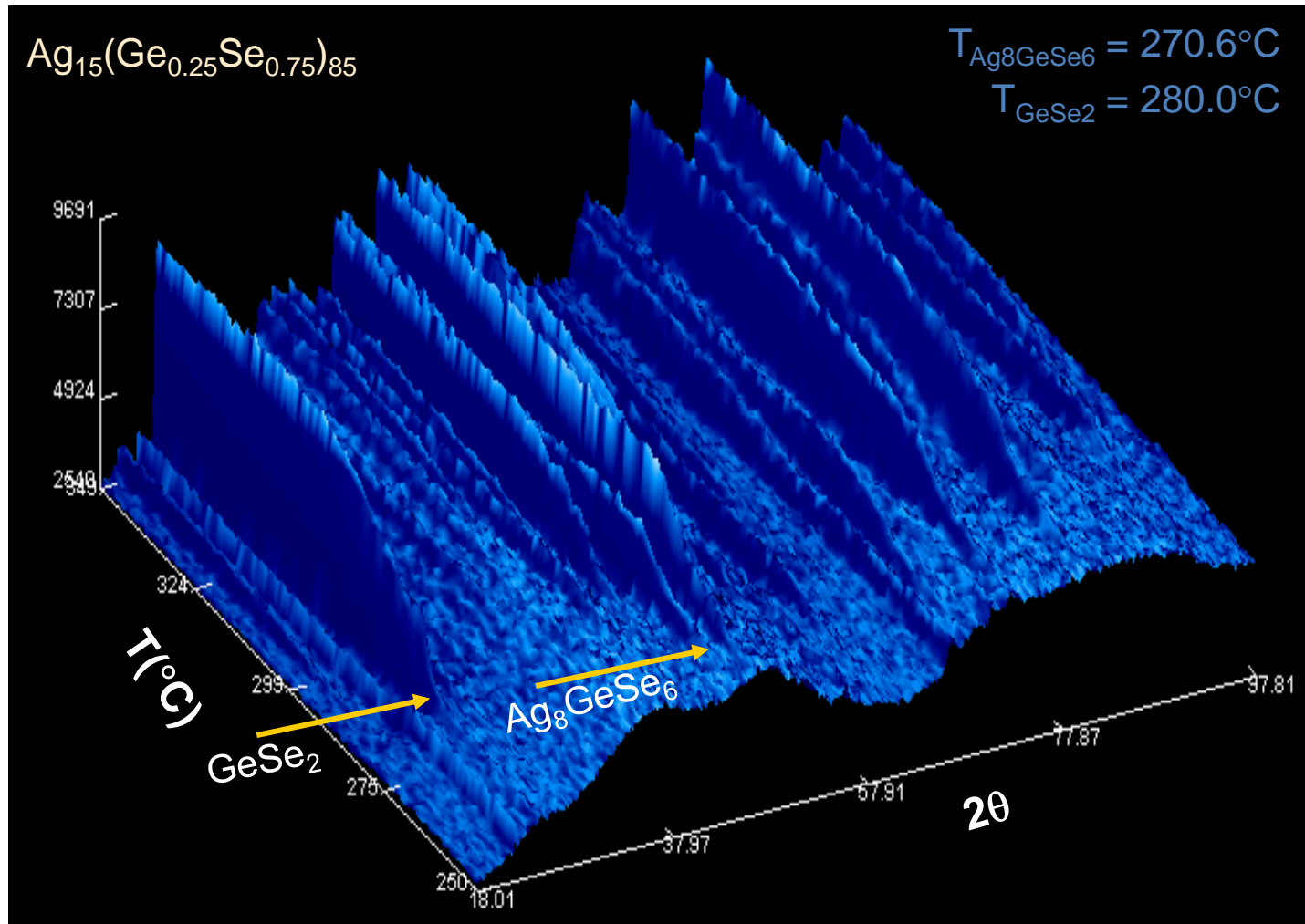


*Elaboration par trempe classique*



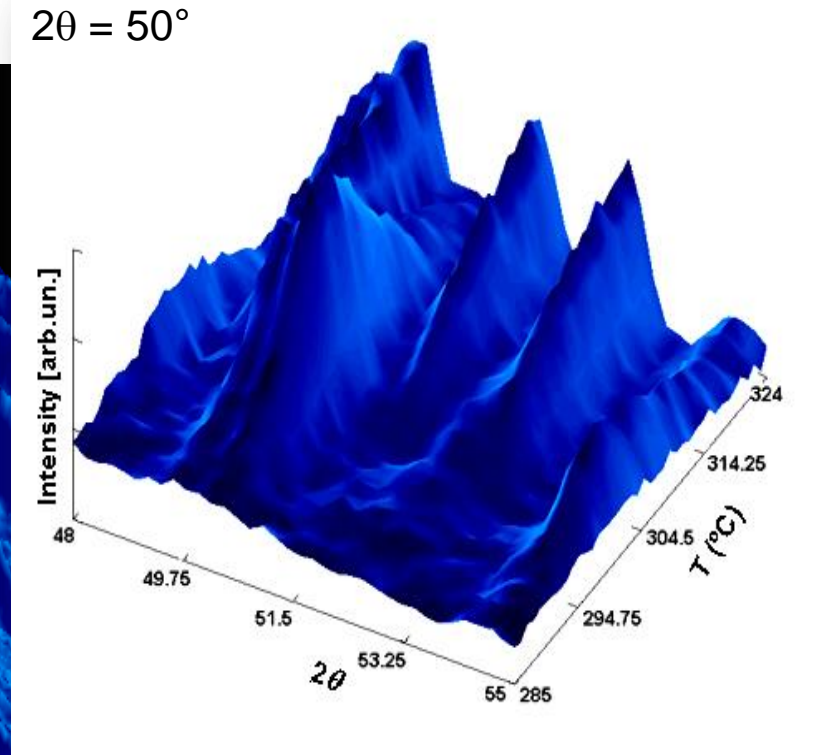
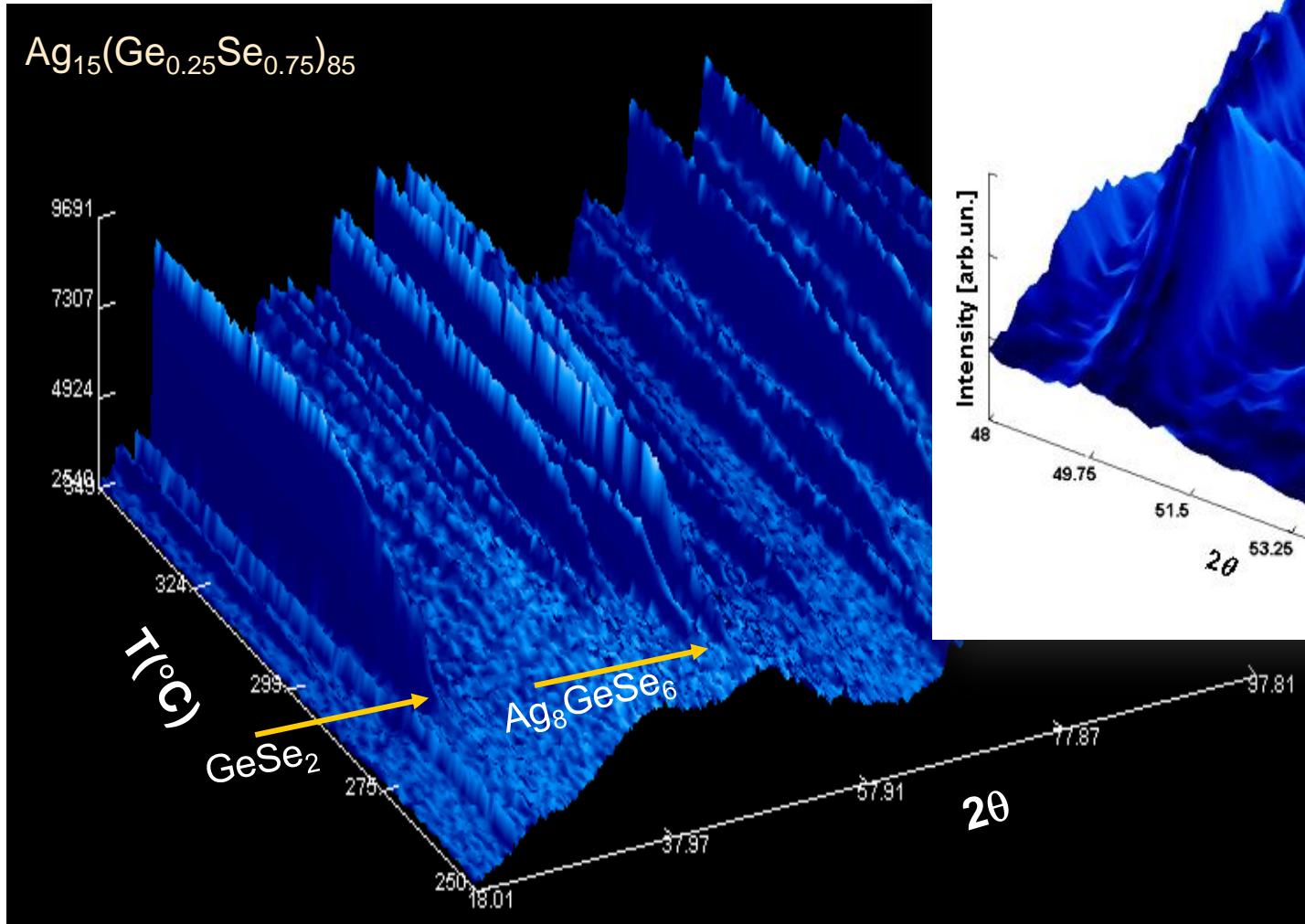
# Verres chalcogénures : Sulfures/Séléniures vs. Tellurures

## ➔ Recristallisation de verres



# Verres chalcogénures : Sulfures/Sélénieux vs. Tellurures

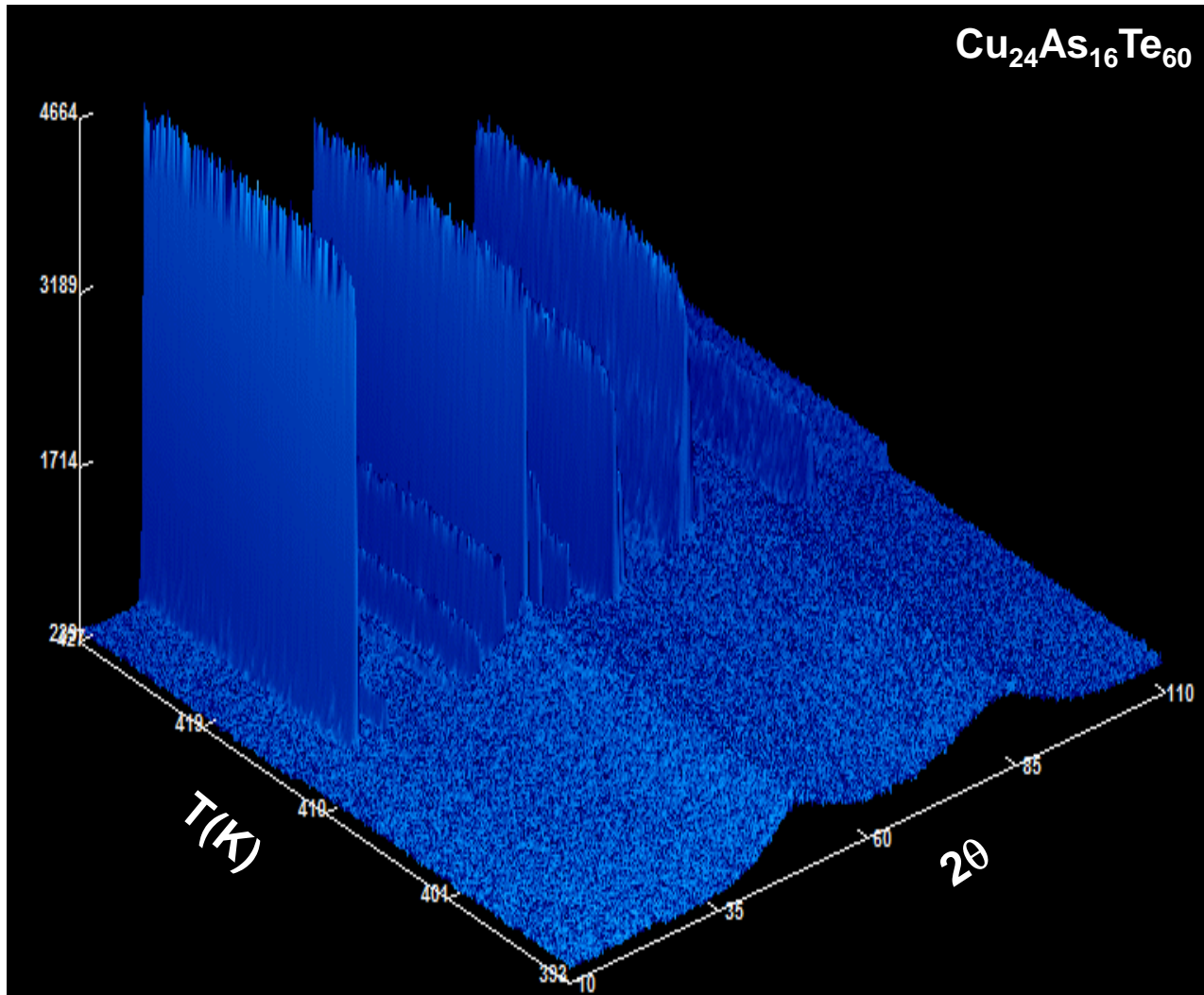
## ➔ Recristallisation de verres





# Verres chalcogénures : Sulfures/Sélénieux vs. Tellurures

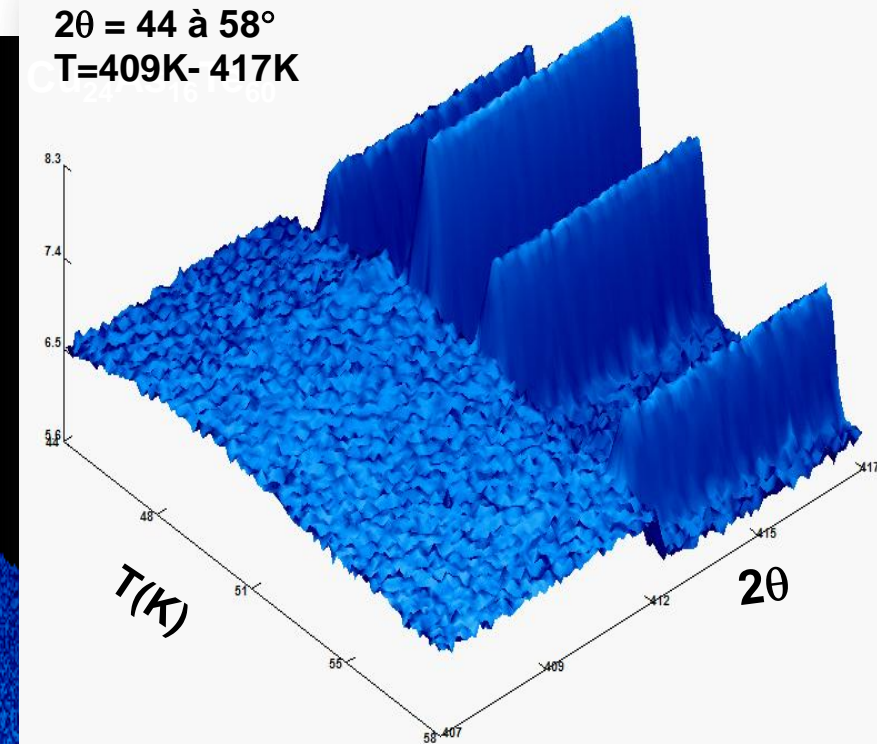
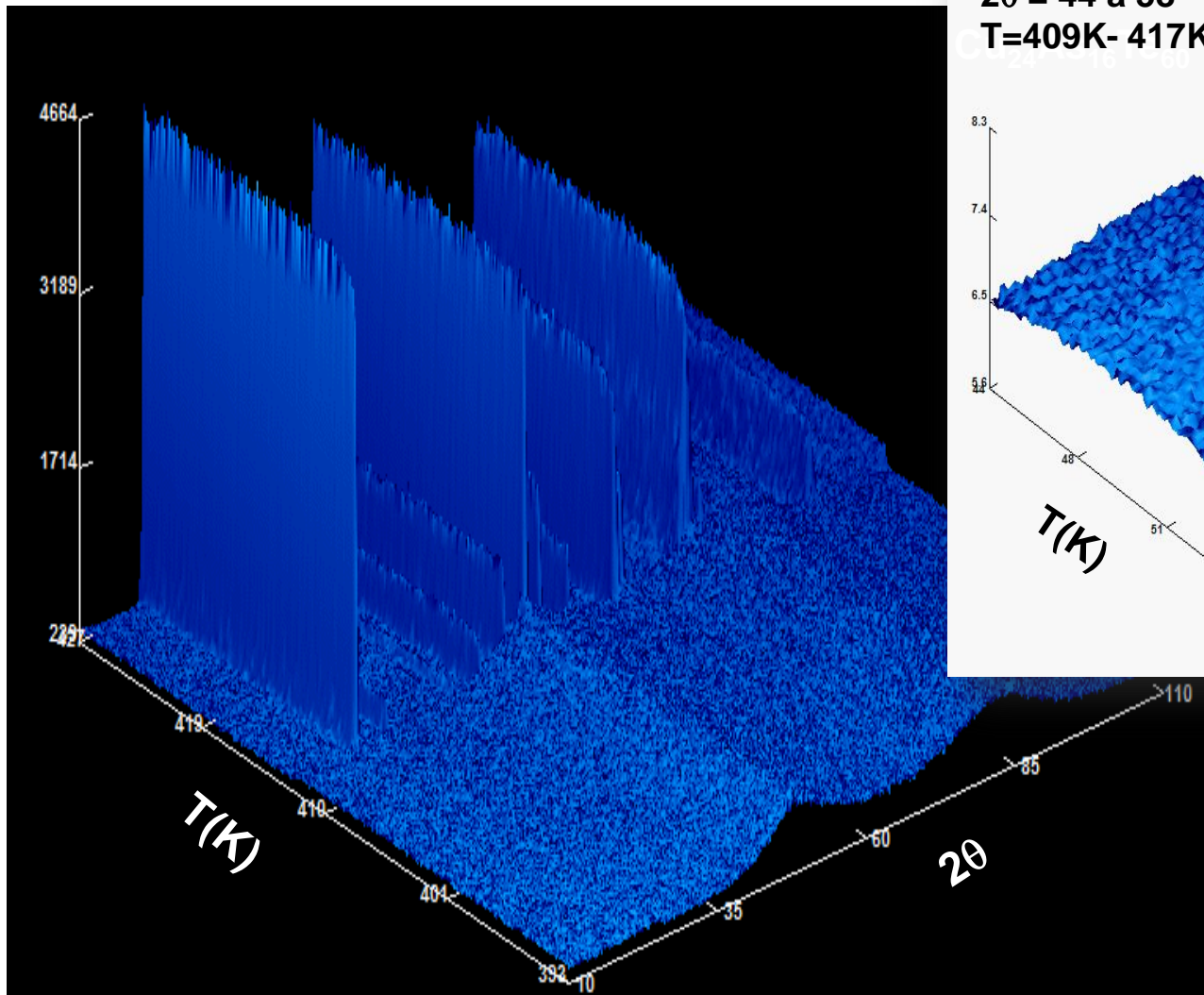
➔ Recristallisation de verres





