

Nucléation, cristallisation et séparation de phases dans les verres de chalcogénures

Annie Pradel, Andrea Piarristeguy, Michel Ribes

UMR 5253 - Institut de Chimie Moléculaire
et des Matériaux de Montpellier

UMR 5253 - CNRS, UM2, ENSCM, UM1



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

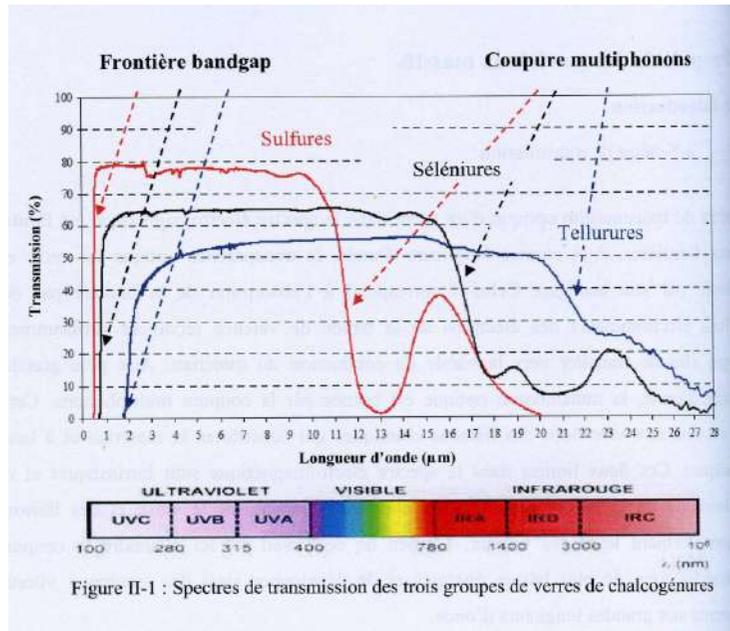
Transparents dans l'infrarouge

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 de chalcogénures transparents dans l'infrarouge



◦ Courtes longueurs d'onde

Absorption optique due aux transitions électroniques entre bande de valence et bande de conduction

◦ Grandes longueurs d'onde

Coupure multiphonons due aux vibrations des liaisons chimiques (atomes + lourds = énergies + basses)

* Propriétés d'optique non-linéaire intéressantes



Polarisabilité élevée des ions chalcogènes

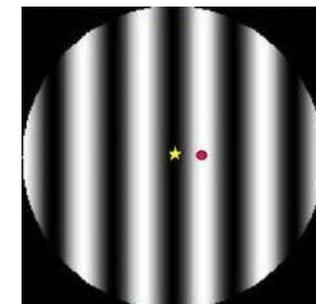
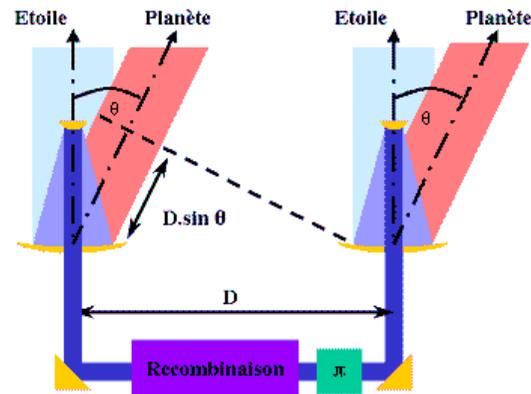
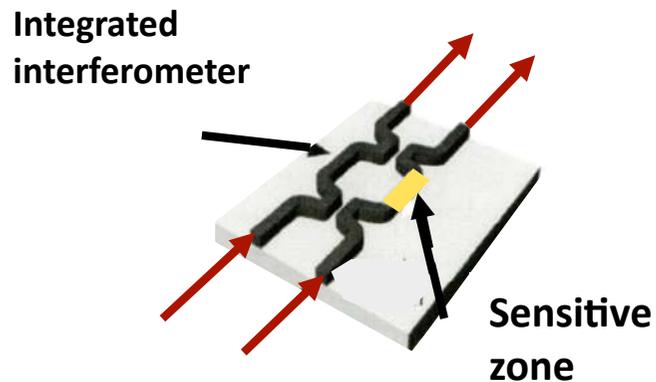
* Propriétés de luminescence



- Dissolution de terres rares
- faible énergie de phonons

Applications multiples des verres chalcogénures

- Imagerie thermique
- Modulateurs, convertisseurs optiques
- Capteurs pour le contrôle de l'environnement ou les applications biomédicales
- Interférométrie spatiale



Précipitation contrôlée de nanocristallites



Un moyen d'optimiser les propriétés du matériau

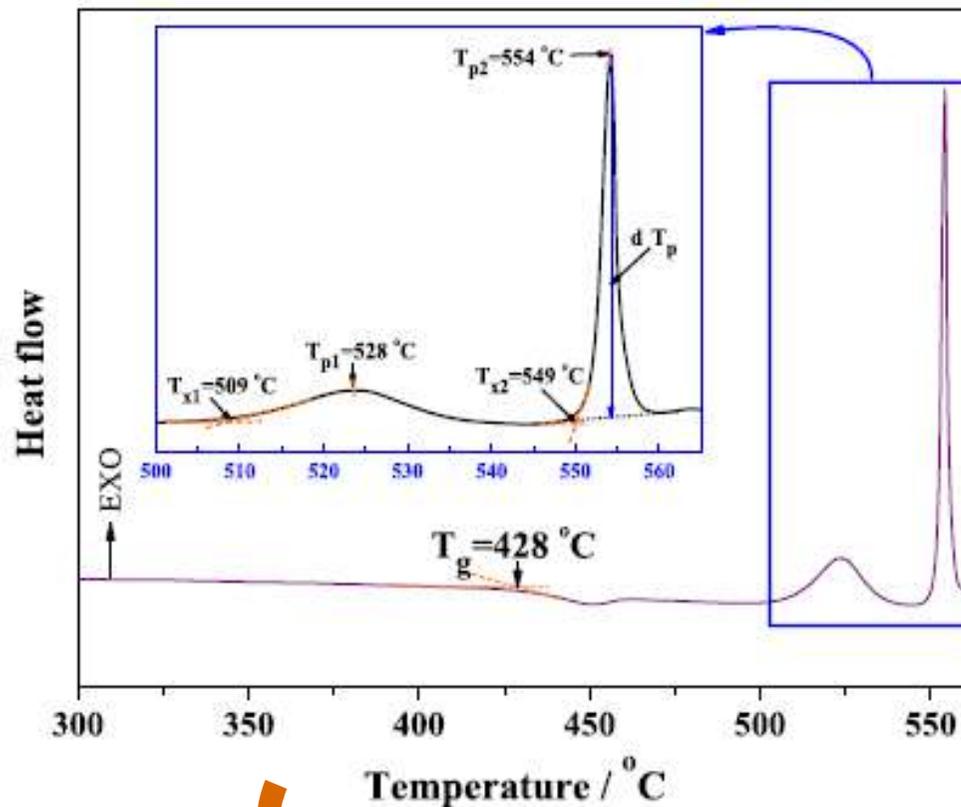
- Deux exemples tirés de l'étude du système $(1-x)\text{GeS}_2-x\text{Ga}_2\text{S}_3$
(*équipe Verres et Céramiques Université de Rennes 1*)

➡ Domaine vitreux : 0-30% Ga_2S_3

Bonne stabilité chimique et thermique

Amélioration des propriétés mécaniques

Etude du verre $0.8\text{GeS}_2-0.2\text{Ga}_2\text{S}_3$



Cristallisation de $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ puis $\beta\text{-GeS}_2$

Amélioration des propriétés mécaniques

0.8GeS₂-0.2Ga₂S₃

Modèle de Kissinger

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_c}{RT_p} + \ln\left(\frac{E_c}{Rk_o}\right)$$

où R est la constante des gaz parfaits, E_c est l'énergie d'activation de cristallisation et k est la constante de vitesse de cristallisation

