



HAL
open science

Verres chalcogénures pour mémoires électriques : Caractérisation par spectroscopie Raman et microscopie en champ proche

Nathalie Frolet

► **To cite this version:**

Nathalie Frolet. Verres chalcogénures pour mémoires électriques : Caractérisation par spectroscopie Raman et microscopie en champ proche. Matière Condensée [cond-mat]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2009. Français. NNT : . tel-00628830

HAL Id: tel-00628830

<https://theses.hal.science/tel-00628830>

Submitted on 4 Oct 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Chimie et physico-chimie des matériaux

Ecole Doctorale : Sciences chimiques

Présentée et soutenue publiquement par

Nathalie FROLET

Le 30 novembre 2009

**Verres chalcogénures
pour mémoires électriques :
Caractérisation par spectroscopie Raman et
microscopie en champ proche**

JURY

M. Michel RIBES	Professeur, Université Montpellier II	, Président
Mme Annie PRADEL	Directeur de recherche, Université Montpellier II	, Directeur de Thèse
M. X Zhang	Directeur de recherche, Université Rennes 1	, Rapporteur
M. Philippe VINATIER	Maître de conférences, Université Bordeaux I	, Rapporteur
M. Eugène BYCHKOV	Professeur, Université du Littoral	, Examineur
Mlle Andrea PIARRISTEGUY	Maître de conférences, Université Montpellier II	, Examineur
Mme Rozenn LEPARC	Maître de conférences, Université Montpellier II	, Invité
M. Michel RAMONDA	Ingénieur de recherche, Université Montpellier II	, Invité

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Chimie et physico-chimie des matériaux

Ecole Doctorale : Sciences chimiques

Présentée et soutenue publiquement par

Nathalie FROLET

Le 30 novembre 2009

**Verres chalcogénures
pour mémoires électriques :
Caractérisation par spectroscopie Raman et
microscopie en champ proche**

JURY

M. Michel RIBES	Professeur, Université Montpellier II	, Président
Mme Annie PRADEL	Directeur de recherche, Université Montpellier II	, Directeur de Thèse
M. X Zhang	Directeur de recherche, Université Rennes 1	, Rapporteur
M. Philippe VINATIER	Maître de conférences, Université Bordeaux I	, Rapporteur
M. Eugène BYCHKOV	Professeur, Université du Littoral	, Examineur
Mlle Andrea PIARRISTEGUY	Maître de conférences, Université Montpellier II	, Examineur
Mme Rozenn LEPARC	Maître de conférences, Université Montpellier II	, Invité
M. Michel RAMONDA	Ingénieur de recherche, Université Montpellier II	, Invité

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein l'équipe Physicochimie des Matériaux Désordonnés et Poreux de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, CNRS UMR 5253-07, à l'Université Montpellier II. Je remercie Monsieur François Fajula pour m'avoir acceptée au sein de son unité de recherche.

Je remercie Monsieur Philippe Vinatier, Maître de conférences de l'Université de Bordeaux I, et Monsieur Xiang-hua Zhang, Directeur de recherche à l'Université Rennes I, tous deux rapporteurs, d'avoir accepté de juger mon travail et de participer à mon jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur Michel Ribes de l'Université Montpellier II d'avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Eugène Bychkov de l'Université du Littoral et Mademoiselle Andrea Piarristeguy, Maître de conférences de l'Université de Montpellier II qui ont accepté d'examiner mon mémoire de thèse.

Je tiens aussi à remercier Madame Rozenn LeParc, Maître de conférences à l'Université Montpellier II, et Monsieur Michel Ramonda, Ingénieur de recherche à l'Université Montpellier II, d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie tout particulièrement et avec une très grande gratitude ma directrice de thèse Madame Annie Pradel, Directrice de recherche, pour la confiance qu'elle m'a accordée au cours de cette thèse, son soutien, son encadrement et pour m'avoir appris le métier de chercheur. Je la remercie tout particulièrement pour sa patience et l'aide qu'elle m'a apportée lors de cette grande ligne droite qu'est la rédaction.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la collaboration de Rozenn LeParc et Michel Ramonda, qui m'ont offert leurs aides, leurs soutiens et leurs savoirs. Je remercie Rozenn pour m'avoir ouvert les portes du Raman et aidée à mieux comprendre et interpréter toutes ses données. Je remercie Michel pour sa patience et sa gentillesse. Je le remercie de m'avoir initiée à la microscopie en champ proche et surtout de m'avoir permis de l'appliquer à mes échantillons, chose pas toujours facile...