# Verres chalcogénures : Sulfures/Sélénieux vs. Tellurures

➔ Recristallisation de verres



# Verres chalcogénures : Sulfures/Sélenures vs. Tellurures

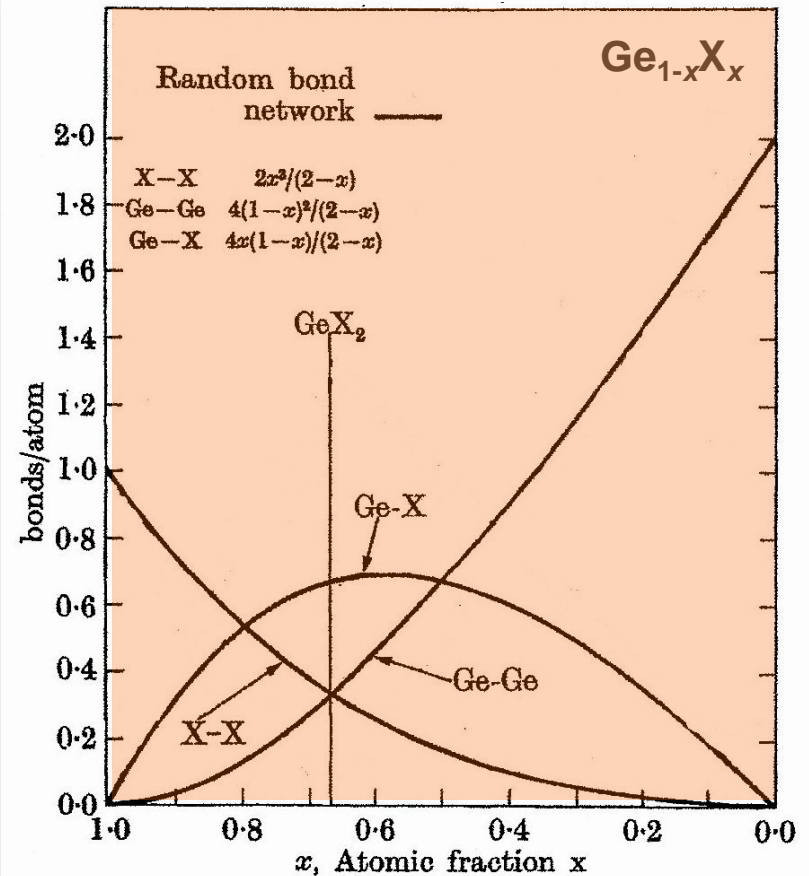
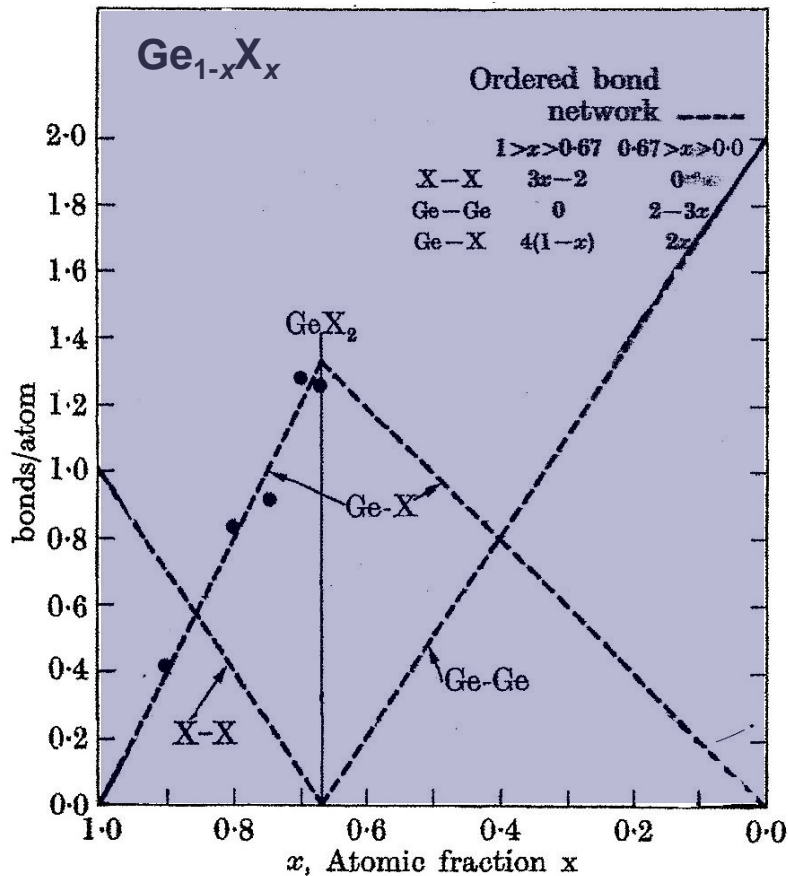
## ➔ Ordre chimique

### Ordre Chimique ordonné

### Modèle aléatoire

Exemples: verres sulfures et sélénures, Ge-Sb-Te

Exemple: verres As-Te



# Tellurures amorphes

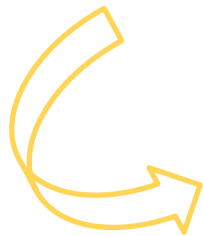
## Applications

➔ **Ge-Sb-Te** *matériau actif dans la technologie CD et DVD réinscriptible*

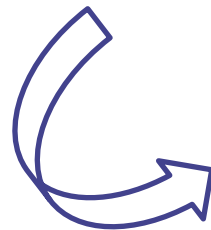
➔ **Système Ge-Te dans la région riche en Te et systèmes Ge-Te-X (X=Ga, Se, I)**

*Guides d'onde pour l'interférométrie spatiale ou pour la métrologie de l'environnement*

➔ **Ge-Te-Cu glasses** *Matériaux Thermoélectriques*



**Amorphes  $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$**

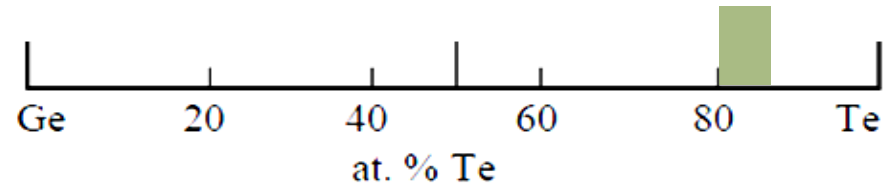


*Relation entre la structure et les propriétés physico-chimiques des amorphes  $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$  dans une large gamme de compositions*

# Elaboration des échantillons: Système $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$

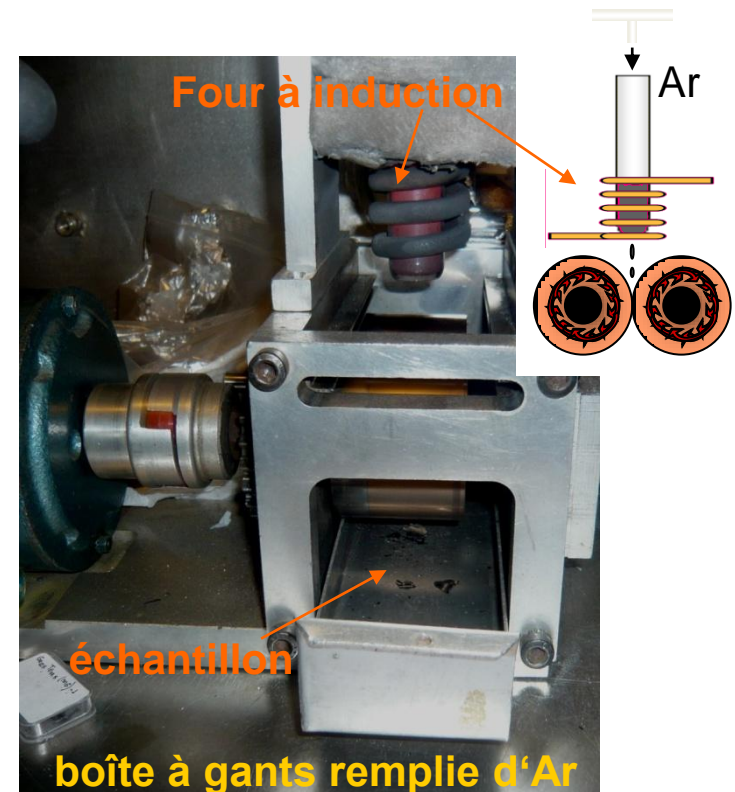
## Verres massifs

➔ Trempe classique



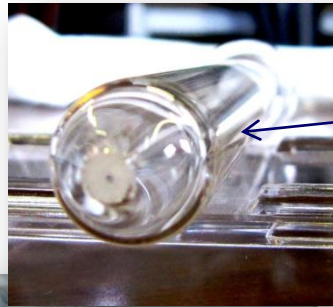
$16 \leq \% \text{ at. Ge} \leq 20$

➔ Ultratrempe entre deux rouleaux  
(*Twin Roller Quenching*)

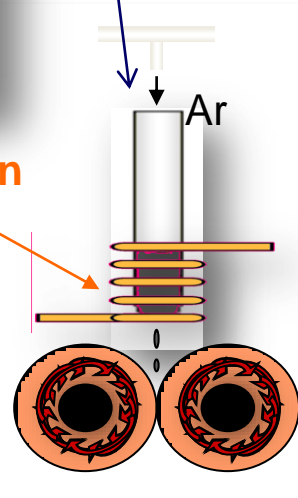




# Elaboration des échantillons: Système $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$

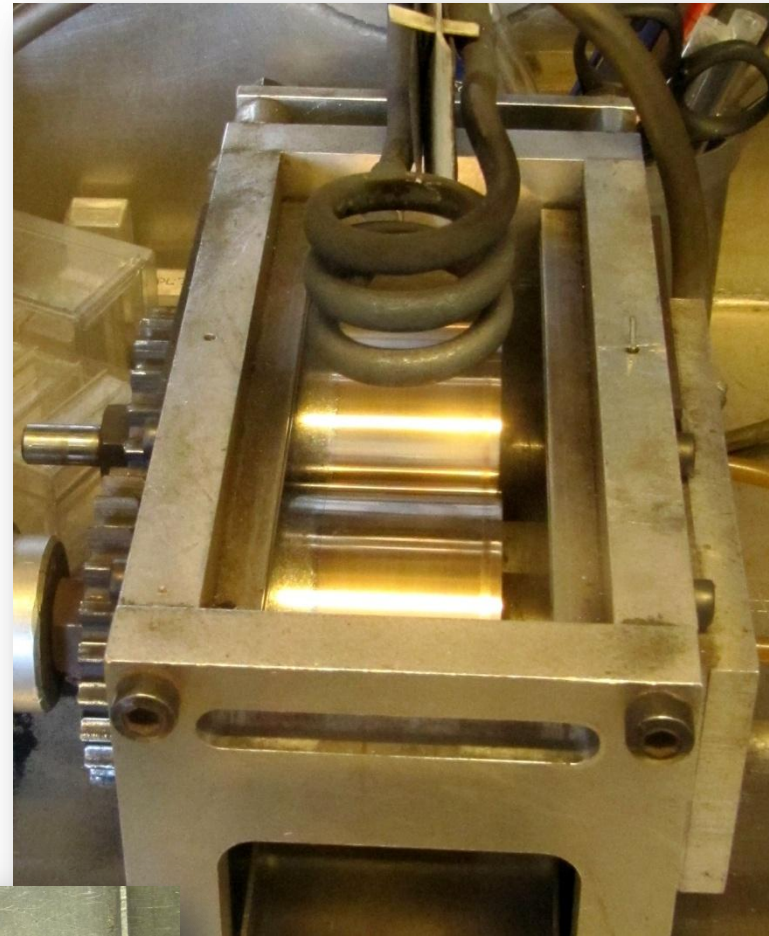


Tube de quartz

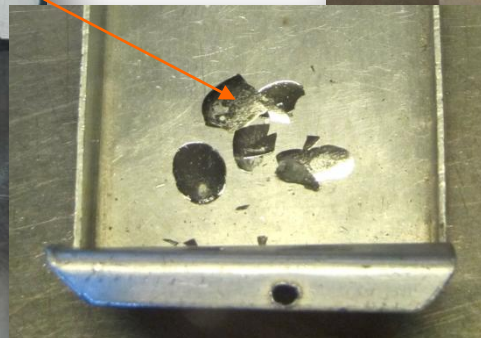


Four à induction

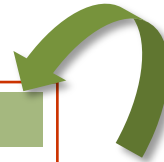
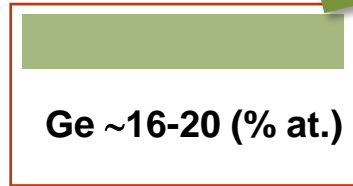
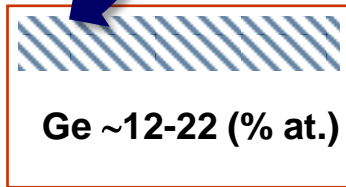
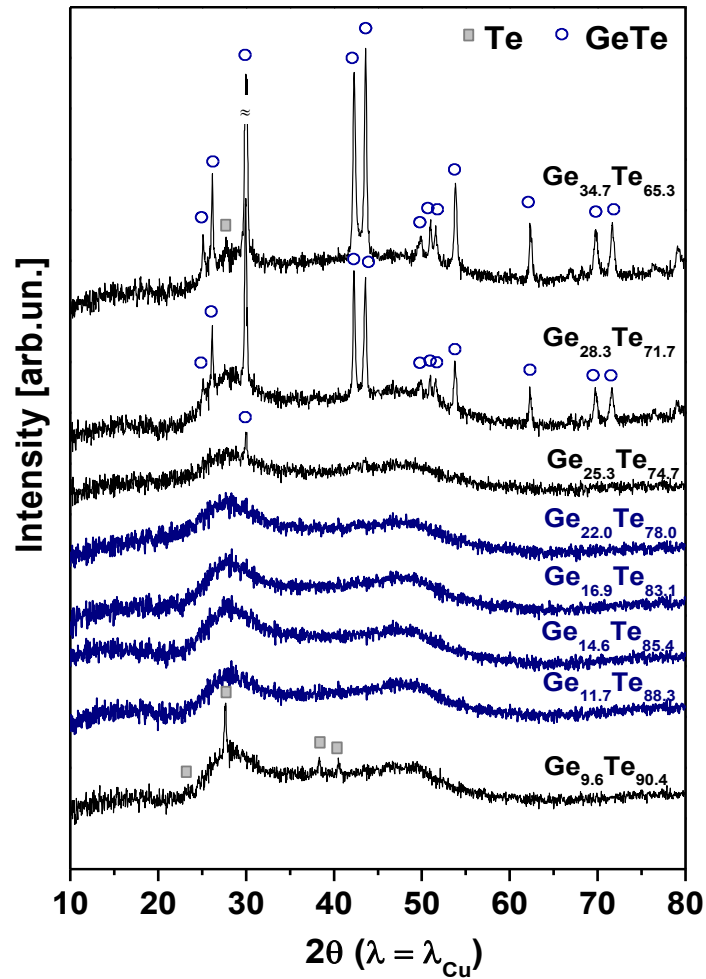
échantillons



Boîte à gants remplie d'Ar

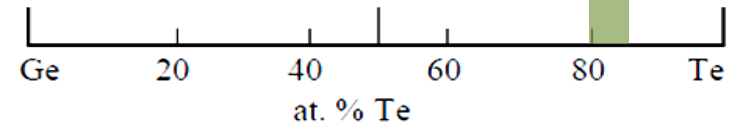
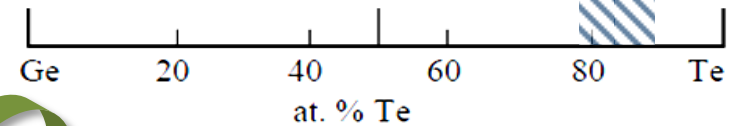