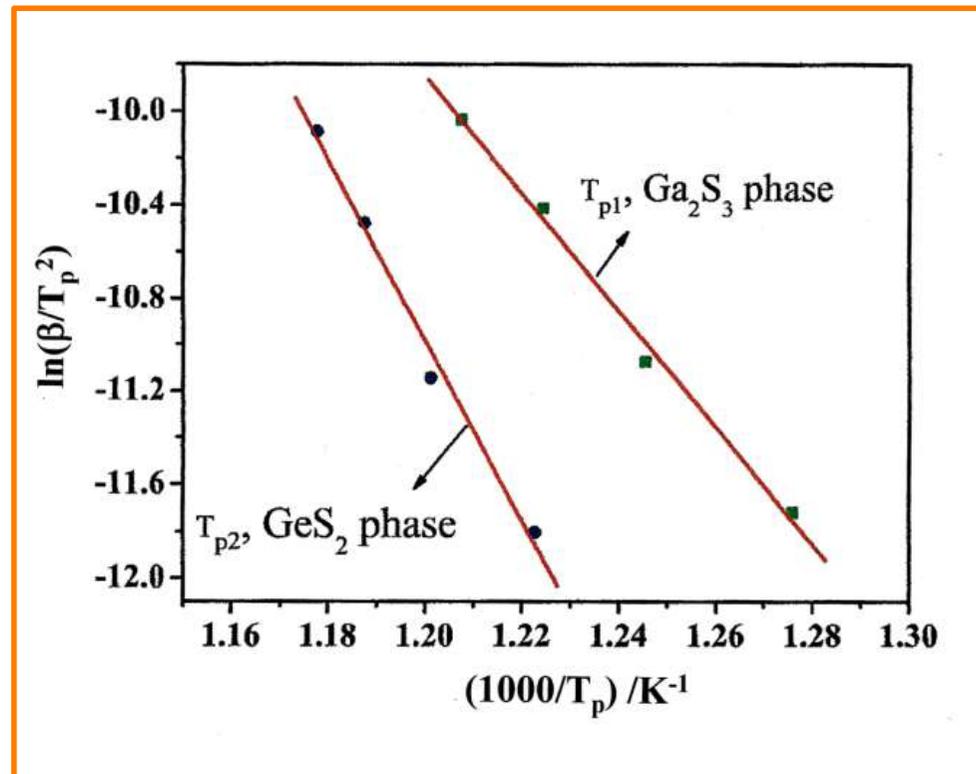
$$k = k_o \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

■ $E_c \beta\text{-GeS}_2 = 320.56 \text{ KJ/mol}$

■ $E_c \alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3 = 208.33 \text{ KJ/mol}$

Mesure de k

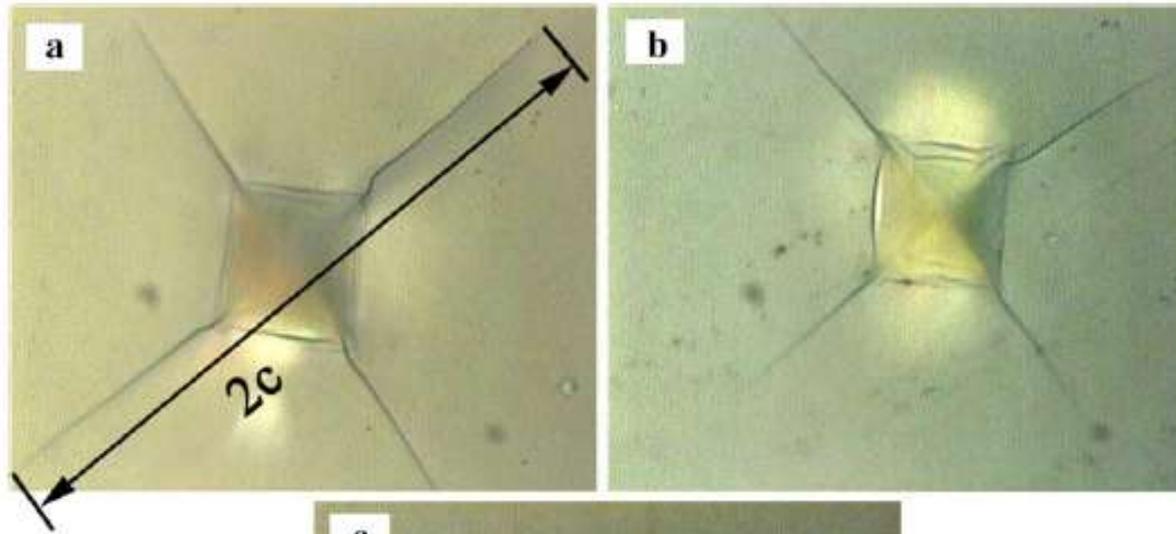
Cristallisation $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$
9 fois plus aisée que celle de
 $\beta\text{-GeS}_2$ à 458°C



Amélioration des propriétés mécaniques

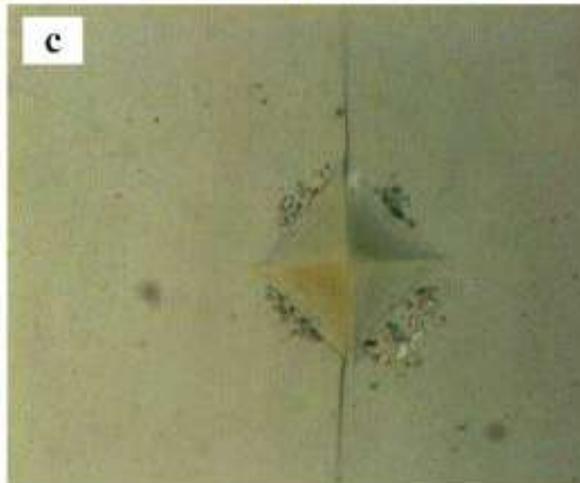
Verre $0.8\text{GeS}_2-0.2\text{Ga}_2\text{S}_3$

Vitrocéramique préparée
par recuit de 20h à 458°C



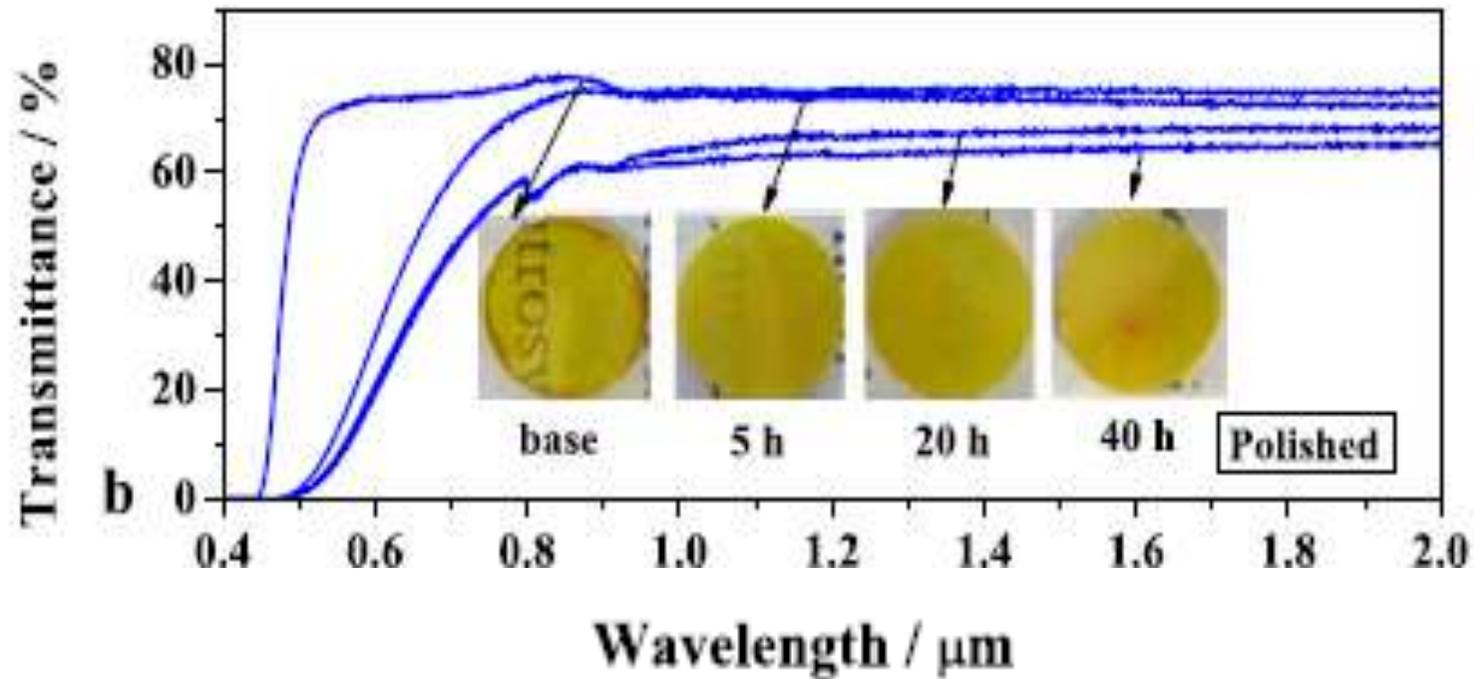
Samples Toughness, K_c
($\pm 0.005 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$)

Base	0.162
5 h	0.243
20 h	0.320
40 h	0.348



Vitrocéramique préparée
par recuit de 40h à 458°C

Amélioration des propriétés mécaniques



Seuil de transmission faiblement déplacé vers grandes longueurs d'onde

Augmentation des rendements de luminescence

- Matériaux dopés terres-rares intéressants pour convertir la lumière IR en lumière visible via le phénomène d'up-conversion
- Chalcogénures faible énergie de phonons d'où probabilité de de-excitation radiative élevée



Elaboration de vitrocéramiques contenant des cristallites dans lesquels la terre-rare serait piégée