Je remercie aussi Andrea Piarristeguy d'avoir participé et de m'avoir aidée dans ce travail.

Je remercie toute l'équipe pour sa gentillesse et son aide. Et plus particulièrement Pascal Yot sans qui ces trois années auraient été bien plus difficiles. Je le remercie de m'avoir donné de son temps et son amitié.

Je remercie chaleureusement les différentes équipes techniques de l'institut et des services communs de l'université, plus particulièrement : David Bourgogne (Raman), Didier Cot (MEB), Bernard Fraisse (DRX à incidence rasante), Dominique Granier (mesures de DRX), Bruno Navarra, Claude Merlet (microsonde), Pierre Sans (informatique) et bien d'autres... Mais aussi l'équipe du secrétariat : Claudette Blavignac, Magali Rouzaud, Lucienne Excoffon et Véronique Siadoux.

Je remercie aussi de tout mon cœur les personnes qui n'ont pas forcément contribué au travail de thèse mais ont contribué à son aboutissement. La promotion 2009 des nouveaux docteurs : Audrey, Andrea, Vincent, ils m'ont appris à m'intégrer et à sourire... Les futurs docteurs qui ont permis une bonne ambiance et mis de la bonne humeur. Je remercie particulièrement Eléonore pour son soutien, son amitié, sa bonne humeur et les fous rires, je lui souhaite une bonne fin de thèse sans stress ;). Et surtout je remercie de tout mon cœur Stéphanie car elle m'a beaucoup appris et m'a offert plus que son savoir. Un grand merci pour son soutien, son aide et son amitié qui m'ont été précieux durant ces années.

Pour finir je tiens à remercier ma famille en particulier mes parents, Dominique, François, Sarah et Vincent, et mes amis pour avoir cru en moi, m'avoir soutenue, écoutée et également pour avoir essayé de comprendre ce que je faisais ce qui n'est pas toujours une tâche facile. Parmi mes amis je remercie de tout mon cœur Greg qui m'a supportée et surtout soutenue durant cette thèse et même durant toutes mes études, merci merci merci... Et le plus important à mes yeux, je remercie Mathilde qui a été d'un soutien inébranlable durant toutes ces années, je lui dédis en partie cette thèse car sans elle mon parcours n'aurait peut-être pas été le même. Les mots sont vraiment difficiles à trouver tellement je lui dois. Son amitié a été une des choses les plus importantes que cette aventure m'ait apportées. A nous le saut à l'élastique !!! Pour finir je remercie Manu qui a été là pour moi, qui m'a soutenue et même assistée pendant la partie la plus difficile de cette thèse. Je le remercie pour son soutien, son aide et son amour qui ont été très importants pour moi...

Et un petit clin d'œil à ma « patate » qui a subi aussi cette thèse

Un grand merci à tous

SOMMAIRE

Introduction Générale	9
-----------------------	---

Chapitre A : Les mémoires électriques

Introduction	17
I- Mémoires R-RAM	19
I-1- Structures des dispositifs	19
I-2- Processus de fonctionnement	19
I-3- Nature de la commutation	20
I-4- Géométrie des structures	21
I-5- Mécanisme de commutation.....	21
I-5-a- Effets thermochimiques	22
I-5-b- Effets électroniques/électrostatiques.....	23
I-5-c- Effets électrochimiques	23
II- Commutation par microscopie en champ proche	26
II-1- Chalcogénures.....	26
II-2- Oxydes	27
Références	28