# Ultratrempe vs. trempe classique



*Domaine vitreux dans le système  $Ge_xTe_{100-x}$*

*Ultratrempe*

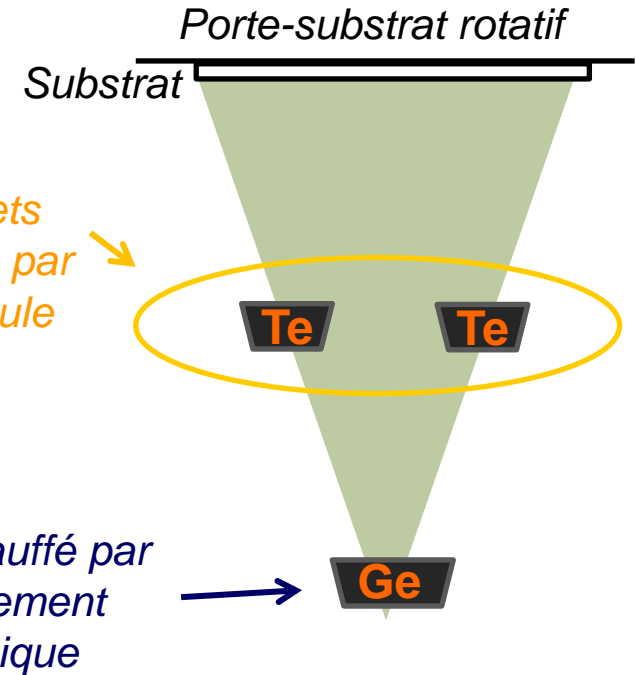
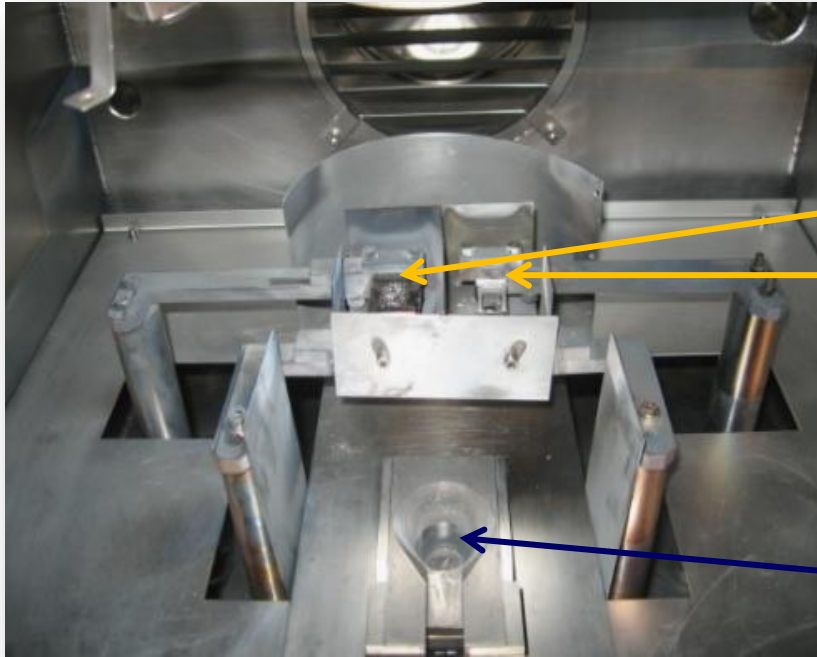


*Trempe classique*

# Elaboration des échantillons: Système $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$

## ■ Couches amorphes

### ➡ Co-évaporation thermique



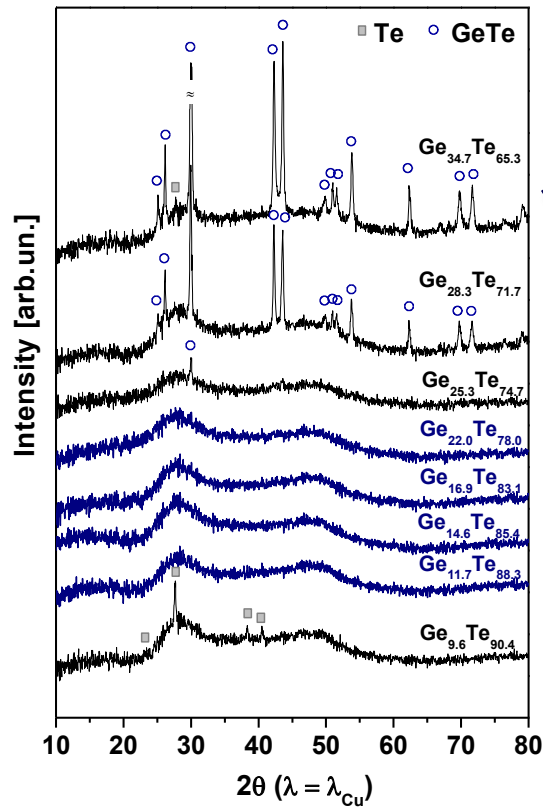
➡ Evaporation simultanée des éléments à partir de différentes sources.

➡ Films homogènes en composition et en épaisseur obtenus de substrats de 4-4,5 cm de diamètre.



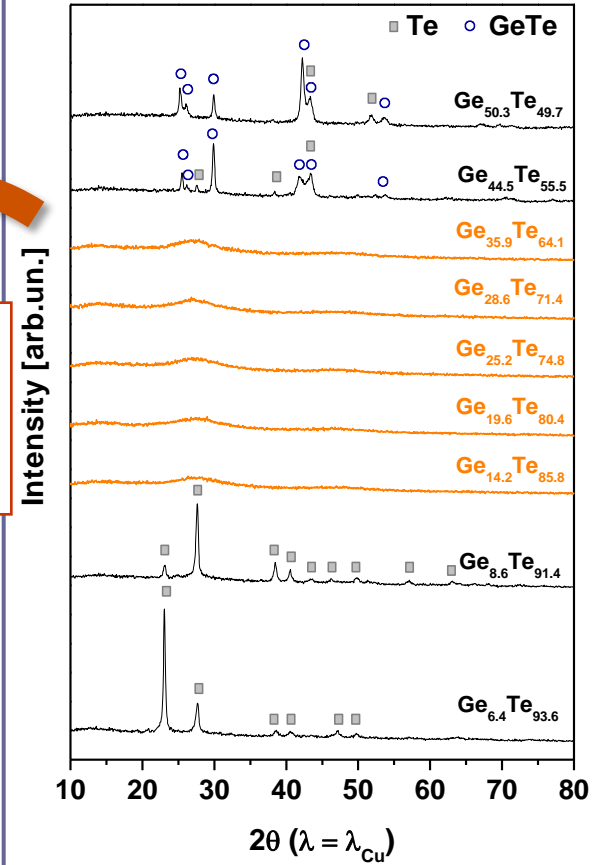
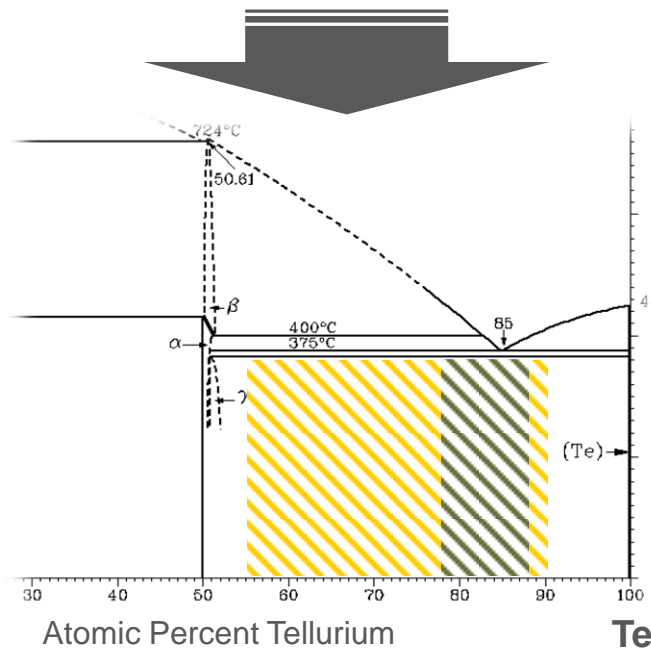
# Ultratrempe vs. co-évaporation thermique

*Domaine vitreux dans  
le système  $Ge_xTe_{100-x}$*



**Feuillets**  
Ge ~12-22 (% at.)

**Films épais**  
Ge ~10-44 (% at.)

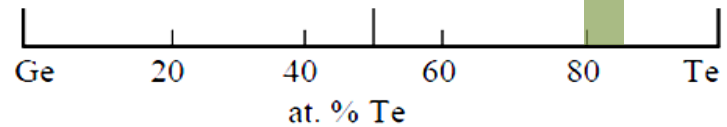


# Elaboration des échantillons: Système $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$

## Domaine vitreux

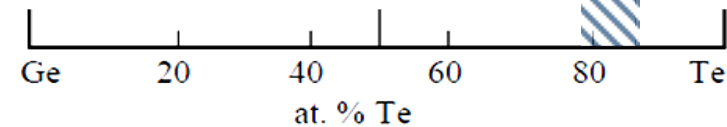
*Trempe classique*

**Ech. massifs**  
**Ge ~16-20 (% at.)**



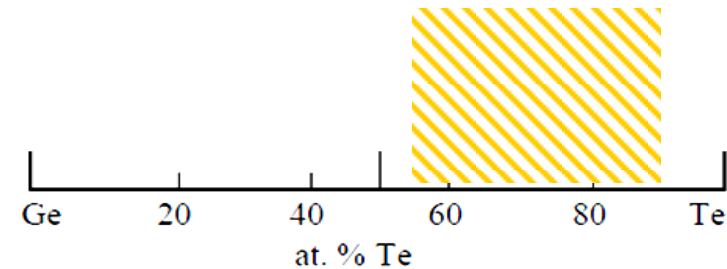
*Ultratrempe*

**Feuillets**  
**Ge ~12-22 (% at.)**



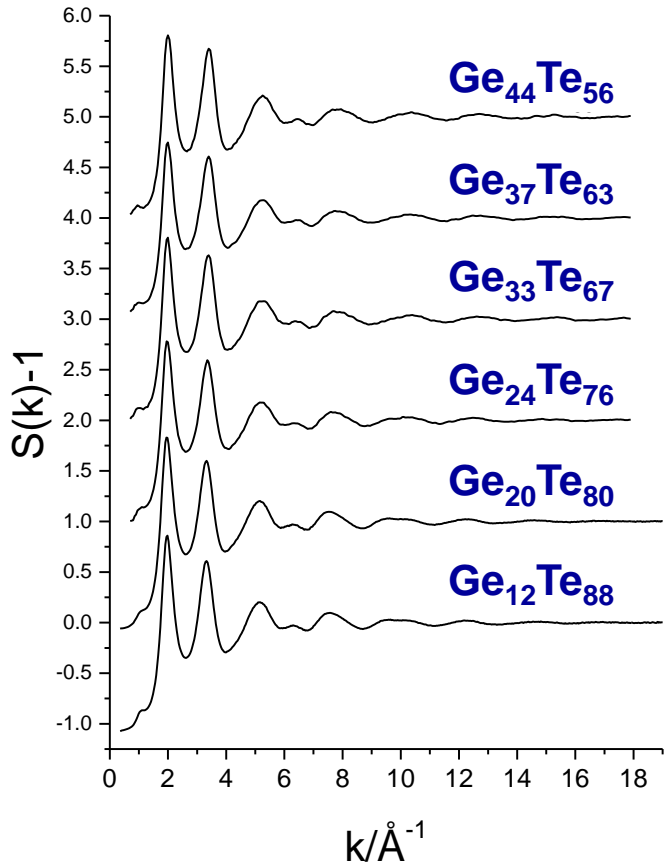
*Co-évaporation thermique*

**Films épais**  
**Ge ~10-44 (% at.)**

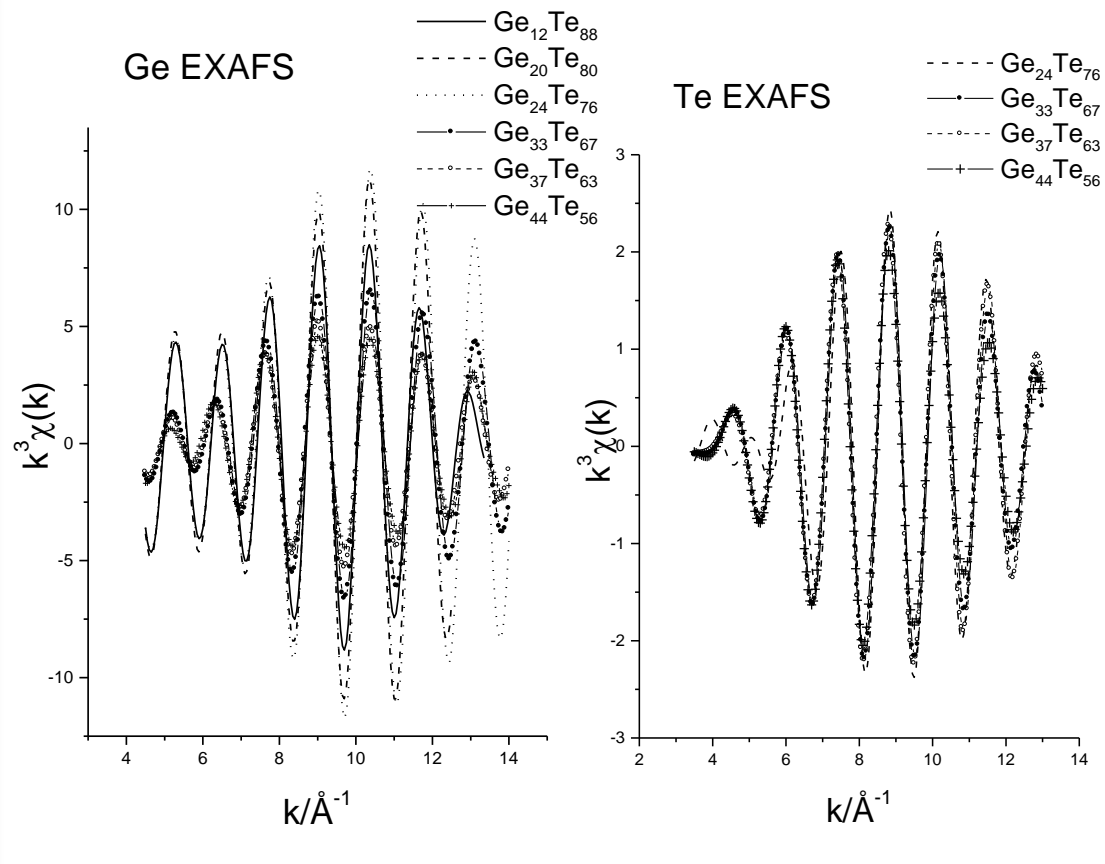


# Co-évaporation thermique: Structure d'amorphes $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$

## Diffraction des Rayons X



## EXAFS



Les expériences de **diffraction des rayons X** et **EXAFS** ont été simultanément ajustées avec la technique de Reverse Monte Carlo (**new rmcpp code**)

Collaboration avec Pal Jovari

# Co-évaporation thermique: Structure d'amorphes $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$

## Simulation de Reverse Monte Carlo

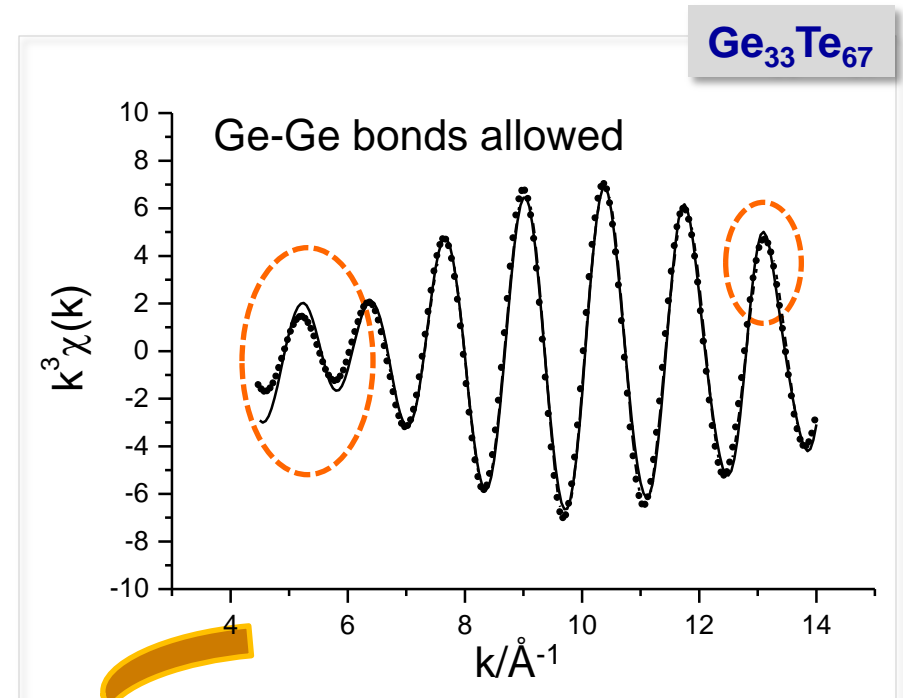
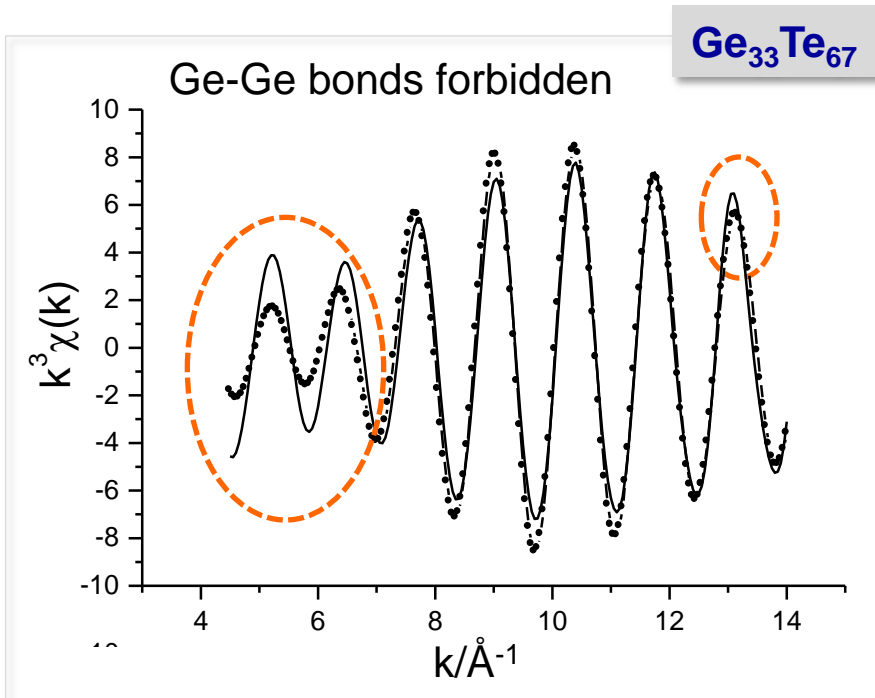
Ordre Chimique ordonné