Etude de la recristallisation du verre $0,7\text{GeS}_2-0,2\text{Ga}_2\text{S}_3-0,1\text{CsCl}$ dopé Er^{3+}

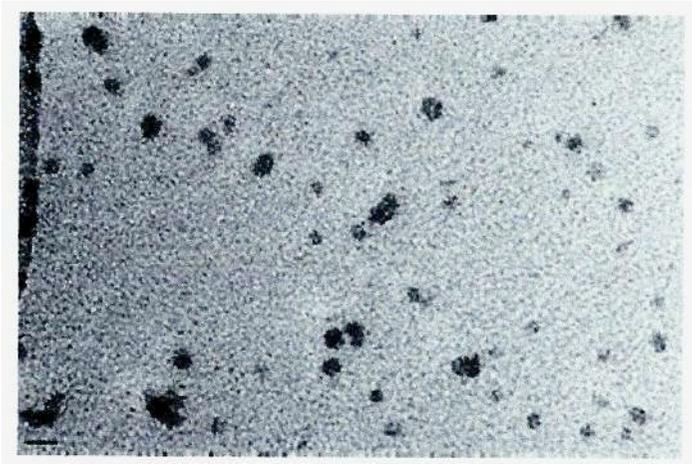
➡ **CsCl** composé ionique ➡ diminution de la délocalisation des électrons

➡ *déplacement du seuil d'absorption optique vers le visible*

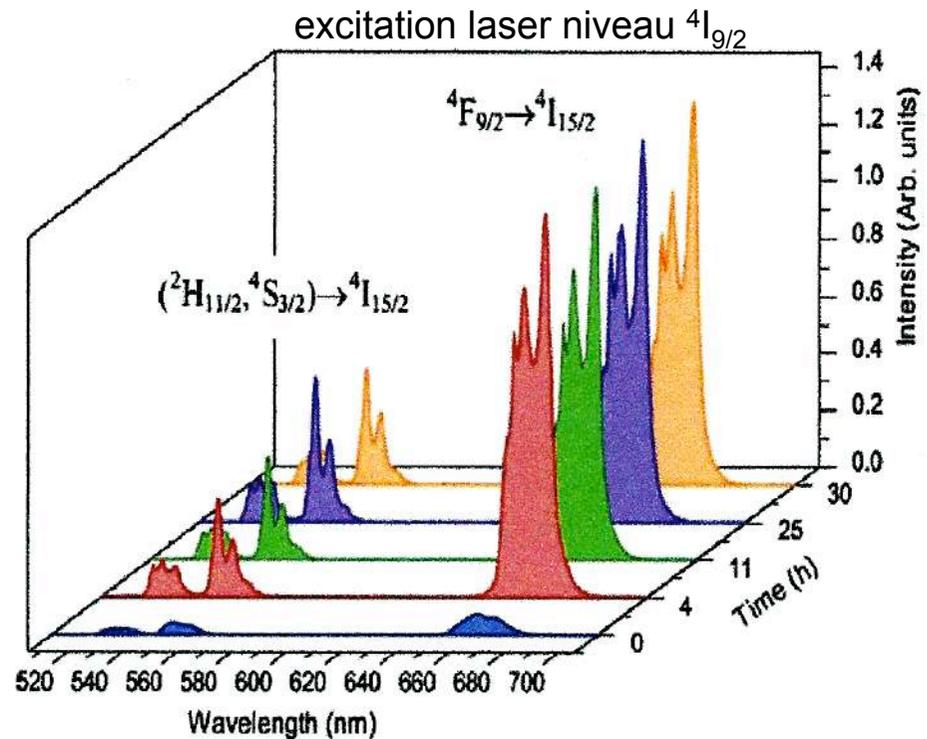
➡ Er^{3+} ($3,24 \times 10^{19}$ ions/cm³)

Augmentation des rendements de luminescence

Vitrocéramiques préparées par TT de 0 à 30h à $T_g + 30^\circ\text{C}$ soit 380°C



$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $\sim 5\text{nm}$ pour TT = 4h



**Intensité de la photoluminescence augmentée par
précipitation de cristallites**

R. Balda, S. Garcia-Revilla, J. Fernandez, V. Seznec, V. Nazabal, X.H. Zhang, J.L. Adam, M. Allix, G. Matzen, Optical Materials, 31 (2009) 760-764.

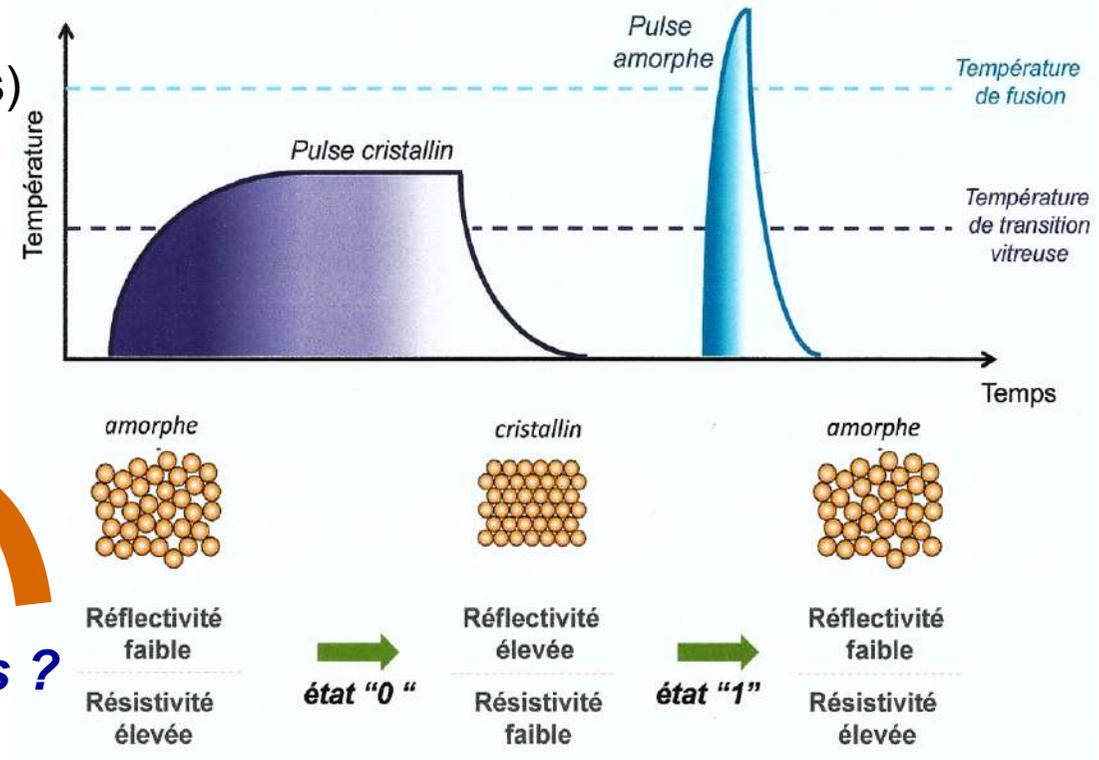
Les tellures à changement de phase : des matériaux remarquables pour le stockage de l'information

■ **Années 1960s, Ovshinsky** : découverte des *matériaux à changements de phases amorphe-cristallisée*

■ **Années 1990, RW-CD et RW-DVD**

GeSbTe, AgInSbTe

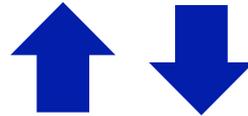
Phénomène réversible ($> 10^6$ cycles)
rapide (\sim ns) et stable
(durée de rétention \sim années)



Futur, mémoires électriques ?

■ Matériaux à changement de phase ont un comportement complexe

Grande facilité du passage amorphe/cristallisé (ns)