Chapitre B : Caractérisation de verres massifs $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$

Introduction	35
I- Elaboration des verres massifs $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ où $0 \leq x \leq 25$ % at. Ag	38
I-1- Elaboration des verres	38
I-2- Nature des verres	39
I-3- Analyse thermique.....	40
II- Etude de la microstructure	42
II-1- Hétérogénéité des verres	42
II-1-a- Mise en évidence de la séparation de phase	42

II-1-b- Conductivité électrique.....	47
II-1-b-i- Paramètres expérimentaux.....	47
II-1-b-ii- Mesures de conductivité.....	47
II-2- Caractérisation des différentes phases	50
II-2-a- Composition de chaque phase.....	50
II-2-b- Etude de la permittivité électrique de chaque phase.....	53
II-2-c- Etude de la résistance de chaque phase.....	56
II-3- Discussion	59
III- Etudes par spectroscopie micro-Raman et infra-rouge.....	60
III-1- Principe de la spectroscopie vibrationnelle	60
III-1-a- Diffusion Raman	61
III-1-b- Spectroscopie infra-rouge	63
III-2- Bande passante optique des verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$	64
III-3- Spectroscopie micro-Raman et infra-rouge des verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($0 \leq x \leq 25$ % at. Ag) à l'ambiante.....	66
III-3-a- Paramètres expérimentaux.....	66
III-3-a-i- Spectroscopie Raman.....	66
III-3-a-ii- Spectroscopie infra-rouge	67
III-3-a-iii- Diffusion inélastique des neutrons	67
III-3-b- Verres $\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$	68
III-3-c- Influence de l'argent sur la structure des verres $\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$	71
III-4- Verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($x=5$ et 25 % at. Ag) in-situ en température	81
III-4-a- Paramètres expérimentaux.....	81
III-4-b- Influence de la température	81
III-5- Verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($x = 5$ et 25 % at. Ag) in-situ en pression	89
III-5-a- Paramètres expérimentaux.....	90
III-5-b- Influence de la pression.....	90
Conclusion.....	96
Références	98

Chapitre C : Caractérisation des films minces Ag-Ge-Se pour applications dans les mémoires électriques

Introduction	105
I- Etat de l'art	106
I-1- Les films Ag-Ge-Se.....	106
I-1-a- Elaboration des films Ag-Ge-Se	106
I-1-b- Caractérisation	107
I-1-b-i- Techniques de caractérisation.....	107
I-1-b-ii- Mécanisme de photo-dissolution.....	107
I-1-b-iii- Caractérisations structurales.....	109
I-2- Applications : Dispositifs « PMC ».....	110
I-2-a- Systèmes $\text{Ge}_y\text{Se}(\text{S})_{1-y}/\text{Ag}(\text{Cu})_x$	110
I-2-b- Autres types de systèmes	111
II- Elaboration des films minces	113
II-1- Etape 1 : Elaborations des multi-couches $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}/\text{Ag}$	113
II-2- Etape 2 : Attaque chimique.....	114
III- Caractérisation des films	115
III-1- Nature des films.....	115
III-2- Etude de la composition	116
III-3- Etude de la morphologie.....	118
III-4- Etude de la structure	121
III-4-a- Modes de vibrations des systèmes Ag-Ge-Se	122
III-4-b- Etude de l'effet de la puissance.....	123
III-4-c- Mesure à faible puissance.....	128
IV- Commutation électrique par microscopie à force atomique conductrice	132
IV-1- Protocole.....	133
IV-2- Films minces testés.....	134
IV-2-a- Multi-couche $\text{Ag}/\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ (avec excès d'argent).....	134
IV-2-b- Film mince $\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$ (sans excès d'argent).....	134
IV-3- Résultats	134
IV-3-a- Multi-couche $\text{Ag}/\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$, présence de commutation électrique.....	134
IV-3-b- Film mince $\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$, pas de commutation électrique	134
IV-3-c- Discussion	140