Exemple:  $\text{GeSe}_2$

Modèle aléatoire

Exemple:  $\text{AsTe}$

Minimisation de liaisons homopolaires



Meilleurs ajustements

Collaboration avec Pal Jovari

# Co-évaporation thermique: Structure d'amorphes $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$

## Simulation de Reverse Monte Carlo

➔ Sans contrainte

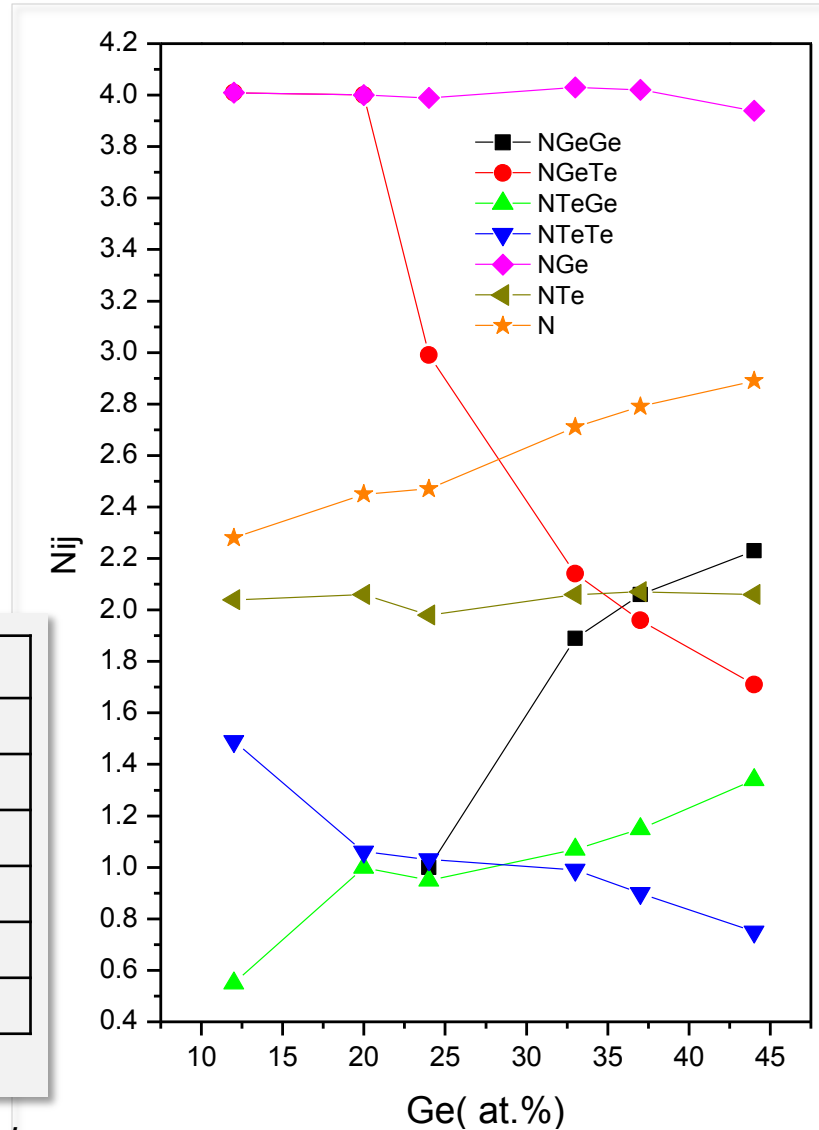


*Nombre important de liaisons homopolaires Ge-Ge et Te-Te*

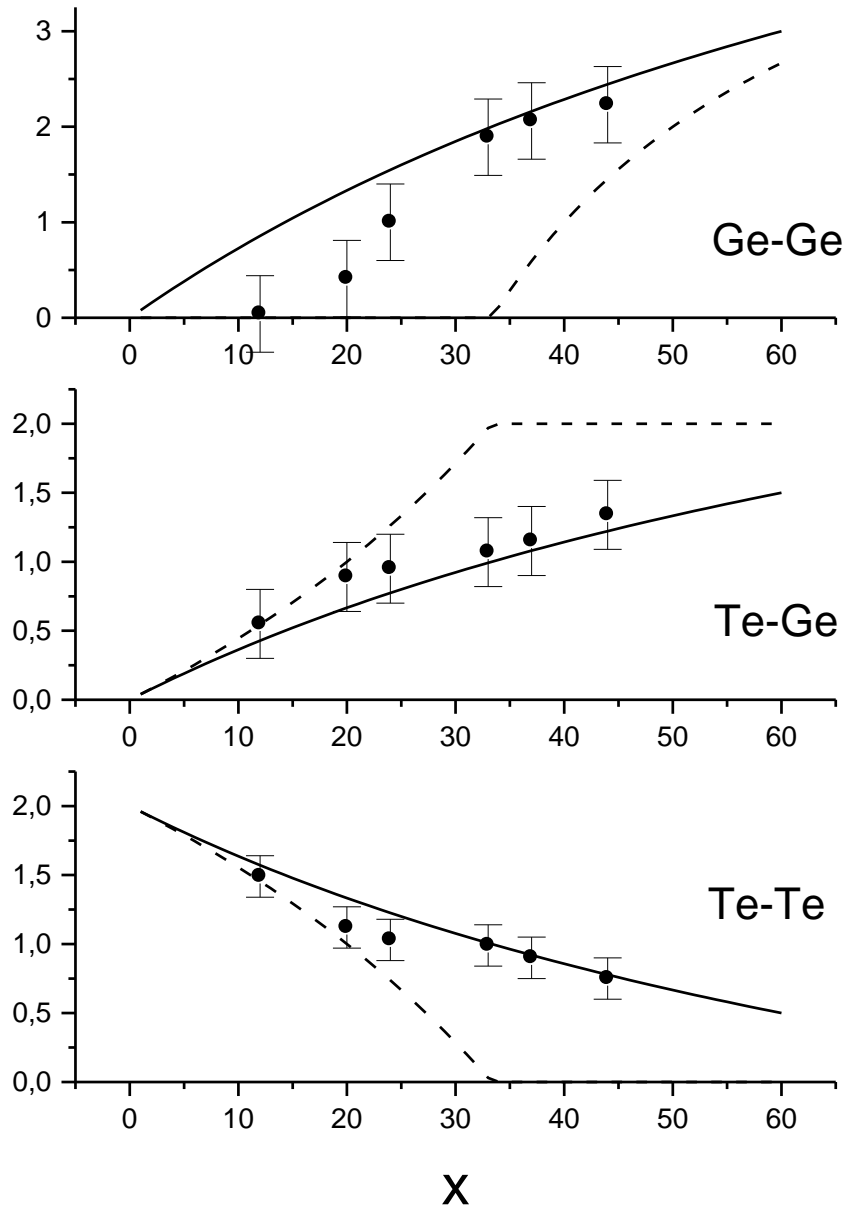
### Nombres de coordination

	$N_{\text{GeGe}}$	$N_{\text{GeTe}}$	$N_{\text{TeGe}}$	$N_{\text{TeTe}}$	$N_{\text{Ge}}$	$N_{\text{Te}}$	$\langle N \rangle$
$\text{Ge}_{12}\text{Te}_{88}$	0.04	3.96	0.54	1.49	4.00	2.03	2.27
$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$	0.41	3.59	0.90	1.11	4.00	2.01	2.41
$\text{Ge}_{24}\text{Te}_{76}$	1.00	2.99	0.95	1.03	3.99	1.98	2.47
$\text{Ge}_{33}\text{Te}_{67}$	1.89	2.14	1.07	0.99	4.03	2.06	2.71
$\text{Ge}_{37}\text{Te}_{63}$	2.06	1.96	1.15	0.90	4.02	2.05	2.78
$\text{Ge}_{44}\text{Te}_{56}$	2.23	1.71	1.34	0.75	3.94	2.09	2.91

$N_i$  est défini comme  $N_{ij} + N_{ji}$  ( $i, j = \text{Ge}, \text{Te}$ ) dans lequel  $\langle N \rangle$  est égal à  $c_{\text{Ge}}N_{\text{Ge}} + c_{\text{Te}}N_{\text{Te}}$



# Co-évaporation thermique: Structure d'amorphes $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$



■ **Complètement ordonnée** (ligne pointillée):

Minimisation de liaisons homopolaires

■ **Complètement aléatoire** (ligne continue):

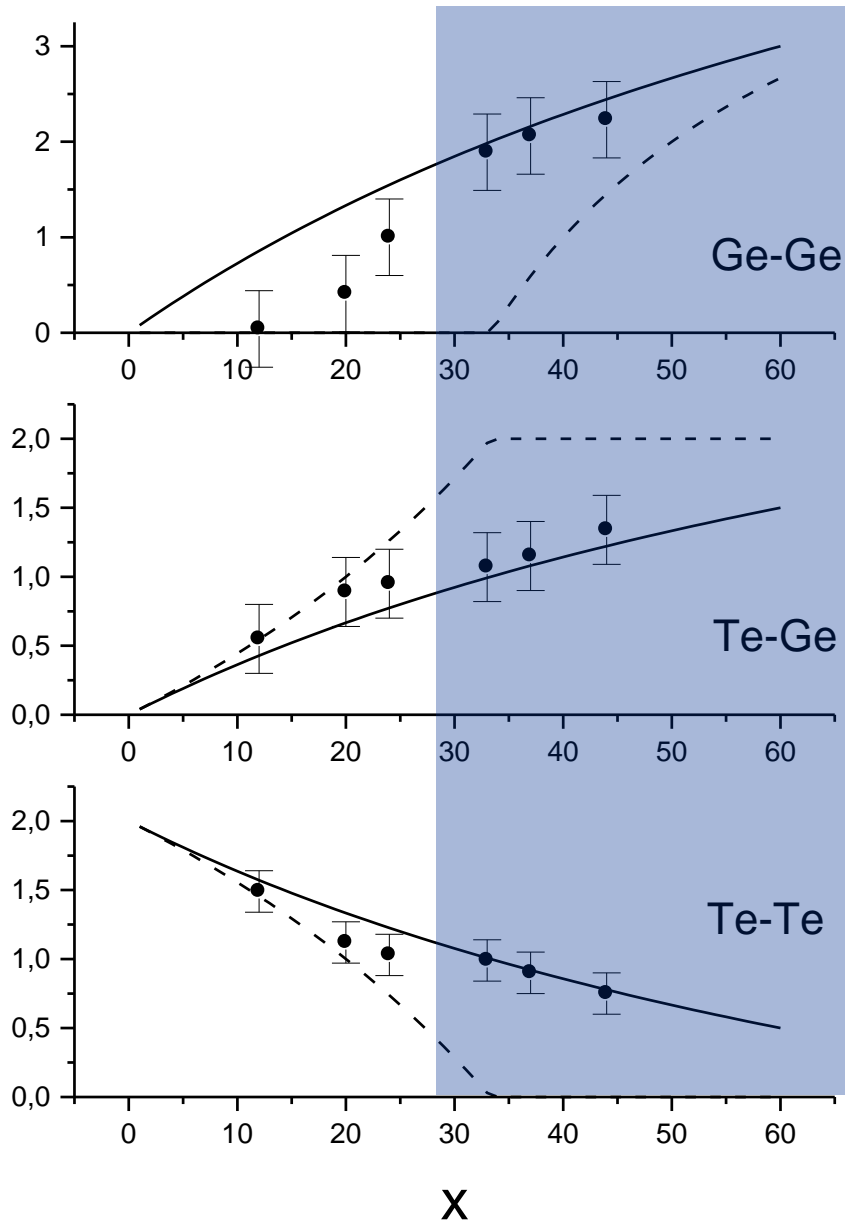
$$N_{\text{TeTe}} = 2 \frac{100 - x}{100 + x} \quad N_{\text{GeGe}} = 4 \frac{2x}{100 + x}$$

$$N_{\text{TeGe}} = 2 - N_{\text{TeTe}}$$

L'ordre chimique est faible dans les amorphes



# Co-évaporation thermique: Structure d'amorphes $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$



■ **Complètement ordonnée** (ligne pointillée):

Minimisation de liaisons homopolaires

■ **Complètement aléatoire** (ligne continue):

$$N_{\text{TeTe}} = 2 \frac{100 - x}{100 + x} \quad N_{\text{GeGe}} = 4 \frac{2x}{100 + x}$$

$$N_{\text{TeGe}} = 2 - N_{\text{TeTe}}$$

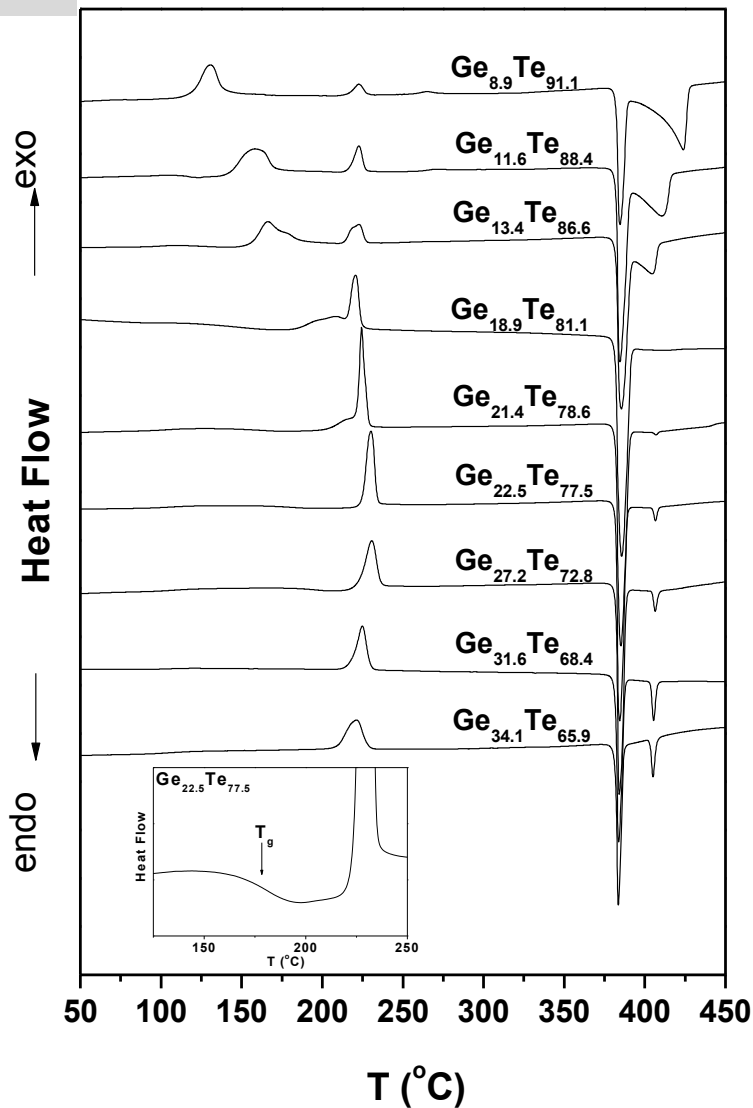
L'ordre chimique est faible dans les amorphes