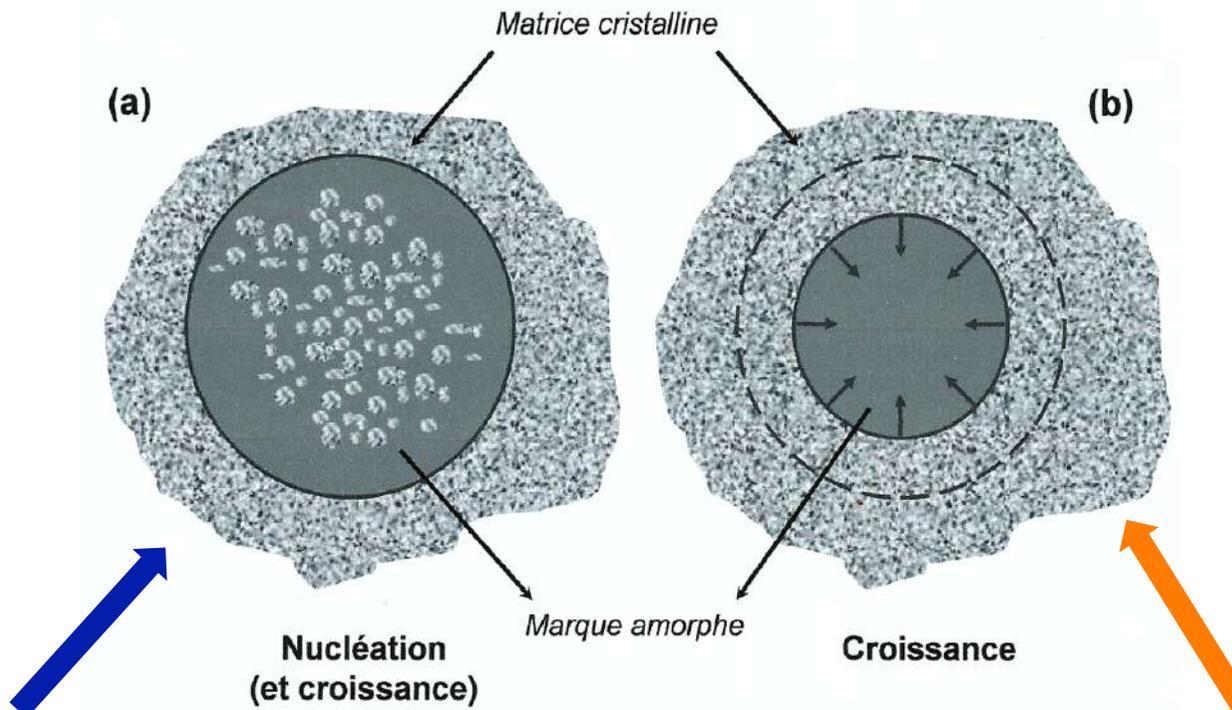
Stabilité élevée de la phase amorphe (*durée de rétention = années*)

■ Etude de la cristallisation complexe



*Couche mince (~nms);
spot amorphe (qqs nms) entouré d'une zone cristallisée*

Mécanismes de cristallisation d'une marque amorphe au sein d'une zone cristallisée

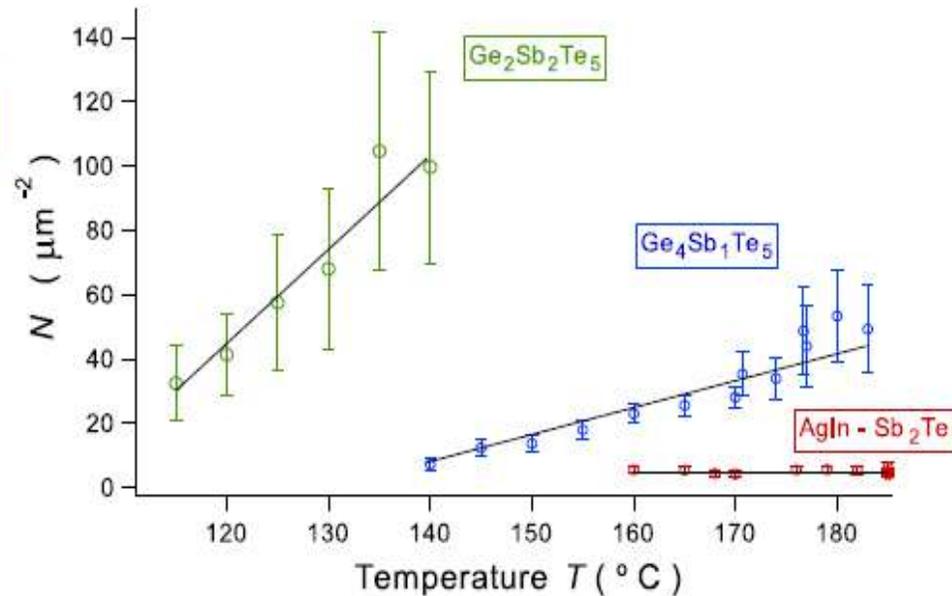
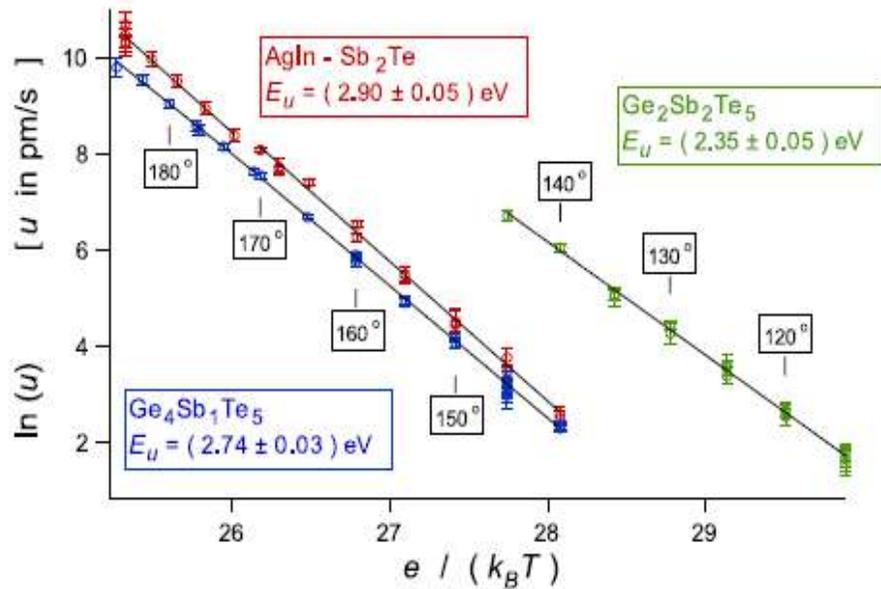


La nucléation domine

La croissance des cristallites domine

Wuttig (2004)

- **Mécanismes de cristallisation** de 3 matériaux
à changement de phase $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$, $\text{Ag}_{5.5}\text{In}_{6.5}\text{Sb}_{59}\text{Te}_{29}$
- **Recristallisation de couches amorphes** par recuit thermique
à températures variables et de durées variables
- Suivi par AFM du **nombre** et de la **taille des cristallites**



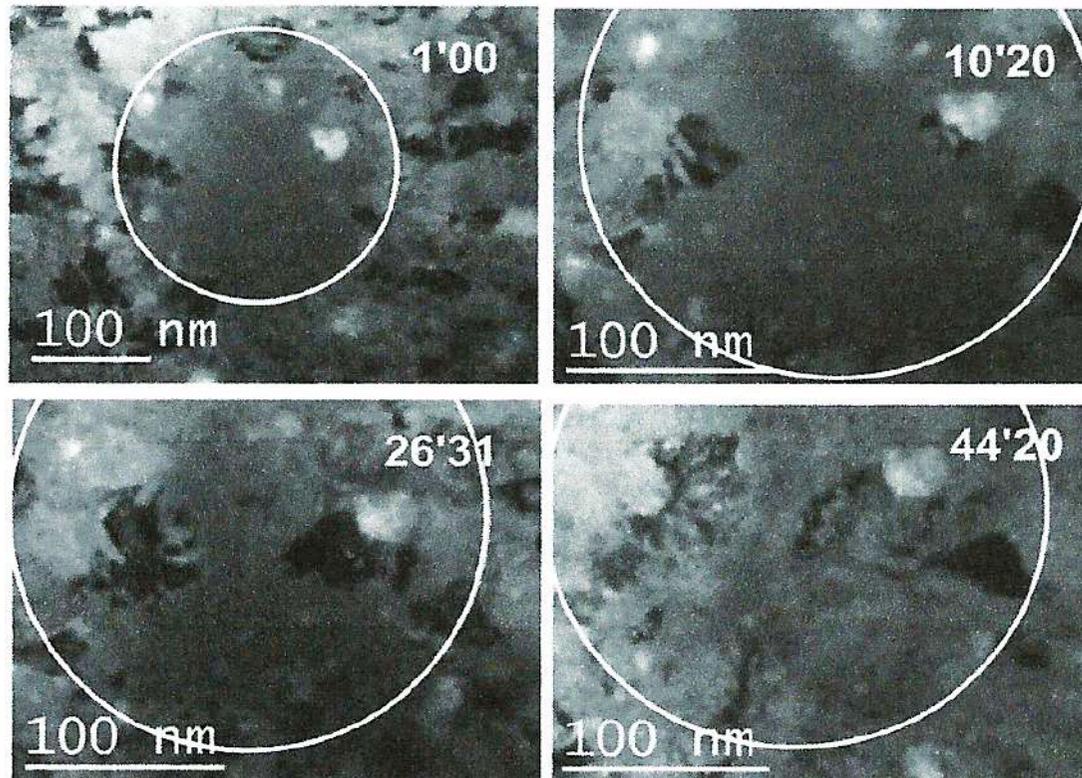
➡ Vitesses de croissance des cristallites comparables pour tous les matériaux

➡ Densité de cristallites augmente avec la température de recuit pour GeSbTe et reste constante pour AgInSbTe

Mécanisme de cristallisation dominé par la nucléation dans GeSbTe et par la croissance pour AgInSbTe (diminution de la vitesse de nucléation et non croissance plus rapide)

C. Bonafos (CEMES, Toulouse), B. Hyot (LETI, Grenoble), S. Lhostis (Stmicroelectronics) 2011

Véritable étude in-situ de la cristallisation d'un spot amorphe dans une couche de $\text{Ge}_{53}\text{Te}_{47}$



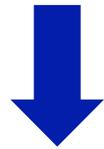
Mécanisme de cristallisation dominé par la croissance des grains depuis l'interface amorphe/cristallisé

Batteries lithium-ions

Alimentation de mobiles, portables, caméras...