Conclusion.....	143
Références	145

Chapitre D : Caractérisation des films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ enrichi en antimoine pour applications dans les mémoires électriques

Introduction	153
I- Etat de l'art	154
I-1- Composé « stœchiométrique » $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	154
I-1-a- Structures cristallines	154
I-1-b- Structure de la phase amorphe	155
I-1-c- Contraste des propriétés entre les états amorphe et cristallin	157
I-1-d- Matériaux à changement de phase	158
I-2- Composés « non-stœchiométriques » $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($0 < x \leq 1$).....	159
II- Cibles de $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ pour pulvérisation cathodique.....	160
II-1- Etape 1 : Elaboration de poudre par la méthode de « fusion-trempe ».....	160
II-1-a- Elaboration.....	160
II-1-b- Caractérisations	161
II-1-b-i- Nature des poudres	161
II-1-b-ii- Analyses Thermiques.....	163
II-2- Etape 2 : Densification des poudres par frittage flash	164
II-2-a- Frittage flash	164
II-2-b- Caractérisations	166
II-2-b-i- Nature des cibles	166
II-2-b-ii- Etude de la morphologie	167
II-2-b-iii- Etude de la composition.....	168
III- Films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ par pulvérisation cathodique.....	170
III-1- Elaboration des films par pulvérisation cathodique RF.....	170
III-2- Caractérisations des films minces.....	170
III-2-a- Nature des films minces	172
III-2-b- Etude de la composition	173
III-2-c- Etude de la morphologie.....	174

IV- Commutation électrique par microscopie à force atomique conductrice	176
IV-1- Paramètres expérimentaux.....	176
IV-1-a- Microscopie à force atomique conductrice	176
IV-1-b- Microscopie à force électrostatique	176
IV-2- Choix de la composition des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ où $0 \leq x \leq 1$ pour la commutation électrique	177
IV-3- Etude du film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$	180
IV-3-a- Protocole de mesure	180
IV-3-b- Elaboration d'une marque en topologie	181
IV-3-c- Contraste de courant.....	183
IV-3-d- Commutation électrique.....	185
IV-3-e- Contraste de potentiel.....	187
IV-3-f- Discussion.....	189
 Conclusion.....	 193
Références	195

Conclusion Générale	199
---------------------	-----

ANNEXES

Annexes A : Chapitre B
Annexe A-1 : Spectre Infra-Rouge du Polyéthylène	207
Annexe A-2 : Spectre Raman de référence du Rubis	207
Annexes B : Techniques expérimentales
Annexe B-1 : Microsonde électronique	211
Annexe B-2 : Frittage flash ou Spark Plasma Sintering	217
Annexe B-3 : Microscopie à champ proche	220
Annexe B-4 : Pulvérisation cathodique	226

INTRODUCTION GENERALE

Les développements dans les applications multi-média ainsi que la nature d'internet conduisent à des besoins en stockage de données toujours plus importants et toujours plus performants. La possibilité de réinscription des supports est aussi une demande majeure. Actuellement une des solutions utilisées est le stockage optique basé sur le changement de phase des matériaux chalcogénures. Cette idée avait été suggérée pour la première fois par S. Ovshinsky dans le milieu des années 60⁽¹⁾. Elle est à l'origine de la réalisation des « digital versatile discs (DVD) » commercialisés pour la première fois par Matsushita dans le milieu des années 90.

Ces systèmes d'enregistrement sont basés sur un principe simple. L'initialisation du disque passe par une étape de cristallisation du film mince chalcogénure amorphe par irradiation à l'aide d'un laser continu. L'enregistrement est par la suite obtenu par une exposition du film cristallisé à des pulses laser intenses qui fondent localement le matériau. Si les conditions de refroidissement sont appropriées le « spot » fondu est trempé sous forme amorphe. Le « bit » ainsi enregistré est alors un spot amorphe dans un fond cristallisé. Les propriétés de ces deux phases, de même composition chimique, en particulier la réflectivité optique et la conductivité électrique, sont différentes. C'est cette différence de propriétés qui est à la base de l'enregistrement et de la lecture.