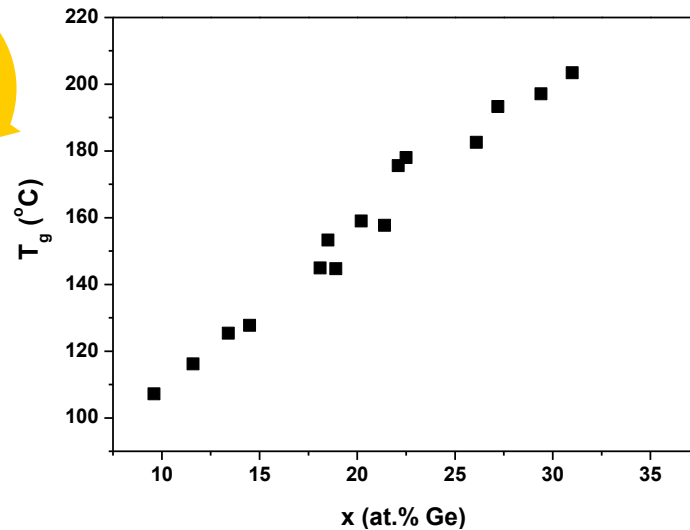


# Co-évaporation thermique: Propriétés thermiques

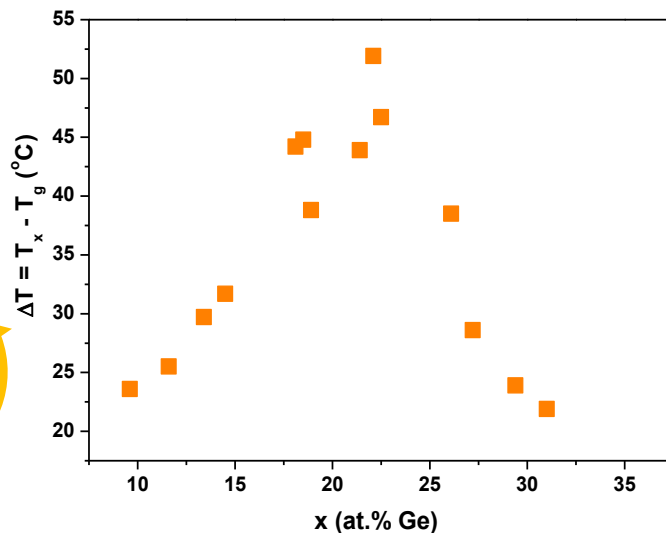
## DSC



## Température de transition vitreuse

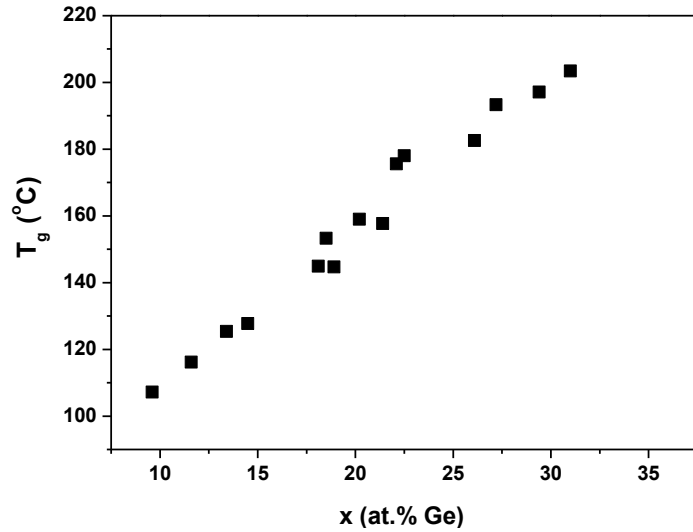


## Stabilité thermique

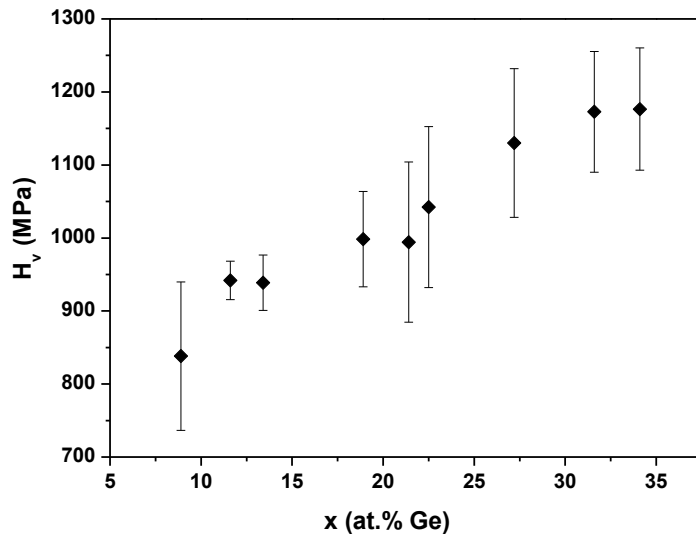


# Relation entre la structure et les propriétés physico-chimiques

## Température de transition vitreuse

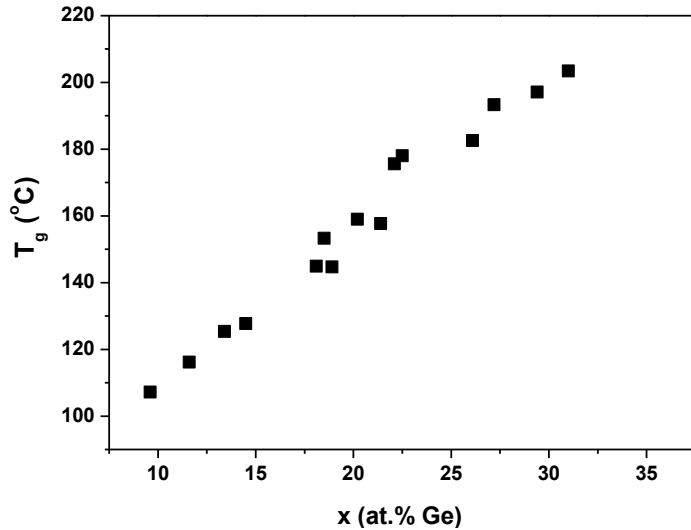


## Micro-dureté Vickers

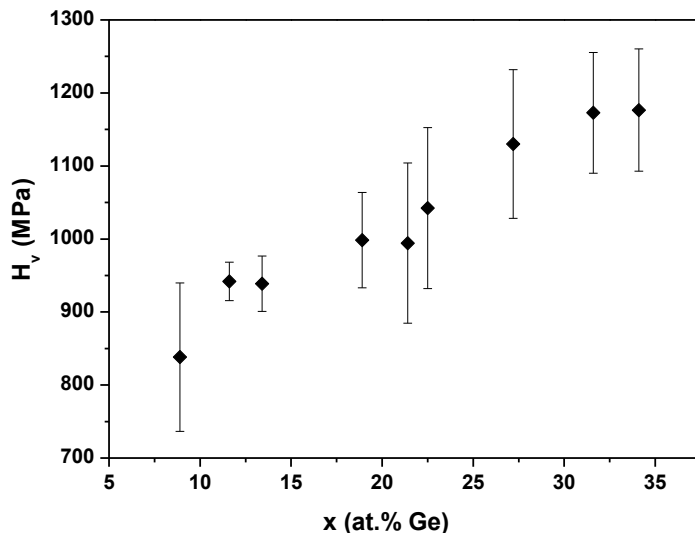


# Relation entre la structure et les propriétés physico-chimiques

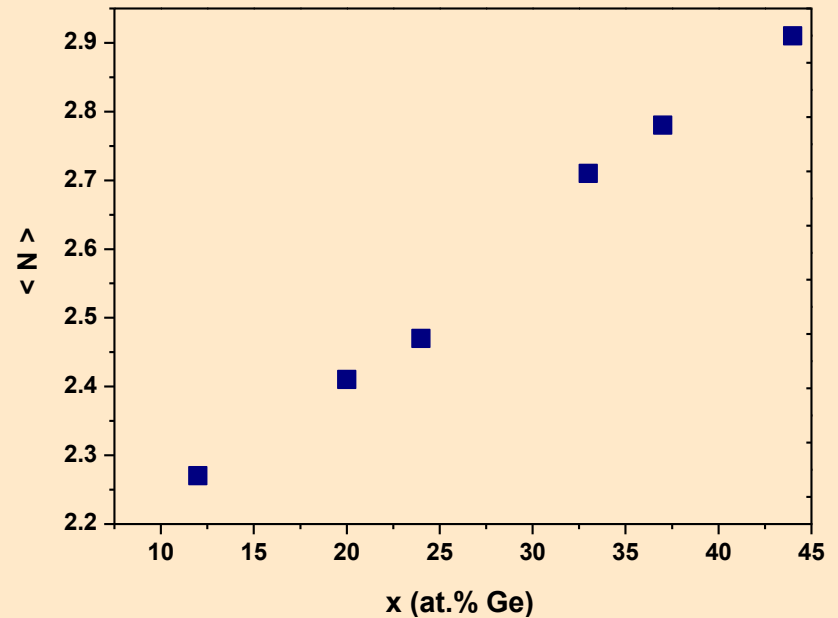
## Température de transition vitreuse



## Micro-dureté Vickers



## Nombre de coordination



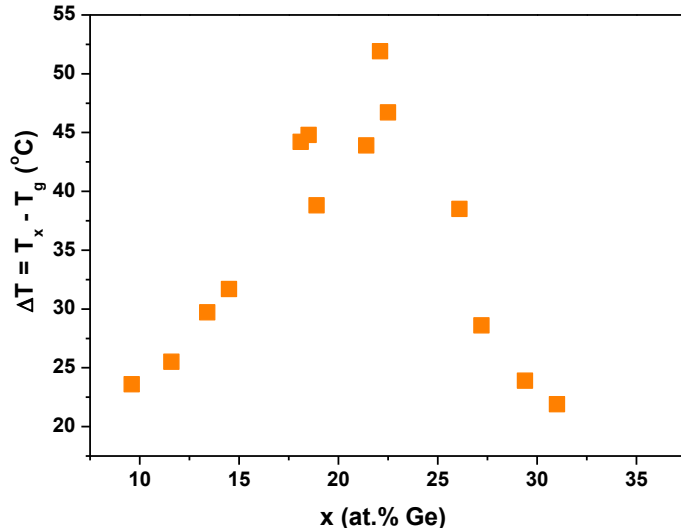
Augmentation des liaisons Ge-Te et Ge-Ge avec la teneur en Ge.



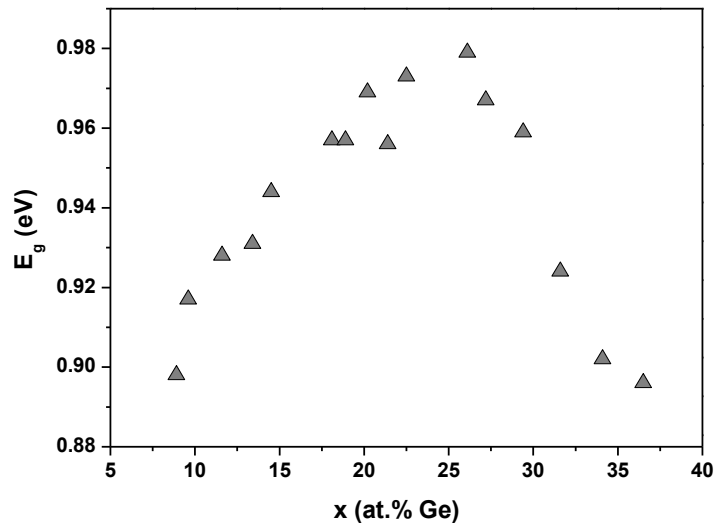
L'augmentation de la stabilité du réseau covalent induit une augmentation de la  $T_g$  et de la dureté.