Aujourd'hui, électrolyte liquide = sel de lithium dissous dans un solvant organique

Problème de fuite potentielle, d'inflammabilité du solvant



Électrolyte solide

*Verres de chalcogénures meilleurs conducteurs ioniques que les verres d'oxydes
car plus polarisables*

Problème de conduction ionique
et/ou de stabilité électrochimique vis-à-vis du lithium insuffisantes

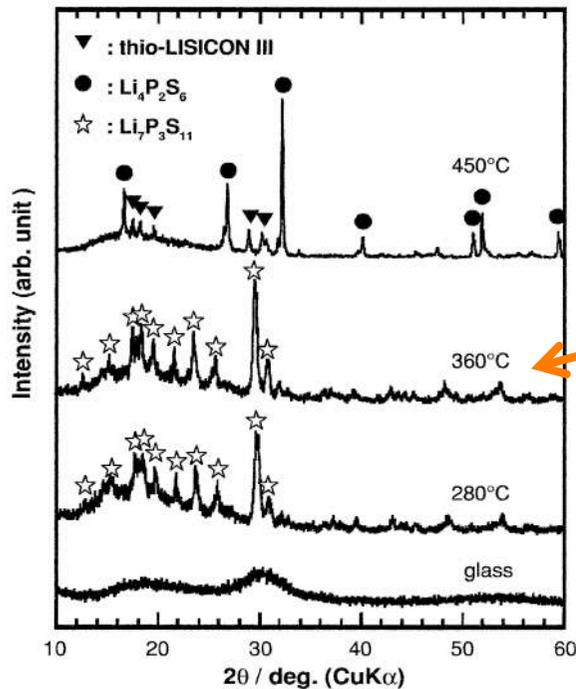


**Vitrocéramiques chalcogénures pour le stockage électrochimique
de l'énergie**

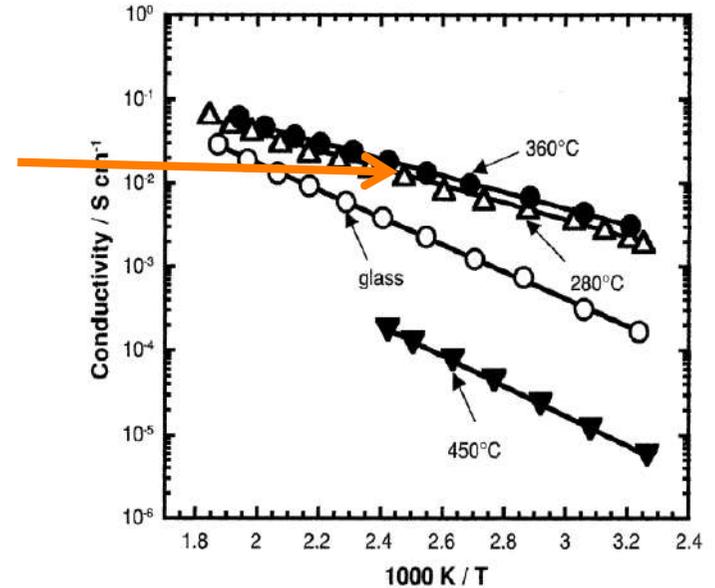
Vitrocéramiques chalcogénures pour le stockage électrochimique de l'énergie

Verre de base $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$

Précipitation de cristallites par recuit thermique



Optimisation de la conductivité par précipitation de la phase métastable $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$



Stabilité électrochimique améliorée par ajout de 1% P_2S_3 ou P_2O_5



Batteries tout solide ($17.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, > 700 cycles)

Les verres de chalcogénures photosensibles, résines potentielles de résolution submicronique pour la photolithographie

Couches minces GeSe_y sensibilisées par des sels d'argent



Irradiation -> Ag diffuse dans la couche chalcogénure

Zones insolées et non-insolées ont des solubilités dans les solvants basiques différentes



Potentielles résines photosensibles

Les chalcogénures conducteurs ioniques : rôle de la séparation de phase et de la cristallisation partielle sur les propriétés électriques

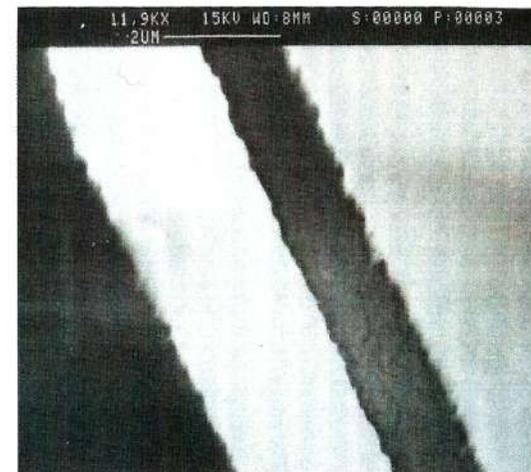
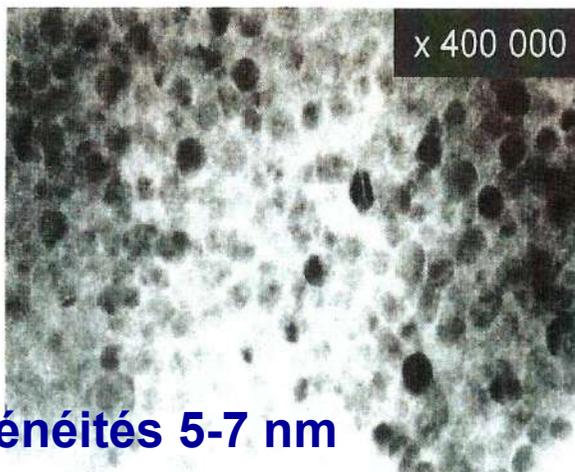
Les verres de chalcogénures photosensibles, résines potentielles de résolution submicronique

MEB-attaque TMAH

GeSe_3



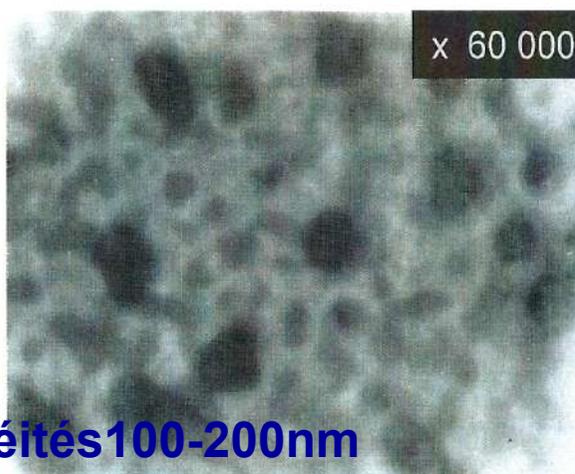
Inhomogénéités 5-7 nm



$\text{GeSe}_{5,5}$



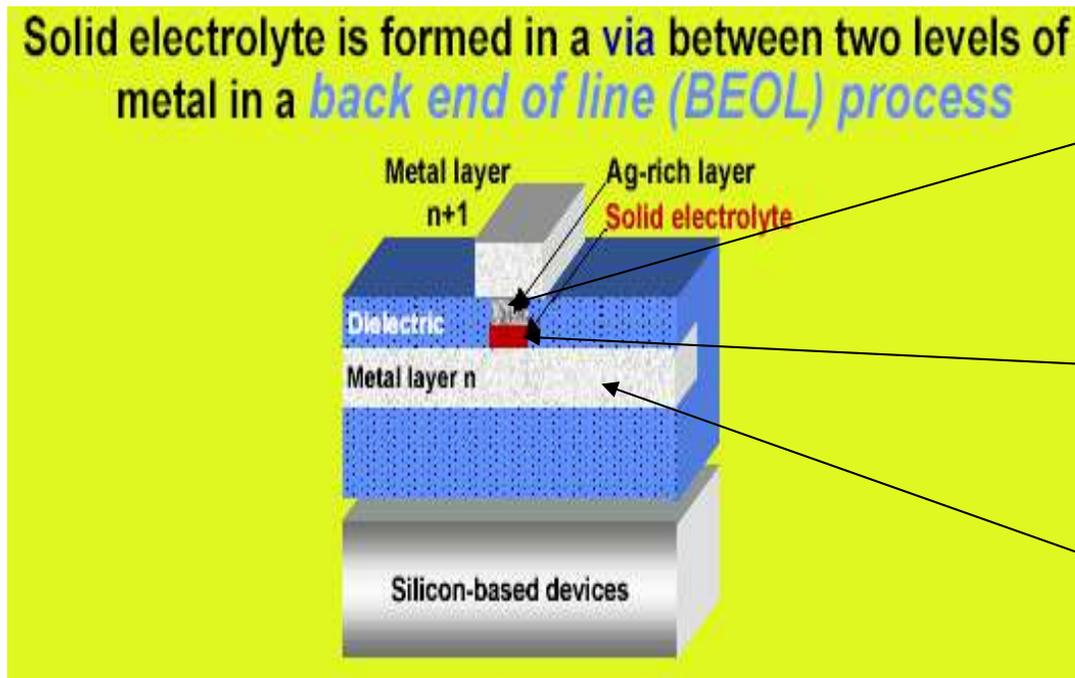
inhomogénéités 100-200nm



Motifs très irréguliers

Les verres de chalcogénures matériaux prometteurs pour le développement de mémoires ioniques