Le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est le matériau de choix pour les DVD-RAM. Dans ces dernières la commutation résulte de deux états possédant des conductivités très différentes (plusieurs ordres de grandeur). La commutation est réalisée par des pulses de courant. Les états « hautes » et « basses » conductivités sont respectivement l'état cristallisé et l'état amorphe. Il a été montré récemment par ailleurs que ce même matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ contenant un léger excès d'antimoine pouvait être utilisé pour le développement d'un autre type de mémoire électrique, mémoire dont le mécanisme de commutation ne seraient plus lié au changement de phase cristallisé-amorphe.

Les matériaux tellurures ne sont pas les seuls matériaux chalcogénures à être utilisés pour le développement de mémoires. Ainsi une nouvelle génération de mémoires utilisant des verres de chalcogénures (sulfures ou séléniures). Il est connu que les verres chalcogénures à base d'argent sont de très bons conducteurs ioniques, ils sont appelés quelquefois des superconducteurs ioniques, ils sont caractérisés par une mobilité élevée de l'ion Ag^+ . Il a été montré il y a quelques années qu'une nouvelle génération de mémoires utilisant les propriétés de conduction de ces verres pouvait être envisagée (AXON-USA). Ces mémoires appelées

« Programmable Metallization Cells (PMC) » sont caractérisées par une très grande vitesse de commutation (~ 10 ns) entre deux états dont la conductivité diffère de plusieurs ordres de grandeur et une très grande cyclabilité. Compatibles avec les techniques actuelles de la microélectronique elles pourraient entrer en compétition avec les systèmes existants. Les mécanismes à la base de ces PMC sont loin d'être compris. Plusieurs modèles ont été proposés. Pour être validés ou infirmés ils nécessitent des vérifications. Très récemment Tanabe a proposé les mémoires « atomiques à conduction quantifiée » basées sur le déplacement de l'argent dans Ag_2S et qui fonctionneraient sur un principe proche des « PMC ». S'il est clair que la diffusion de l'argent au sein d'une matrice chalcogénure est à l'origine de la commutation entre état résistif et conducteur, les mécanismes précis qui provoquent cette commutation ne sont pas clairement identifiés.

Cette introduction montre que si dans le domaine du stockage des données, optique ou électrique, les applications des matériaux chalcogénures, cristallisés ou vitreux, font l'objet de développements technologiques et commerciaux considérables, il n'en demeure pas moins que les phénomènes fondamentaux dont ces matériaux sont le siège sont toujours mal compris. Ce fossé entre applications et compréhension de base pourrait, s'il n'est comblé, être un frein aux développements futurs.

Mon travail s'inscrit dans l'étude de matériaux chalcogénures susceptibles d'être utilisés dans le développement de mémoires électriques. Notre but était d'apporter un éclairage sur ces matériaux et sur les mécanismes susceptibles d'expliquer les commutations électriques en leur sein. Nous ne nous sommes pas intéressés aux phénomènes de changement de phase cristallisé/amorphe mais nous nous sommes plutôt concentrés sur les phénomènes présents dans les deux types de mémoires suivantes : les dispositifs « PMC » à base de chalcogénure Ag-Ge-Se et les dispositifs à base de tellure $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ contenant un excès d'antimoine.

Dans le premier cas, nous avons d'abord réalisé une étude fondamentale du matériau actif $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{100-x}$ sous forme de verre massif et de film mince. La microscopie en champ proche et la spectroscopie Raman ont été les analyses de choix au cours de cette étude. Puis nous avons procédé à une étude de la commutation électrique au sein des films minces par une méthode originale : la microscopie à force atomique conductrice.

Cette même technique nous a permis d'étudier les phénomènes de commutation électrique dans le matériau $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ contenant un excès d'antimoine.

Mon manuscrit comporte quatre chapitres. Dans le premier, nous présenterons d'abord le concept des mémoires R-RAM. La deuxième partie, est une étude bibliographique rappelant les diverses utilisations de la microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) pour l'étude de la commutation électrique dans les chalcogénures et les oxydes.