# Relation entre la structure et les propriétés physico-chimiques

## Stabilité thermique

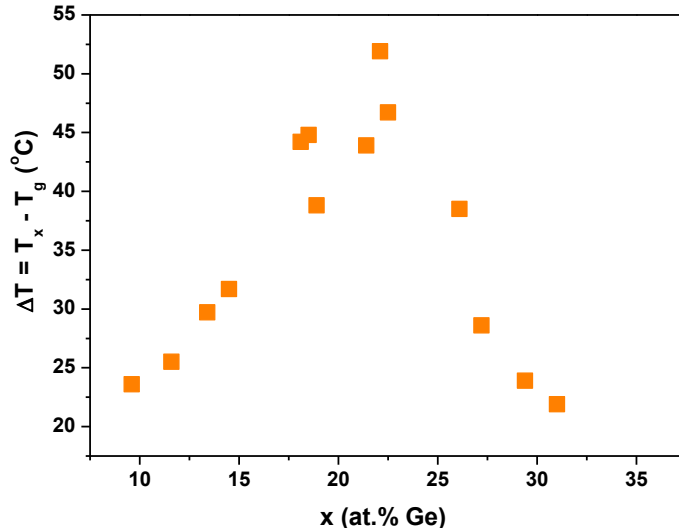


## Gap optique

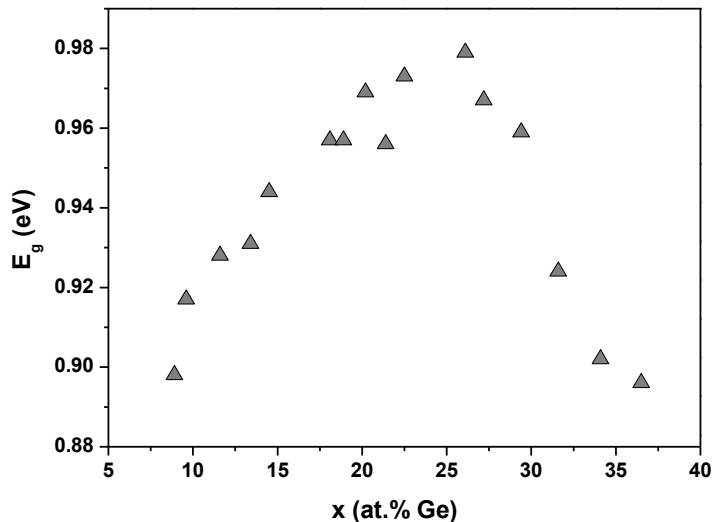


# Relation entre la structure et les propriétés physico-chimiques

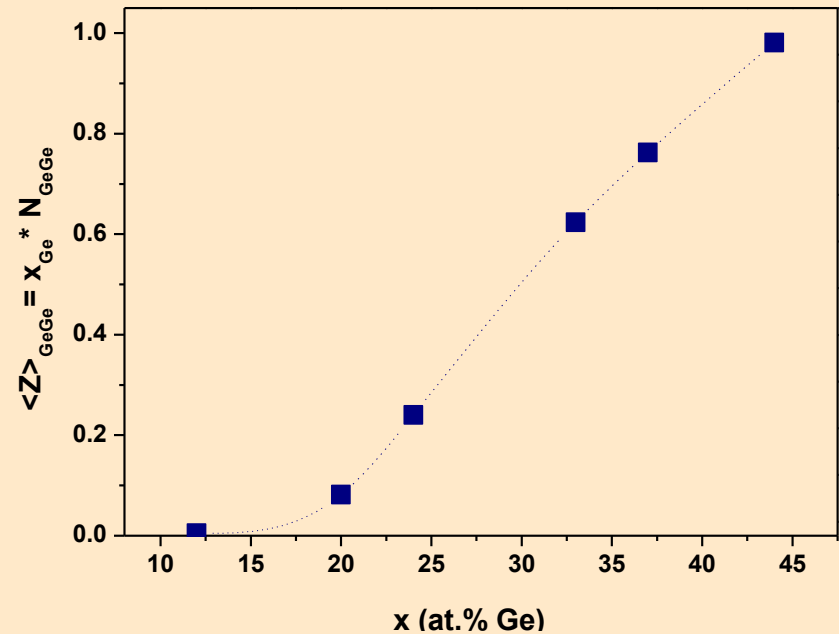
## Stabilité thermique



## Gap optique

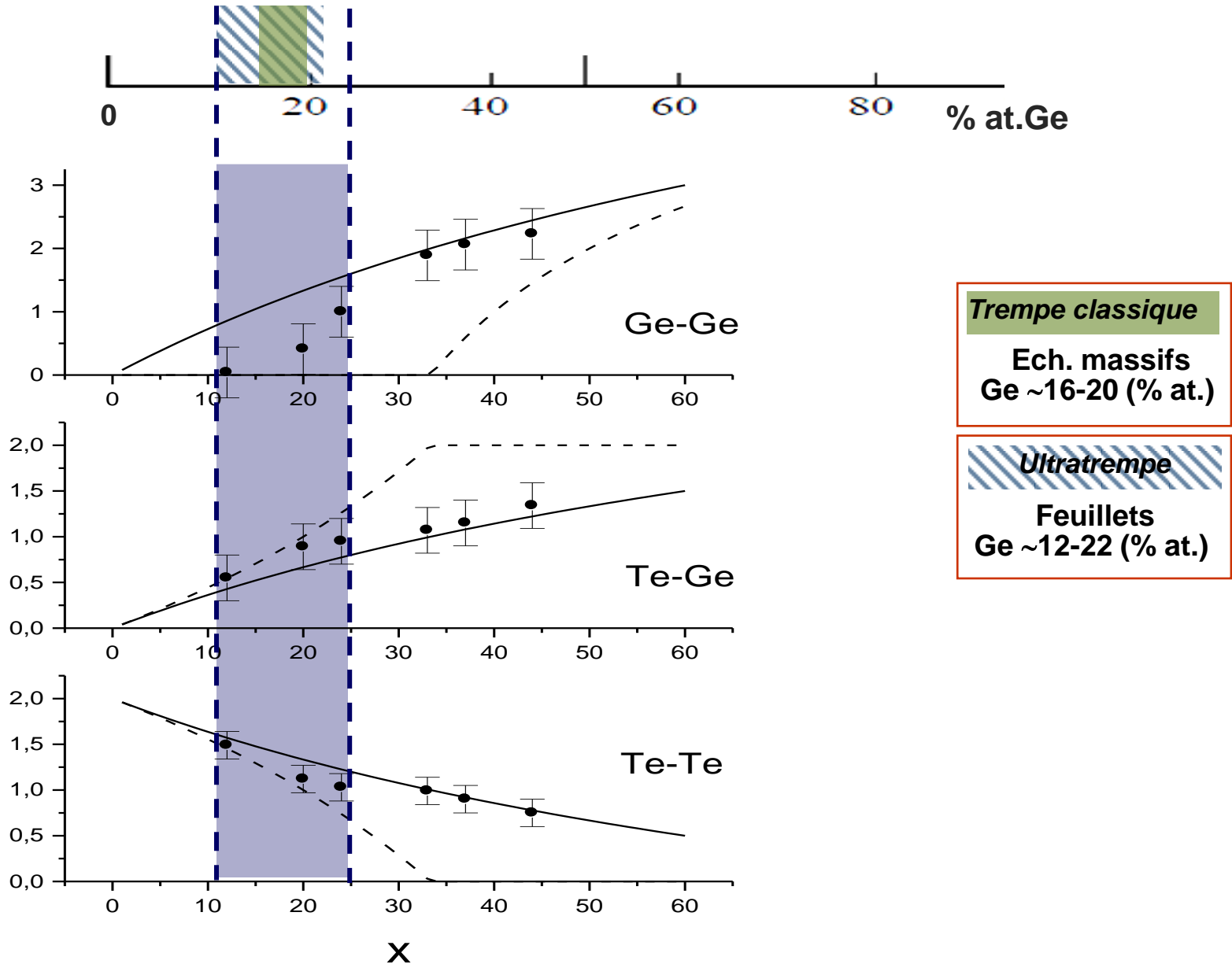


## Nombre de liaisons homopolaires Ge-Ge

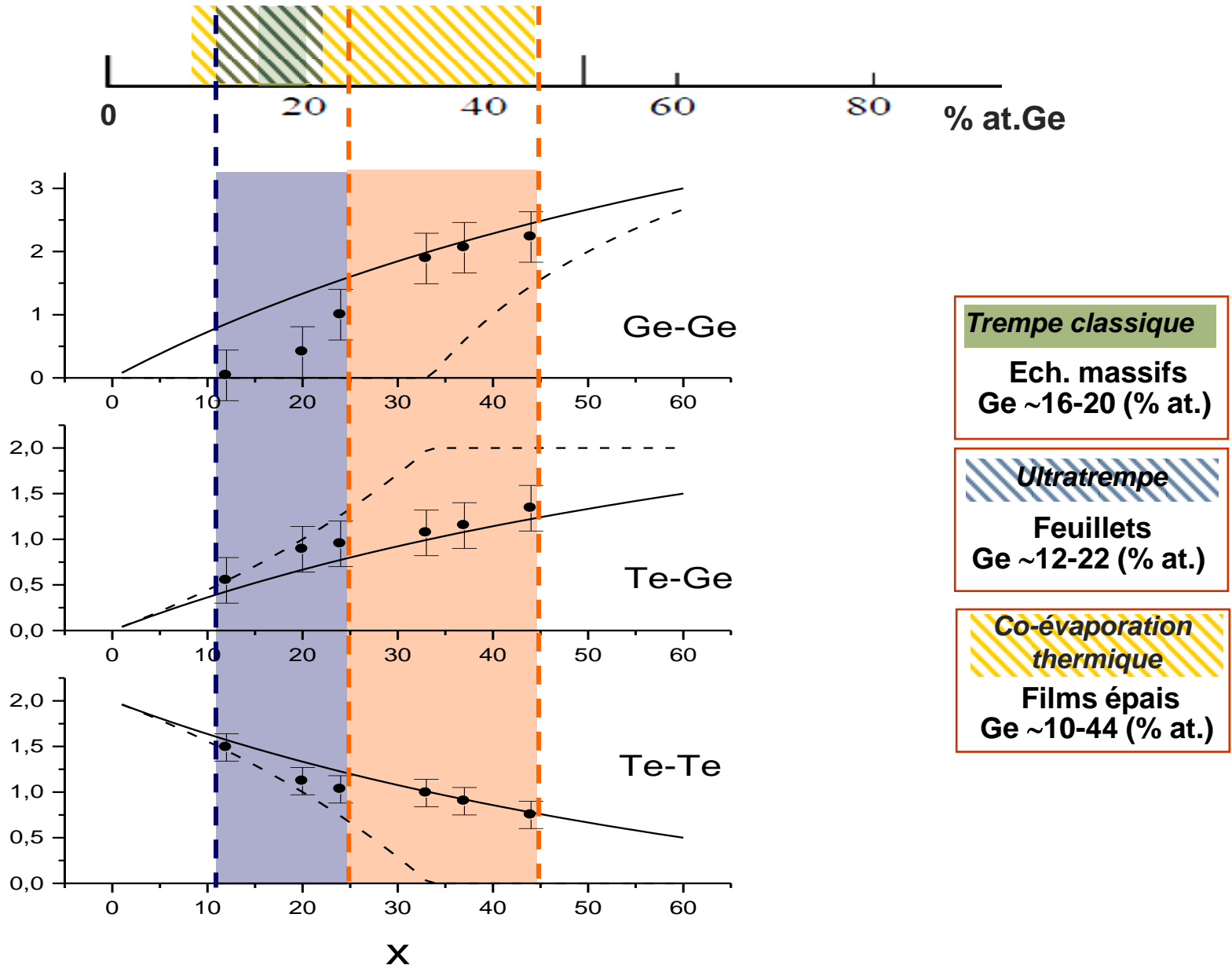


La position maximale de  $\Delta T$  et  $E_g$  coïncide avec l'apparition de liaisons Ge-Ge.

# Relation entre la structure et les propriétés physico-chimiques

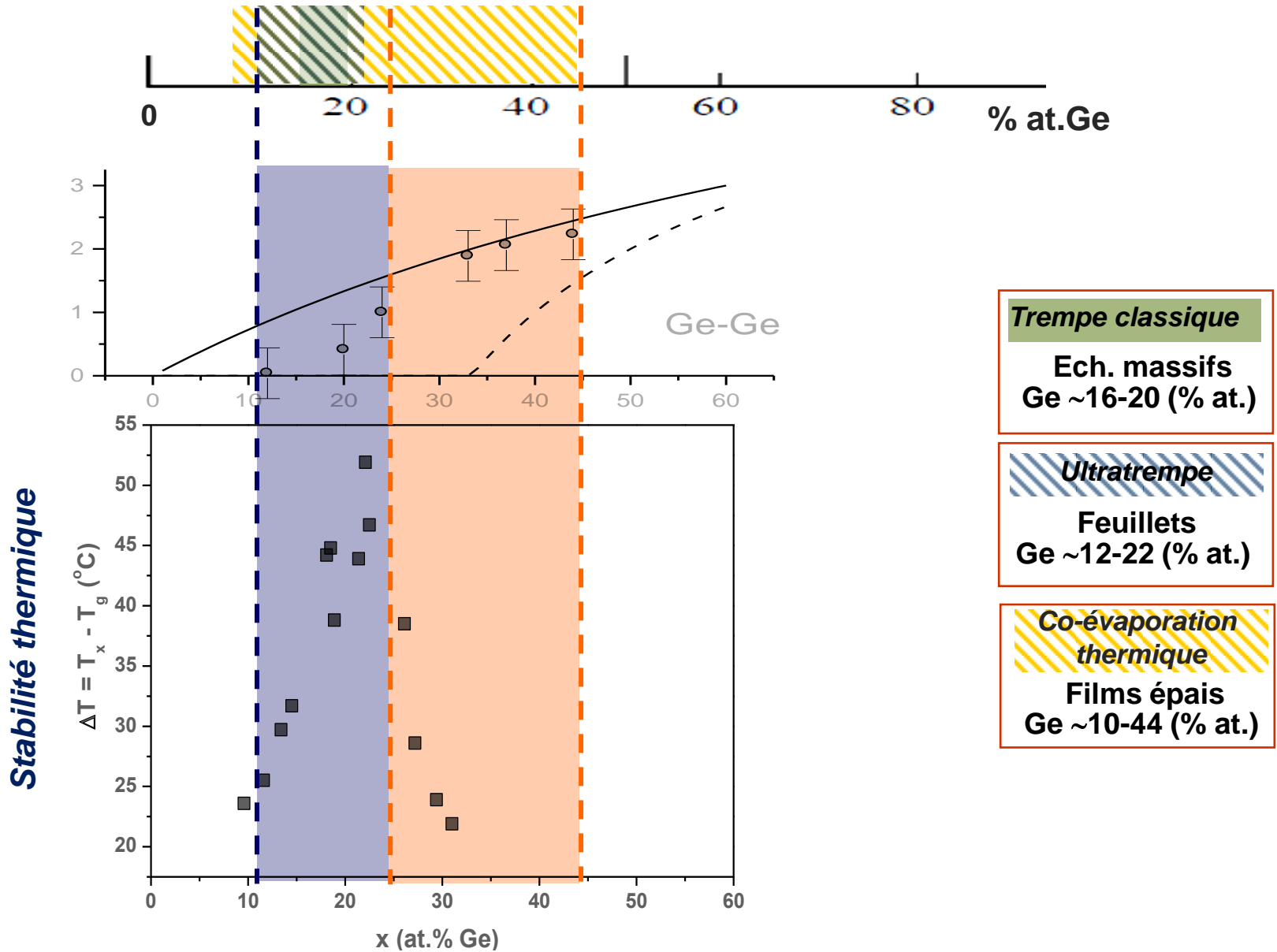


# Relation entre la structure et les propriétés physico-chimiques





# Relation entre la structure et les propriétés physico-chimiques



# Conclusion

➔ La structure des couches amorphes  $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$  ( $12 \leq x \leq 44$ ) a été étudiée par diffraction des Rayons X et EXAFS. Les données expérimentales ont été ajustées simultanément avec la technique de simulation Reverse Monte Carlo.

■ Le Tellure et le Germanium ont respectivement deux et quatre voisins.

■ Un nombre important de liaisons homopolaires Ge-Ge et Te-Te a été observé. Les liaisons Ge-Ge apparaissent à  $x = 24$ , tandis que les liaisons Te-Te sont trouvées dans toute la gamme de compositions étudiée.

■ Les simulations suggèrent que les couches  $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$  présentent un ordre chimique faible, surtout pour les compositions les plus riches en germanium.

➔ Les propriétés physico-chimiques ont été étudiées par DSC, micro-dureté Vickers et spectroscopie UV-Vis-NIR.

■ La température de transition vitreuse et la micro-dureté Vickers augmentent avec la teneur en Ge.

■ La stabilité thermique et le gap optique montrent un maximum à environ  $x=20-25$ , ce qui correspond à l'apparition de liaisons Ge-Ge.

# Remerciements

*Joël Couve*

*Annelise Faivre*

*Ivan Kaban*

*Claude Merlet*

*Caroline Vigreux*

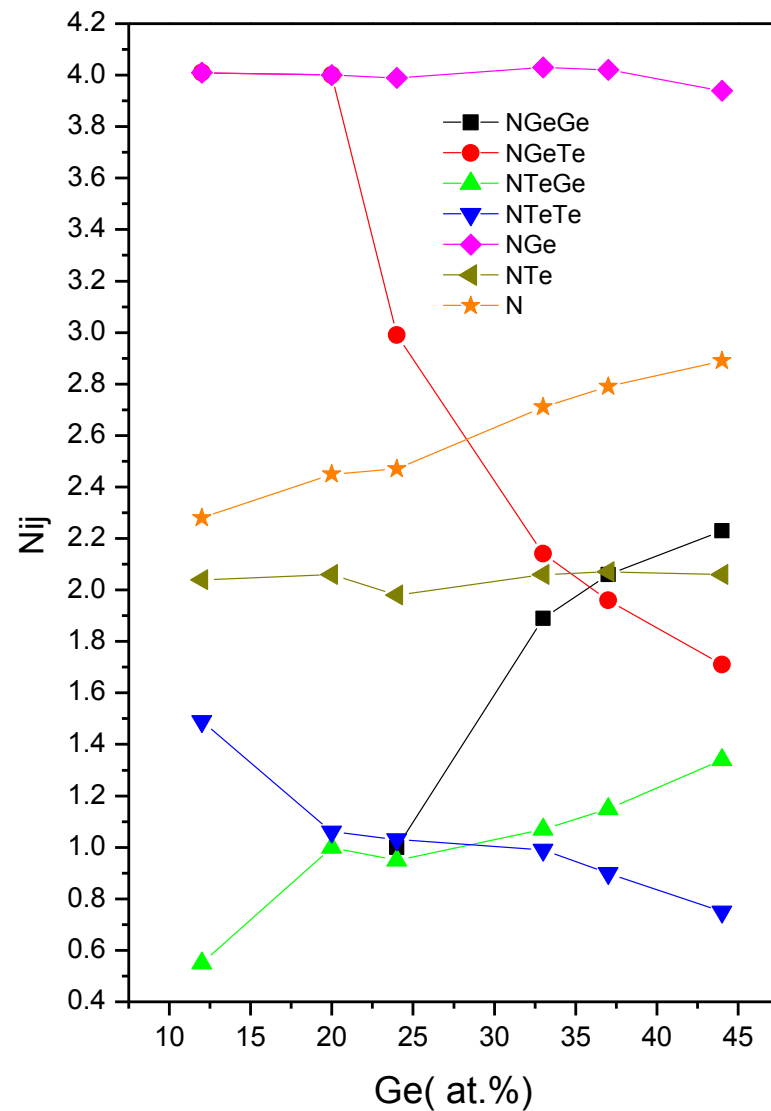
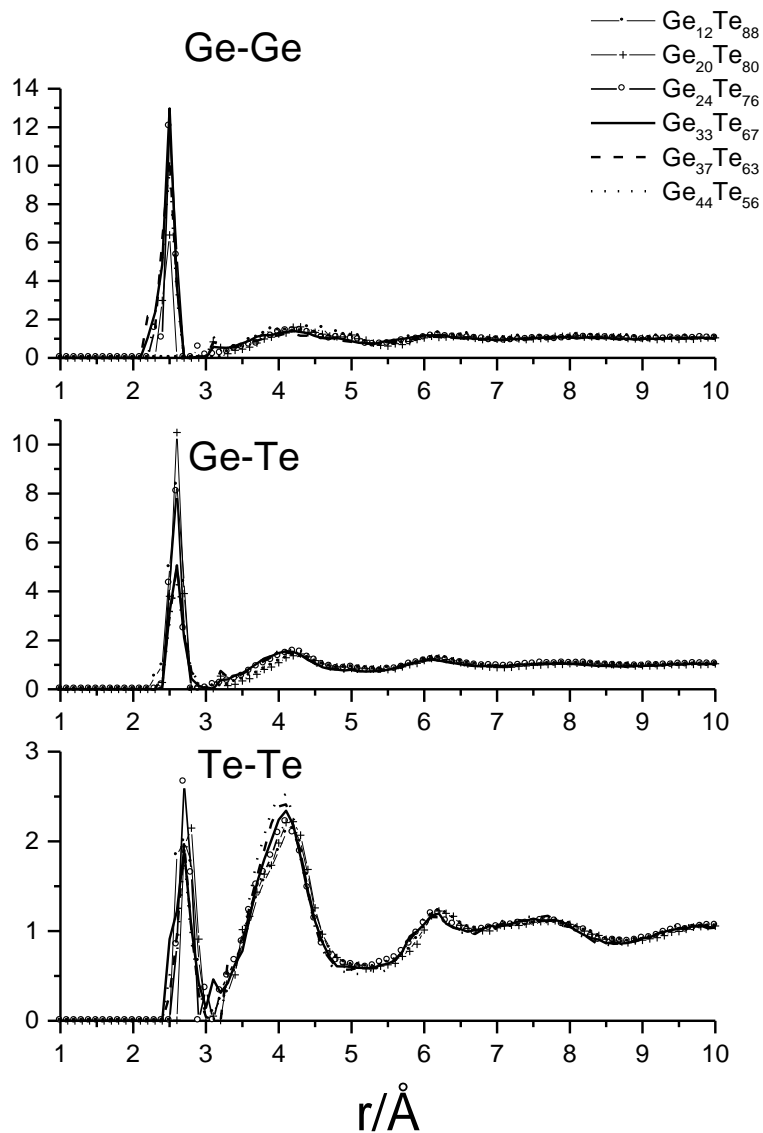
**Merci beaucoup pour votre attention !!**