Programmable Metallization Cell (PMC) Memory Devices



Anode: Ag

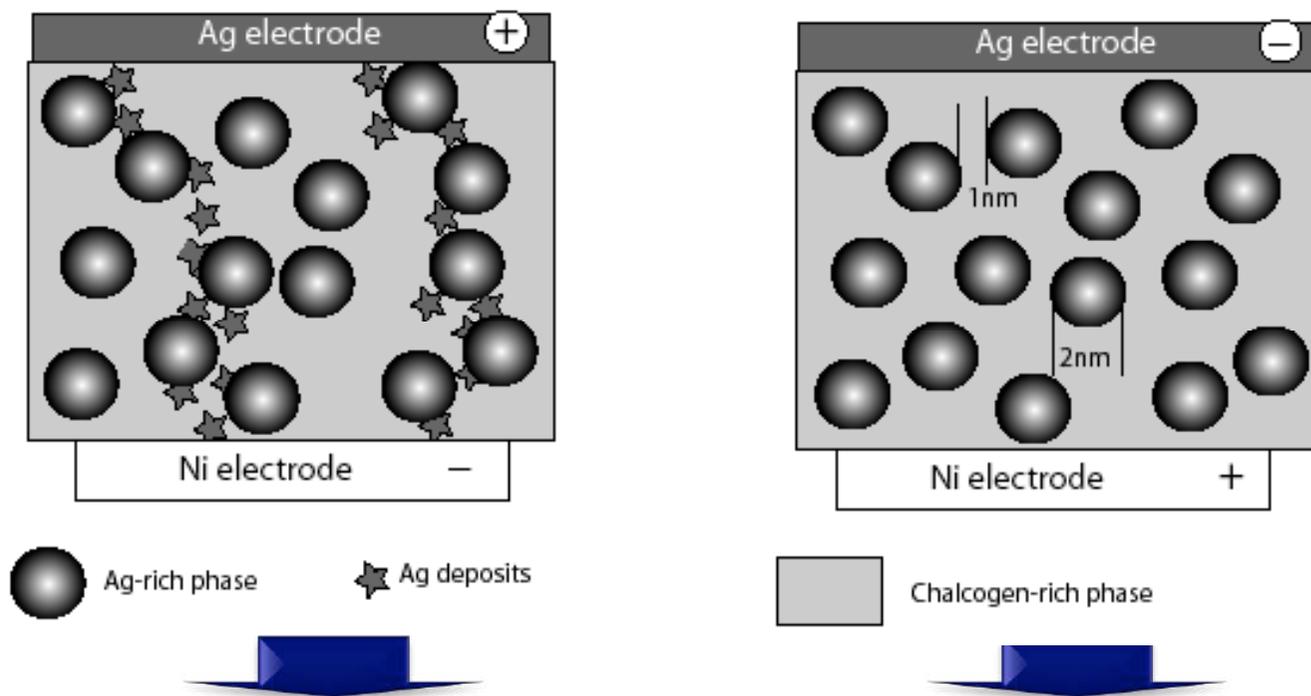
Electrolyte solide:
Couche GeSe(S)_y photo-dopée
par Ag
(~ 30-50nm)

Cathode: metal 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

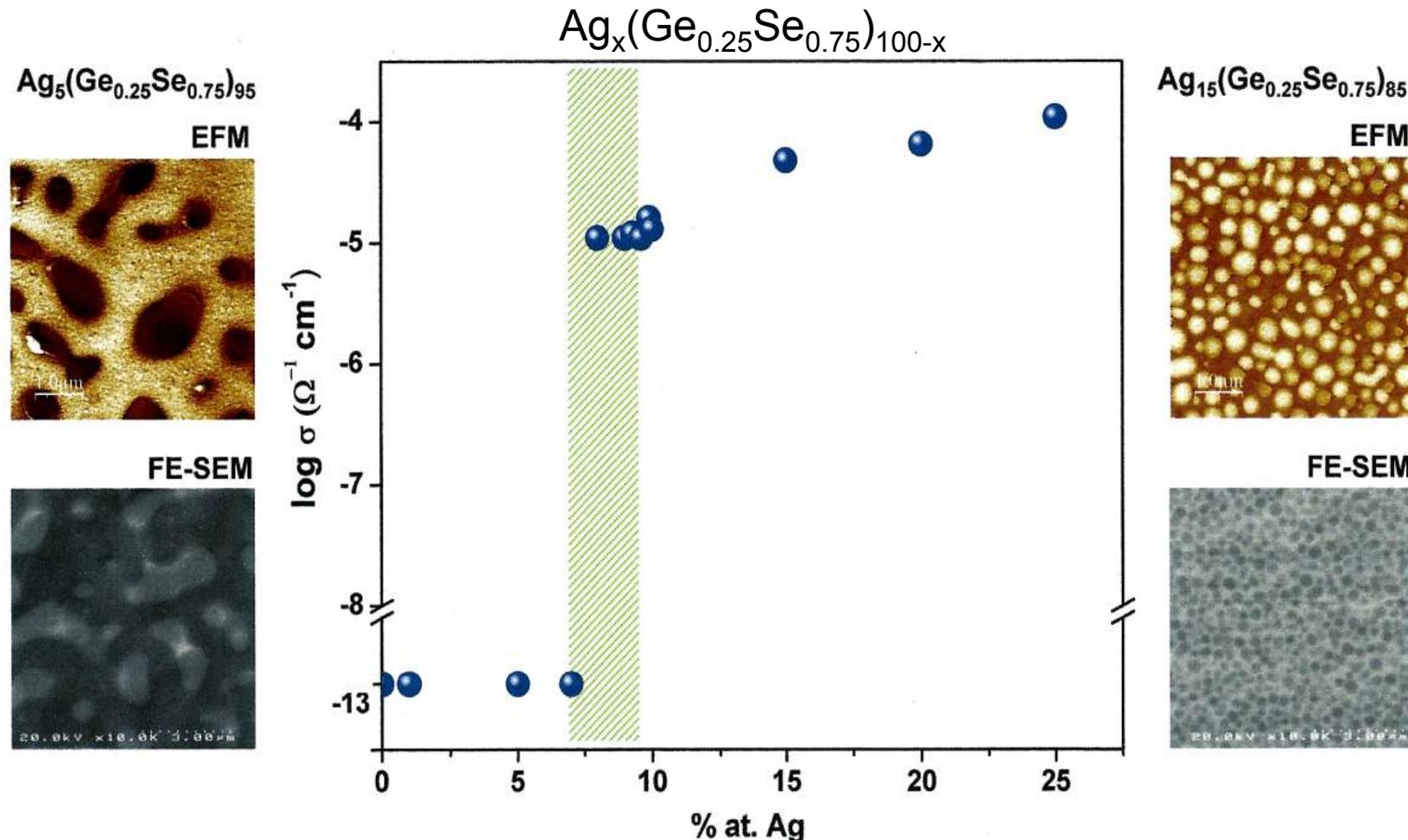
Les verres de chalcogénures matériaux prometteurs pour le développement de mémoires ioniques