Le second chapitre porte sur l'étude des verres massifs $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ où $0 \leq x \leq 25$ % at. Ag. Nous présenterons le travail qui nous a permis de confirmer la présence d'une séparation de phase dans les verres et d'un seuil de percolation expliquant le saut de conductivité de huit ordres de grandeur lorsque nous augmentons la teneur en argent dans le verre. Ensuite, nous présenterons l'étude que nous avons menée pour mieux connaître la composition et les caractéristiques électriques de chacune des phases présentes dans les verres hétérogènes. Pour finir, nous présenterons notre étude de la structure locale des verres en condition ambiante et de son évolution en température et sous pression par spectroscopie Raman et infra-rouge.

Le troisième chapitre présente l'étude des films minces $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{100-x}$. Dans un premier temps nous présenterons la caractérisation des films obtenus en terme de composition, de morphologie et de structure. Nous aborderons ensuite l'étude du phénomène de commutation électrique au sein des films minces par microscopie à force atomique conductrice.

Les résultats préliminaires obtenus sur les composés $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($0 \leq x \leq 1$) seront présentés dans le quatrième chapitre. Après avoir présenté la préparation des films par pulvérisation cathodique, nous décrirons les essais de commutation électrique par microscopie à force atomique conductrice et présenterons les conclusions que nous en tirons.

Chapitre A

Les mémoires électriques

Introduction	17
I- Mémoires R-RAM	19
I-1- Structures des dispositifs	19
I-2- Processus de fonctionnement	19
I-3- Nature de la commutation	20
I-4- Géométrie des structures	21
I-5- Mécanisme de commutation.....	21
I-5-a- Effets thermochimiques	22
I-5-b- Effets électroniques/électrostatiques.....	23
I-5-c- Effets électrochimiques	23
II- Commutation par microscopie à champ proche.....	26
II-1- Chalcogénures.....	26
II-2- Oxydes	27
Références	28

Introduction

Depuis quelques années, nous assistons à l'explosion du marché des mémoires, qui sont utilisés dans toutes sortes d'applications qui deviennent des objets de la vie courante pour une part toujours plus importante de la population. Le développement et l'optimisation des mémoires sont essentiels aux progrès dans le domaine de l'informatique ou dans l'électronique. Parmi les mémoires, nous distinguons les mémoires volatiles et les mémoires non volatiles. Une mémoire volatile perd les informations lorsque la connexion électrique de l'appareil qui la contient est interrompue, alors que les mémoires non volatiles conservent les informations lorsque l'appareil est arrêté. Elles sont donc utilisées pour stocker les informations stables, comme les paramètres de configuration ou les micro-programmes de départ. Par contre, il est difficile avec les mémoires non-volatiles d'effacer l'information et de la reprogrammer, lorsque cela s'avère nécessaire.

De nos jours, les technologies des mémoires les plus répandues sont les mémoires à accès aléatoire dynamique « DRAM » et les mémoires « flash ». Ces deux technologies présentent une grande endurance et les opérations d'écriture et de lecture sont rapides. Les DRAM sont des mémoires volatiles et leur miniaturisation est limitée. Les mémoires « flash » quant à elles sont des mémoires non-volatiles et leur miniaturisation est possible. Pour cela, des recherches sur des nouveaux dispositifs alliant les qualités de non-volatilité et de miniaturisation sont en plein essor. Les trois principales innovations dans le domaine des mémoires électriques, non-volatiles et rapides ⁽¹⁾ qui permettraient de remplacer les DRAM sont :

- les M-RAM : Magnetic-Random Access Memory, basées sur le principe d'inversion de polarité d'un matériau actif magnétique. Sous l'application d'un champ magnétique le matériau passe d'un état ferromagnétique à un état antiferromagnétique ce qui s'accompagne d'un changement de résistance du matériau ;

- les PC-RAM : Phase Change-Random Access Memory, basées sur le principe de transition de phase. Le changement de phase entre un état amorphe et un état cristallin est accompagné d'un changement de la résistance du composé. En d'autres termes, ce changement de phase entraîne le passage du matériau d'un état résistif à un état moins résistif ;

- les R-RAM : Resistive-RAM, basées sur le principe d'un changement de résistivité du matériau. Sous l'effet d'une stimulation électrique le matériau passe d'un état résistif à un état moins résistif.