# Annexes

---

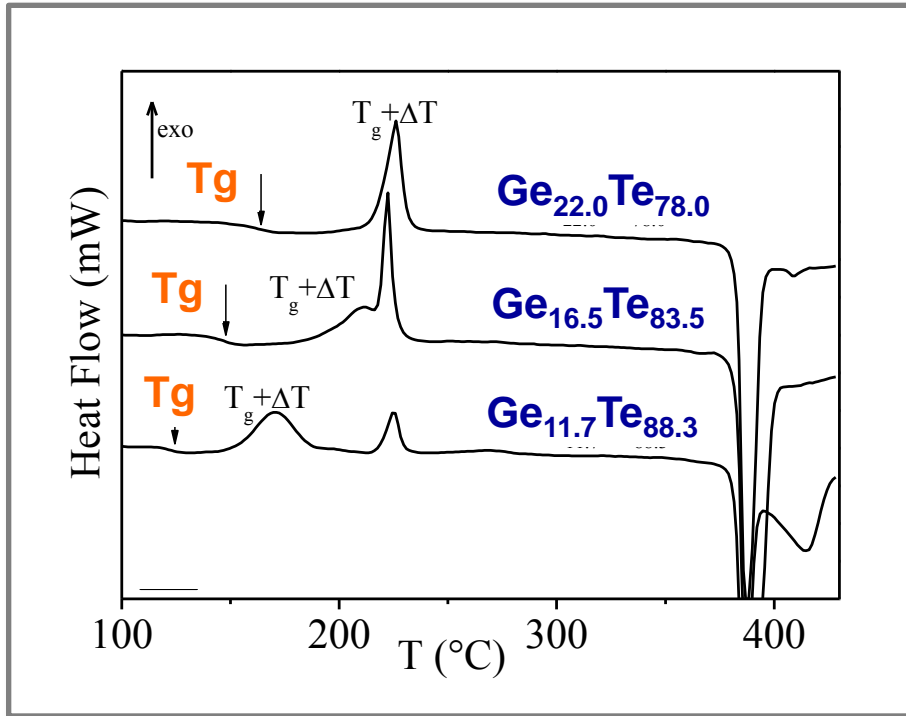
---

# Thermal co-evaporation: Structure of $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ alloys

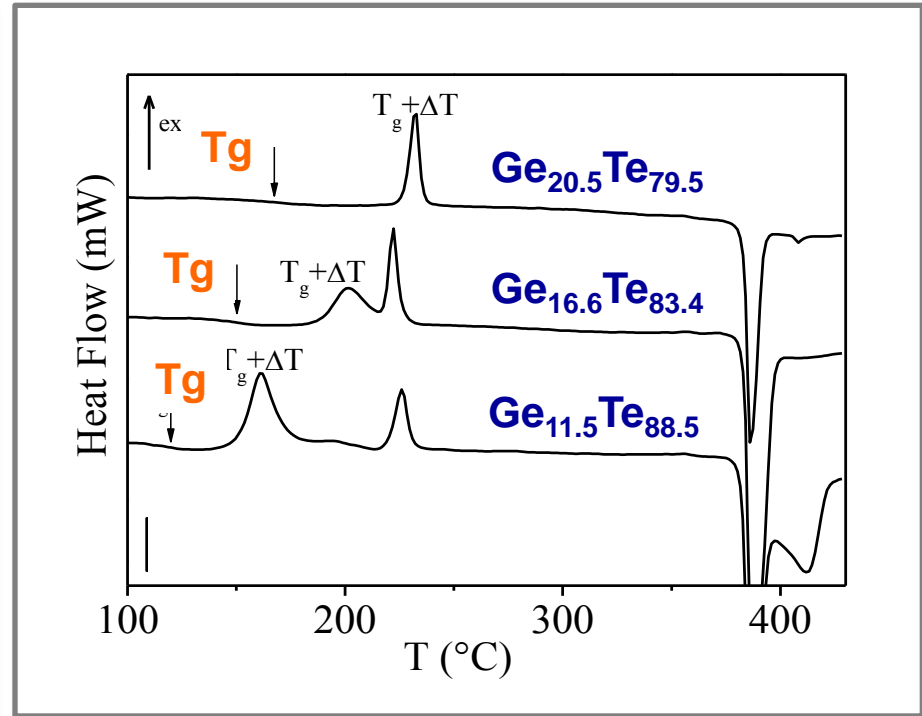


# Ultratrempe vs. co-évaporation thermique

## Calorimétrie Différentielle à Balayage



Verres massifs

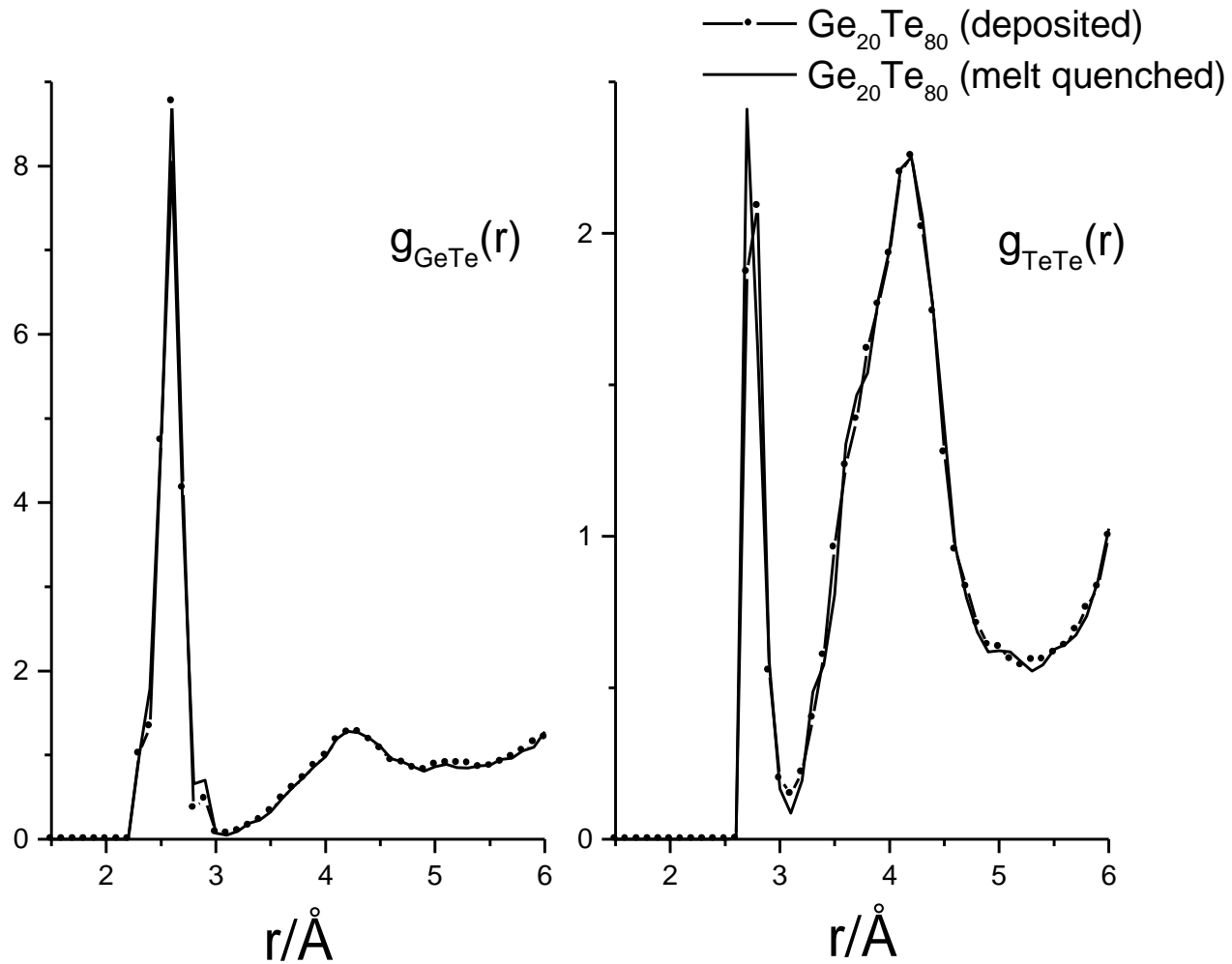


Films amorphes

➡ Comportement similaire pour les échantillons massifs et films

➡ Ge ↗ ➡ T<sub>g</sub> ↗

# Ultratrempe vs. co-évaporation thermique

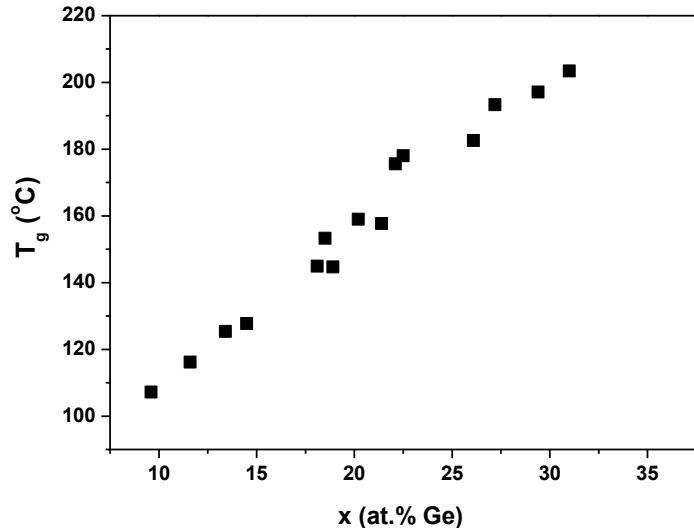




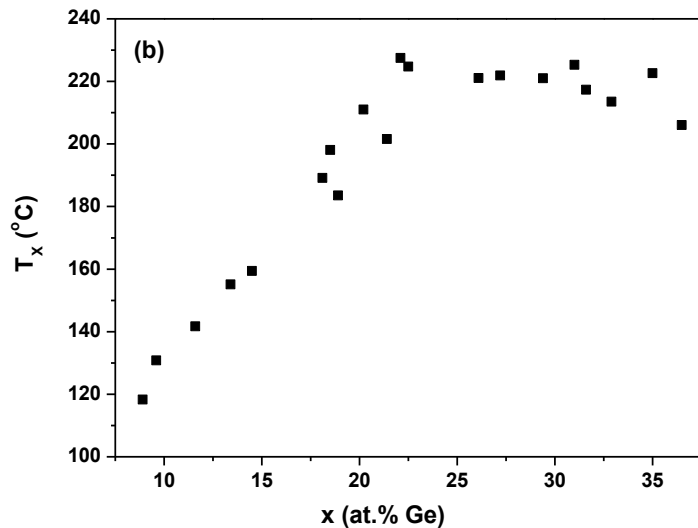
# Co-évaporation thermique: Propriétés thermiques

DSC

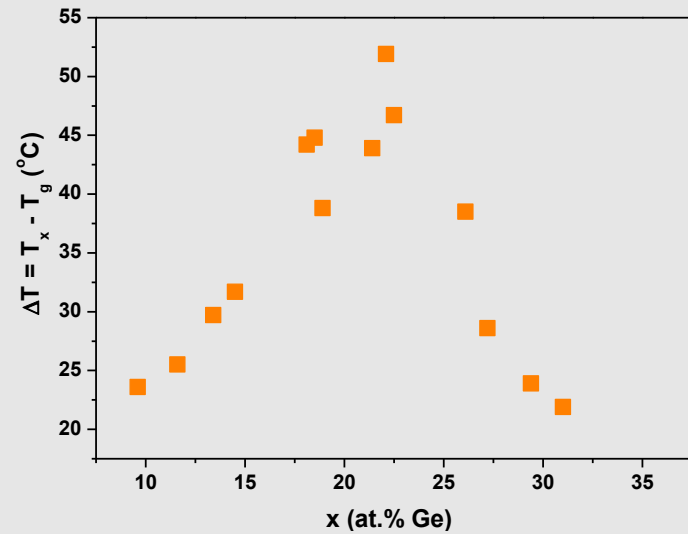
## Température de transition vitreuse



## Début de la cristallisation

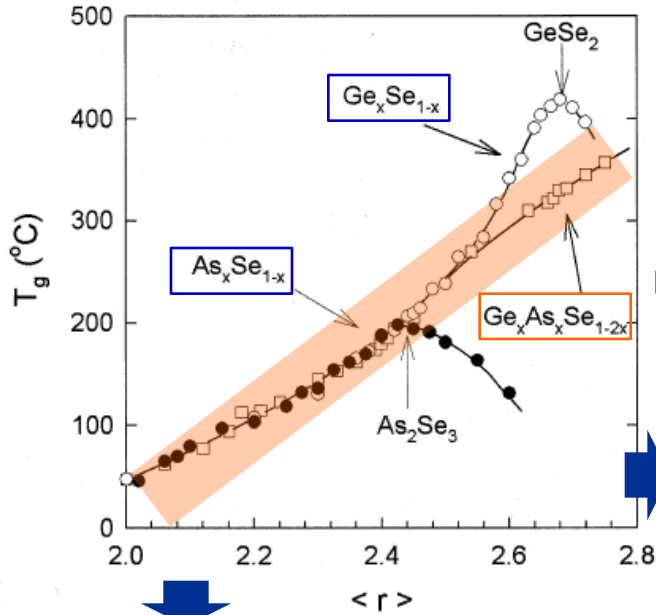


## Stabilité thermique

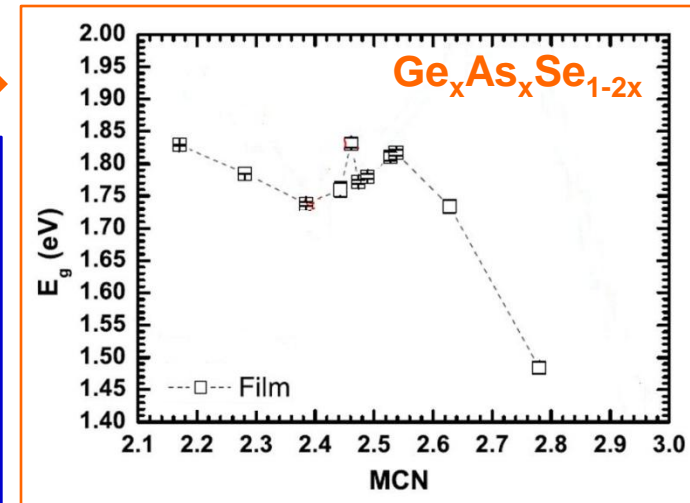
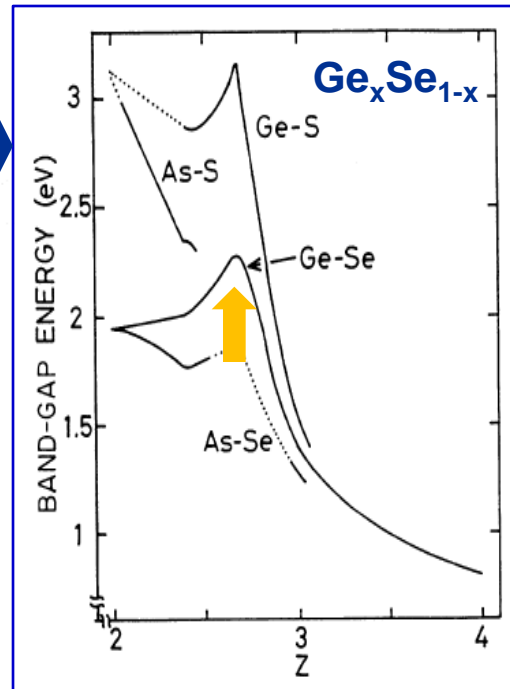
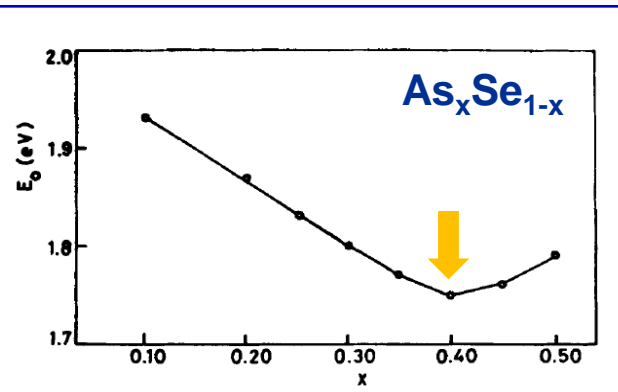


# Relation entre la structure et les propriétés physico-chimiques

## Nano-séparation de phase ?



*Une augmentation monotone de la  $T_g$ , qui est une mesure intrinsèque de la connectivité du réseau, est compatible avec l'existence de verres homogènes.*



P. Boolchand, D. G. Georgiev, T. Qu, F. Wang, L. Cai, and S. Chakravarty, C. R. Chimie **5** (2002) 713.

K. N. Madhusoodanan, J. Philip, J. Phys. **33**(6) (1989) 705.

Tanaka K., Phys. Rev. **B39** (1989) 1270.

D.A.P. Bulla, R.P. Wang, A. Prasad, A.V. Rode, S.J. Madden, B. Luther-Davies, Appl Phys A **96** (2009) 615

# Thermal co-evaporation: Structure of $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ alloys

**High-energy X-ray diffraction (XRD) measurements were performed at the BW5 wiggler beamline [18] of the DORIS III positron storage ring operated at the HASYLAB/DESY (Hamburg, Germany).** The energy of monochromatic synchrotron radiation was 100 keV ( $\lambda=0.124 \text{ \AA}$ ). Powder samples were placed into thin walled ( $20\mu$ ) **quartz capillaries with outer diameter of 2 mm.** The incident monochromatic beam cross section was set to  $1\times 1 \text{ mm}^2$ . The illumination time was around 15s depending on the sample scattering power. About five independent scans on each sample were averaged to improve counting statistics. Scattered X-ray photons were collected using a MAR345 imaging plate detector ( $2300\times 2300$  pixels, with pixel size of  $150\times 150 \mu\text{m}^2$ ). The distance between the sample and detector was adjusted to 45 cm in order to reach high-Q range ( $Q=4\pi \sin(\theta)/\lambda$ ) up to  $\sim 18 \text{ \AA}^{-1}$ .

**The EXAFS measurements at the Ge and Te K-absorption edges were carried out at beamline X of Hasylab.** Spectra were collected in the transmission mode using fixed exit double-crystals Si(111) and Si(311). The intensities before and after the sample as well as after the reference samples were recorded by three ionization chambers filled with Ar ( $\sim 10\%$  absorption), Ar/Kr mixture ( $\sim 50\%$  absorption) and Kr ( $\sim 100\%$  absorption), respectively. The X-ray absorption cross sections  $m(E)$  were converted to  $c(k)$  by standard procedures of data reduction using the program VIPER.

# Thermal co-evaporation: Structure of $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ alloys

## Reverse Monte Carlo modelling

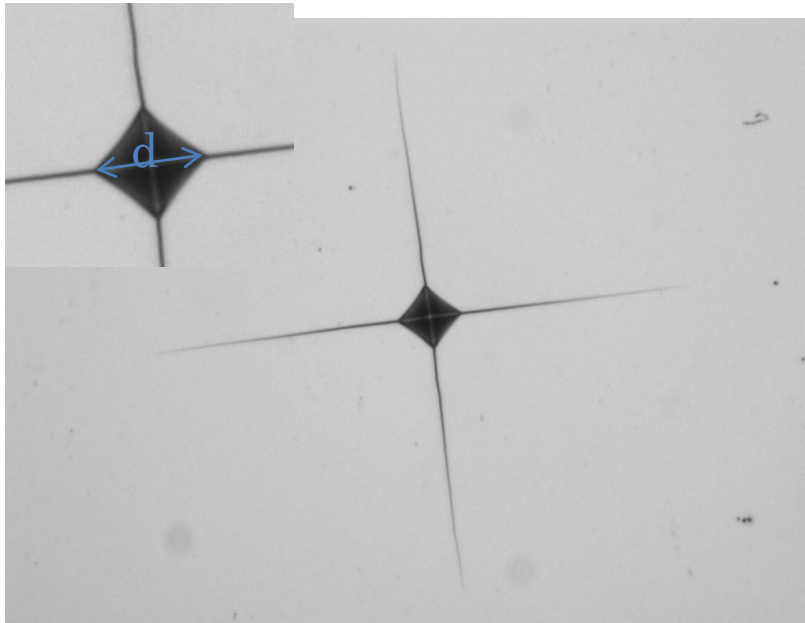
The average coordination number of Ge is below 4 while that of Te is usually somewhat above 2 it is reasonable to assume that the majority of atoms obey the '8-N' rule.