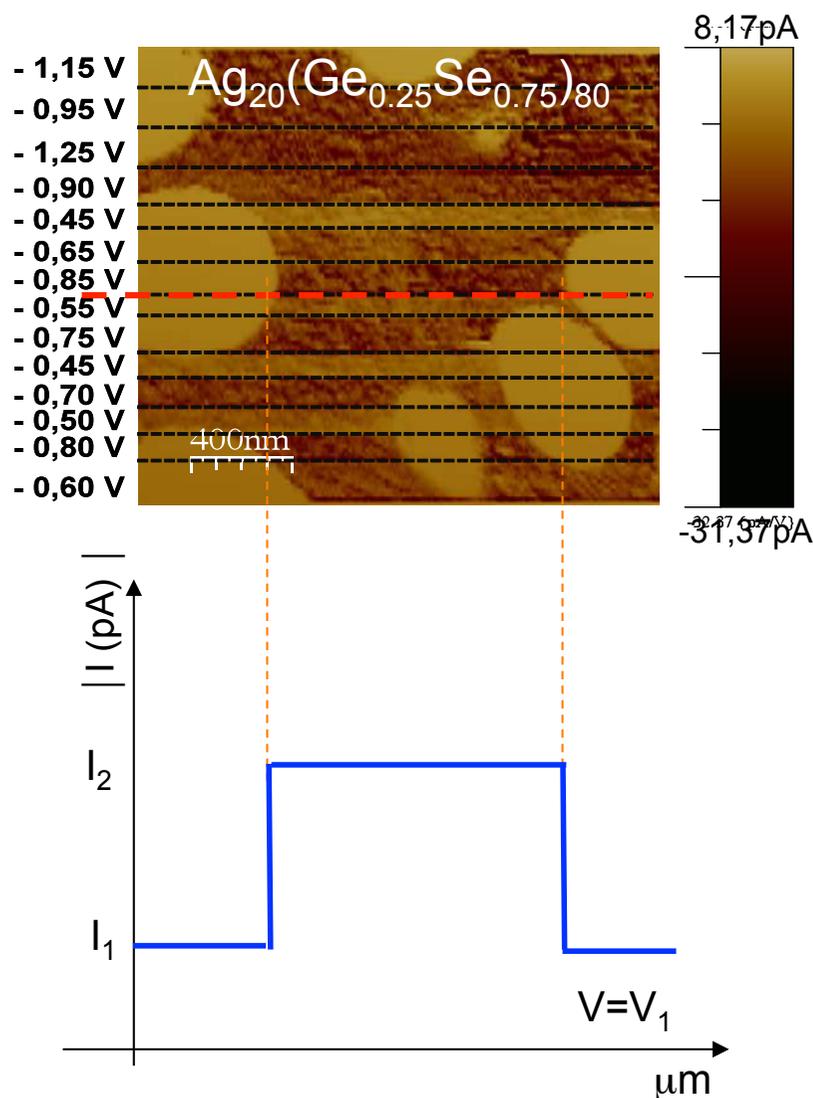
“état on”: polarisation accumulation d’argent créant un chemin conducteur.
-> **Ag est oxydé à l’anode et réduit à la cathode**

“état off”: polarisation inversée le chemin conducteur est brisé; l’état initial est restauré.

Les verres de chalcogénures matériaux prometteurs pour le
développement de mémoires ioniques

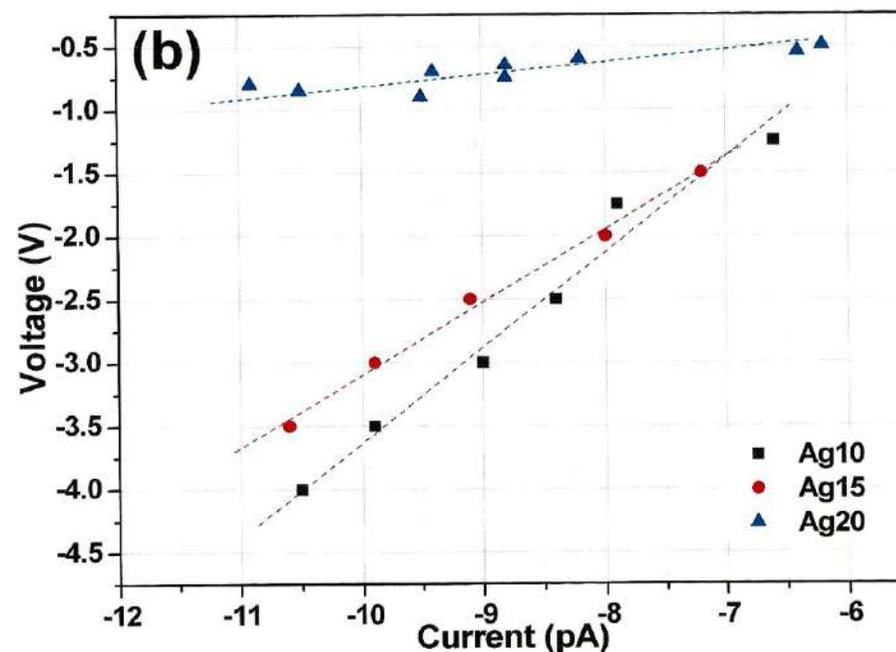


Les verres de chalcogénures matériaux prometteurs pour le développement de mémoires ioniques



Mesures C-AFM

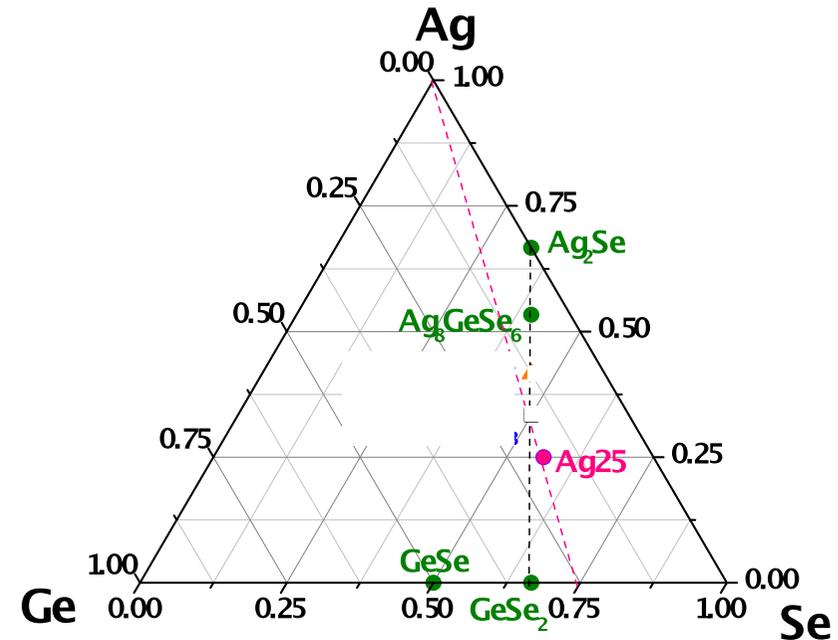
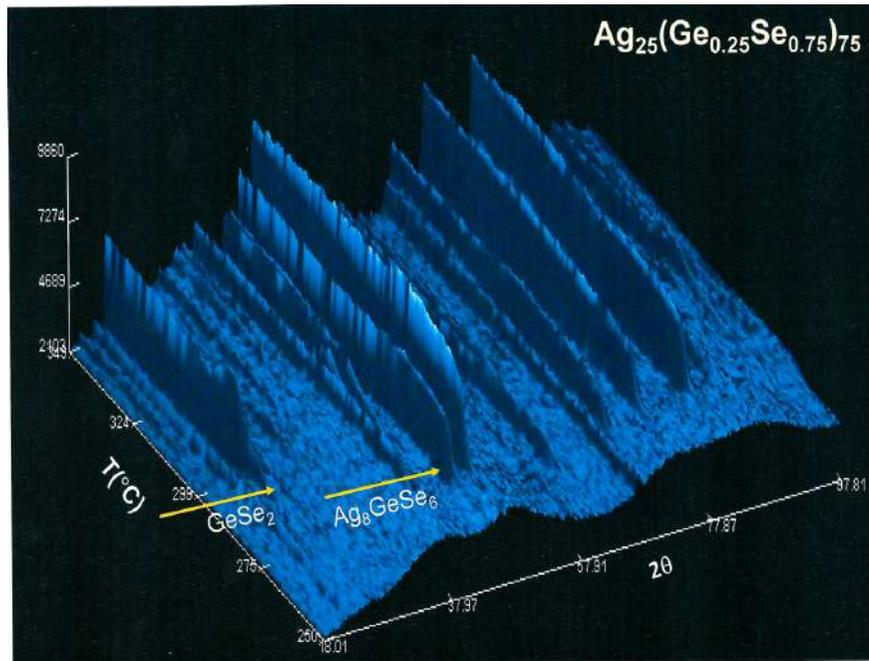
Conductivité de la phase conductrice



A.A. Piarristeguy, M. Ramonda, N. Frolet, M. Ribes, A. Pradel, Solid State Ionics 181 (2010) 1205-1208.

Les verres de chalcogénures matériaux prometteurs pour le développement de mémoires ioniques

Suivi de la recristallisation du verre $Ag_{25}(Ge_{0.25}Se_{0.75})_{75}$ par thermodiffraction des neutrons



Recristallisation attendue de Ag_8GeSe_6 et $GeSe_2$

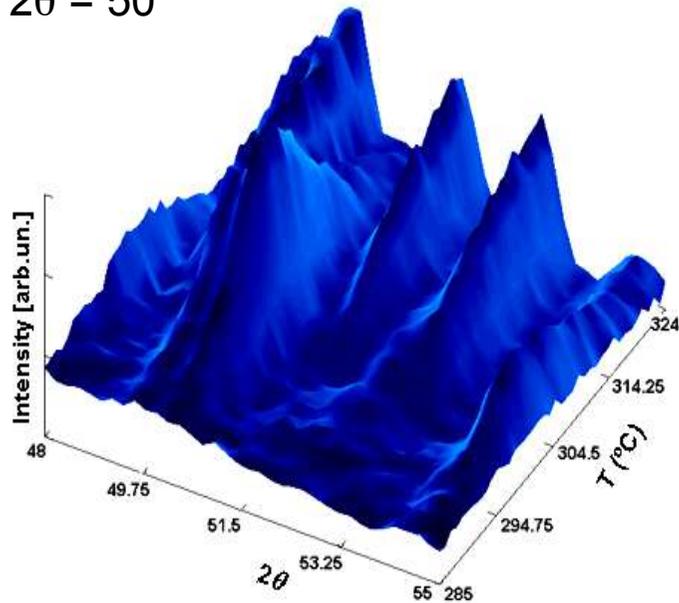
$v = 0,2$ K/min

1 spectre par 1K

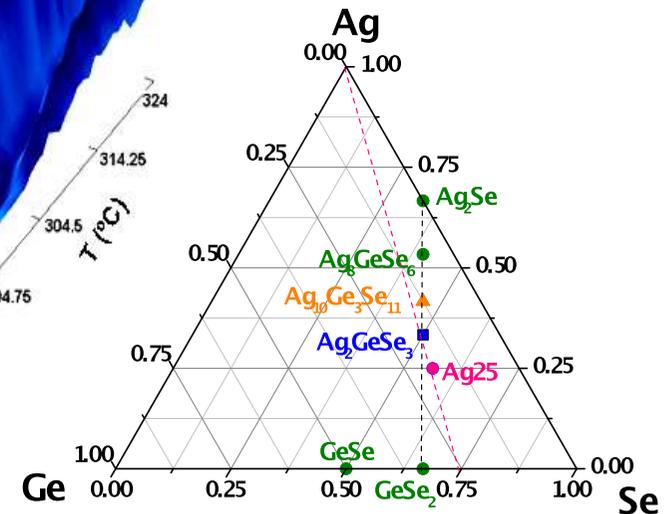
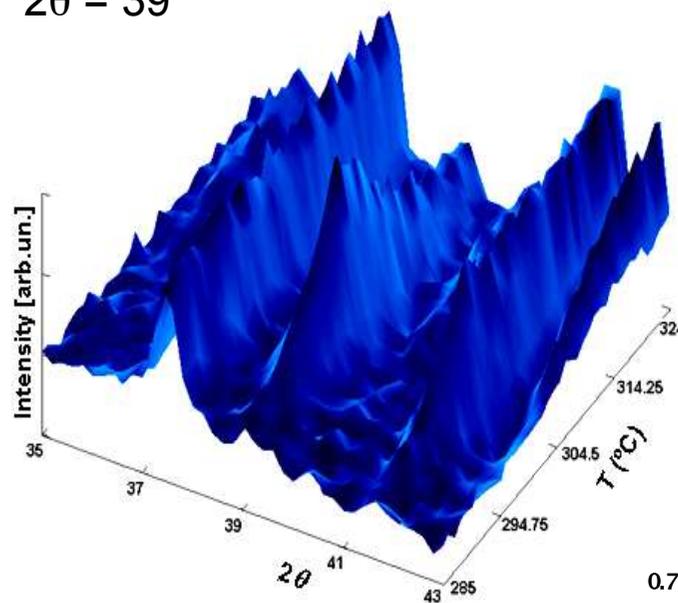
Les verres de chalcogénures matériaux prometteurs pour le développement de mémoires ioniques

Suivi de la recristallisation du verre $\text{Ag}_{25}(\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_{75}$ par thermodiffraction des neutrons

$2\theta = 50^\circ$

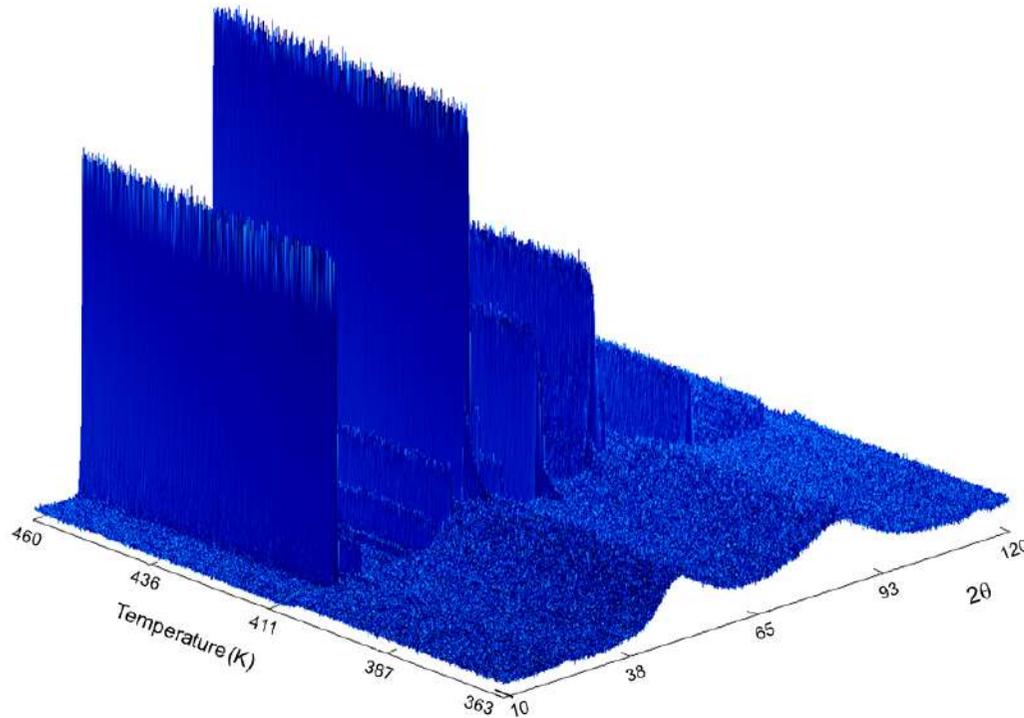


$2\theta = 39^\circ$

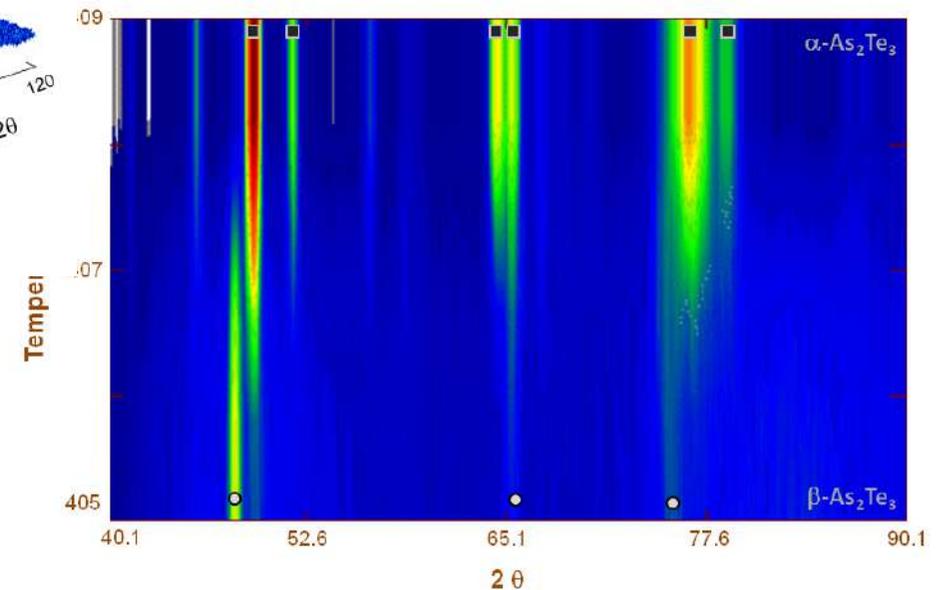


Apparition de deux phases métastables : $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3 \rightarrow \text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{Se}_{11} + \text{GeSe}_2$

Recristallisation du verre
 $\text{Cu}_{15}\text{As}_{30}\text{Te}_{55}$



$v = 0,1 \text{ K/min}$
1 spectre par 0,1K



Conclusions

- ➔ Recristallisation partielle des verres de chalcogénures permet d'améliorer les propriétés mécaniques
- ➔ Dans le domaine de l'optique, précipitation de cristallites au sein du verre, optimisation de la luminescence et des propriétés ONL
- ➔ Dans le domaine du stockage de l'information, Commutation rapide et réversible d'amorphe à cristallisé dans des tellures a conduit à la commercialisation des RW-CD et RW-DVD
- ➔ Dans le domaine de l'ionique du solide, précipitation de cristallites au sein du verre, Optimisation de la conductivité ionique et de la stabilité électrochimique / Li
- ➔ Séparation de phases dans les verres ne peut être négligée
rôle néfaste pour l'obtention de motifs sub-microniques par photo-lithographie.
rôle positif pour une commutation rapide dans des mémoires ioniques