### Nearest neighbour distances (in Å)

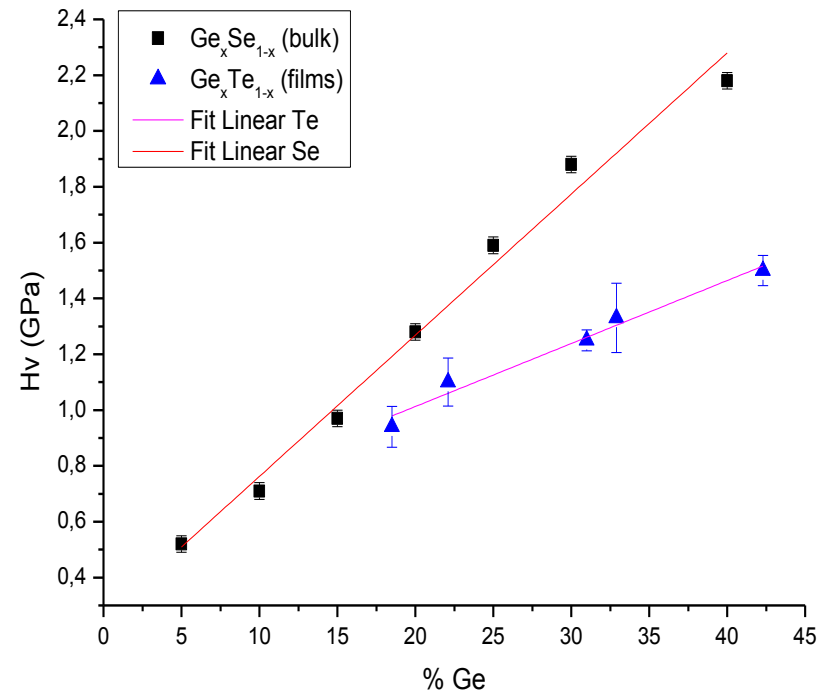
	$r_{\text{GeGe}}$	$r_{\text{GeTe}}$	$r_{\text{TeTe}}$
$\text{Ge}_{17}\text{Te}_{83}$	2.55	2.59	2.73
$\text{Ge}_{24}\text{Te}_{76}$	2.53	2.58	2.72
$\text{Ge}_{33}\text{Te}_{67}$	2.49	2.59	2.68
$\text{Ge}_{37}\text{Te}_{63}$	2.48	2.59	2.70
$\text{Ge}_{44}\text{Te}_{56}$	2.48	2.60	2.71
$\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$	----	2.60	2.75
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	2.48	2.60	----
$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{73}\text{I}_7$	----	2.60	2.70
$\text{Ge}_{20}\text{Te}_{70}\text{Se}_{10}$	----	2.60	2.73
$\text{Ge}_{11}\text{Te}_{78}\text{Ga}_{11}$	----	2.60	2.80

$N_i$  is defined as  $N_{ii}+N_{ij}$  ( $i,j=\text{Ge,Te}$ ) while  $\langle N \rangle$  is equal to  $c_{\text{Ge}}N_{\text{Ge}}+c_{\text{Te}}N_{\text{Te}}$

## Hardness (Vickers Method)



$\text{Ge}_{18}\text{Te}_{82}$

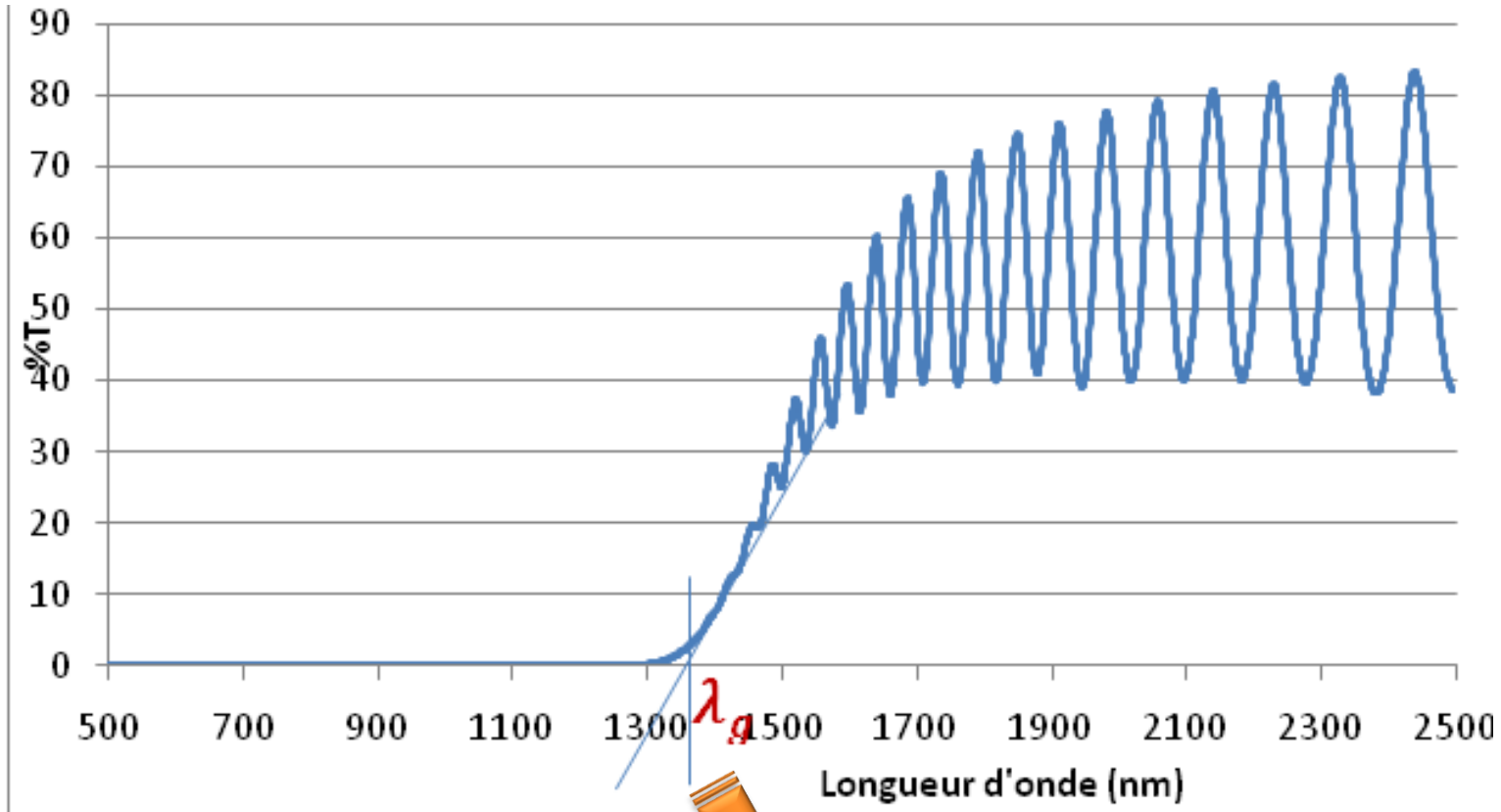


$$Hv = 1,854 \times \frac{F}{d^2}$$

where  $F$  (in newtons) is the load applied on the indenter and  $d$  (in millimeters) is the mean size of the two diagonals.

# Thermal co-evaporation: Structure of $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ alloys

## Optical Properties – UV-Vis-NIR spectroscopy



$$E_g = \frac{h c}{\lambda_g}$$

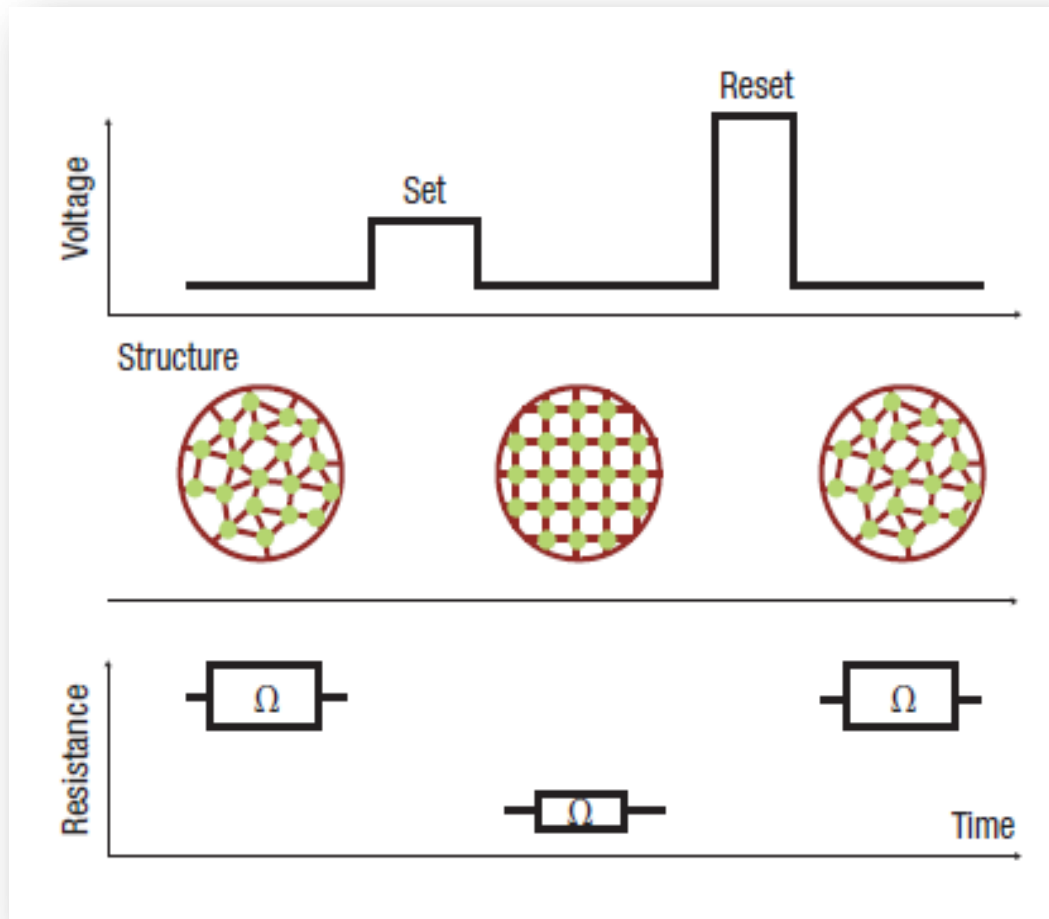
$E_g$  : énergie de gap en eV

$h$  : constante de Planck en  $\text{eV}\cdot\text{s}^{-1}$

$c$  : vitesse de la lumière en  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

$\lambda_g$  : longueur d'onde en  $\mu\text{m}$

# PC-RAM optical memories (DVD, ...): Ge-Sb-Te systems

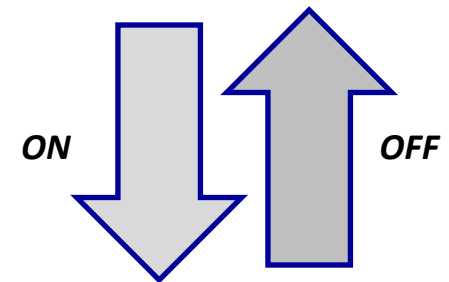


M. Wuttig, *Nature Materials* 4 (2005) 265.

- Unipolar resistive switching: write-in and erasure occur under the same voltage polarity.

Electrical device

Amorphous state  
high-resistance



Crystalline state  
low-resistance

# Relationship between structure and physical properties

## Topological model: Bond Constraint Model (BCT)

Comparison between the **number of topological constraints** per atoms  $N_c$ , composed by bond-stretching force ( $\langle N \rangle / 2$ ) and bond-bending force ( $2\langle N \rangle - 3$ ) with the **number of degrees of freedom** per atom ( $N_d = 3$ ).

■  $N_c < N_d$  **Flexible network**

■  $N_c = N_d$  **Isostatic network** →  $N_c = \langle N \rangle / 2 + 2\langle N \rangle - 3 = 5\langle N \rangle / 2 - 3 = N_d = 3$

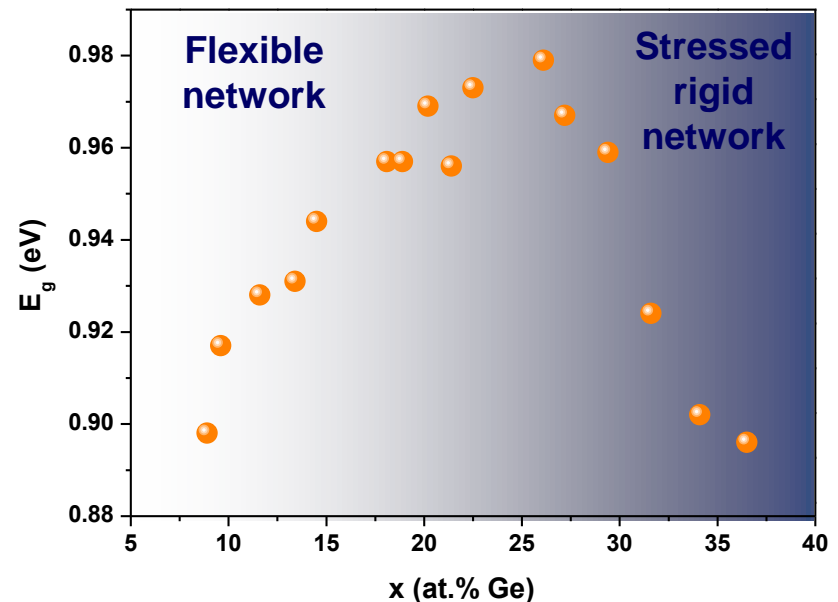
■  $N_c > N_d$  **Stressed rigid network** →  $\langle N \rangle = 2.4$

In  $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ :  $\langle N_{\text{Ge}} \rangle \cong 4$  and  $\langle N_{\text{Te}} \rangle \cong 2$

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= x \cdot \langle N_{\text{Ge}} \rangle + (1-x) \cdot \langle N_{\text{Te}} \rangle \\ &= x \cdot 4 + (1-x) \cdot 2 = 2.4\end{aligned}$$

$$x = 0.2 \quad (= 20 \text{ at. \% Ge})$$

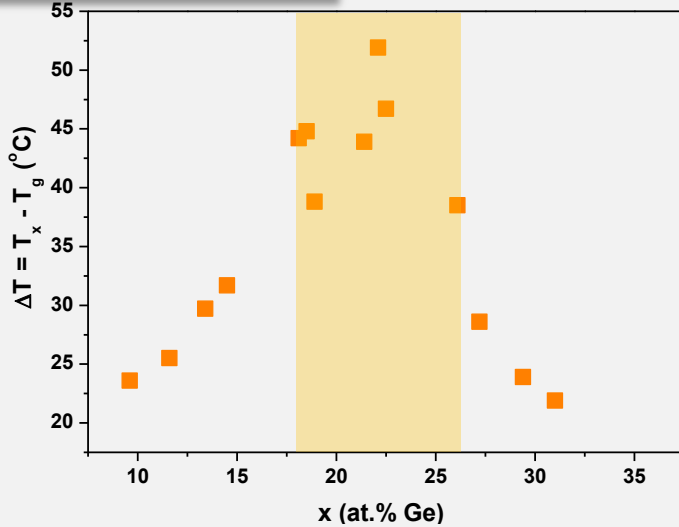
*The optical band gap shows a maximum in the composition range where the network structure goes through the flexible to rigid transition.*





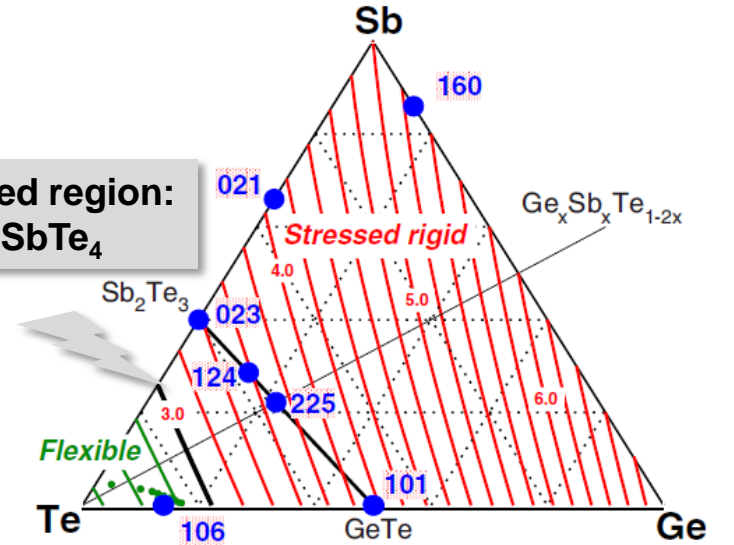
# Co-thermal evaporation: Structure of $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ alloys

## Thermal Stability



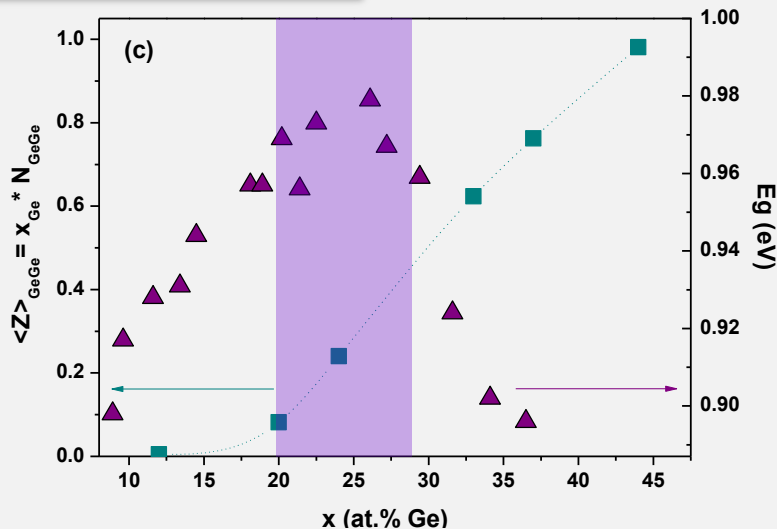
## Application of rigidity theory (Maxwell constraint) to Ge-Sb-Te system

Fully relaxed region:  
 $\text{GeTe}_4\text{-SbTe}_4$



Micoulaut *et al.*, *Phys. Rev. B* (2009)

## Optical band gap



*Etude des propriétés physico-chimiques en fonction de la composition des tellurures amorphes*