Dans les M-RAM, la taille du dispositif où se produit la commutation n'est pas à l'échelle de la miniaturisation visée (de l'ordre du nanomètre) et les courants de programmation sont de l'ordre du milli-ampère (valeur élevée). De plus, ces mémoires présentent peu de progrès. Les PC-RAM et R-RAM présentent un meilleur potentiel de miniaturisation. Le développement des systèmes PC-RAM est plus avancé dû à une intensive recherche depuis 40 ans ⁽²⁾. Le principal point négatif de ce procédé réside dans la consommation d'énergie élevée due aux courants nécessaires à la transition de phase. Les systèmes R-RAM sont une bonne alternative aux systèmes PC-RAM puisqu'ils consomment en général moins d'énergie. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés plus précisément aux R-RAM. De plus, dans la famille des mémoires R-RAM, il faut aussi prendre en compte les dispositifs appelé « Programmable Metallization Cell (PMC) » sur lesquels nous nous attarderons plus en détails dans le Chapitre C.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser plus en détails aux mémoires R-RAM en considérant : le type de structure, les processus de fonctionnement, la nature de la commutation et les mécanismes de celle-ci. Puis nous nous intéressons à l'utilisation de la microscopie à force conductrice pour l'étude des mémoires électriques.

I- Mémoires R-RAM

Les études sur les R-RAM ont commencé dans les années 1960 sur des oxydes isolants [KIC 62]⁽³⁾. Plusieurs variétés de matériaux présentent une commutation électrique avec présence d'une hystérésis. Un intérêt de plus en plus important pour ces systèmes est observé à partir des années 1980 ⁽⁴⁾. C'est à partir des années 1990, qu'une nouvelle vague de recherche sur les systèmes R-RAM concerne l'utilisation de verres chalcogénures ^(5,6).

I-1- Structures des dispositifs

Les systèmes R-RAM sont généralement des dispositifs ayant une structure simple du type métal/isolant/métal, appelée « MIM » ou « MIM' ». Le matériau central noté « I » est un isolant ou un matériau résistif. Il est placé entre deux conducteurs électroniques identiques ou différents notés « M ou M' ». Les matériaux isolants ou résistifs (I) peuvent être des oxydes ⁽³⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾ ou des chalcogénures ⁽⁵⁾ qui peuvent présenter une conduction ionique ou électronique (faible par rapport à celle du métal). Les matériaux conducteurs "M" sont généralement des métaux (argent ou cuivre par exemple) mais peuvent aussi être des non-métaux conducteurs d'électrons.

I-2- Processus de fonctionnement

Le fonctionnement des cellules « MIM » est basé sur la commutation entre deux états de résistance différents. Cette commutation se produit généralement après un cycle d'activation initiale appelé « électro-formation » ^(1,9).

Par l'application d'une tension dite d'écriture (notée V_{EC}) la cellule passe d'un état hautement résistif (état OFF) à un état moins résistif (état ON).

L'application d'une tension différente dite d'effacement (notée V_{EF}) permet le passage de l'état ON à l'état OFF.

Les différents états des cellules R-RAM sont détectés par l'application d'une tension dite de lecture (notée V_L).

I-3- Nature de la commutation

Selon la polarité électrique requise pour effectuer la commutation nous distinguons deux types de commutation (Figure A-1) :

- La commutation unipolaire (ou symétrique) :

La procédure de commutation ne dépend pas de la polarité de la tension ni du courant. Le système initialement dans un état de haute résistance (OFF) commute avec l'application d'une tension seuil en un état moins résistif (ON) (Figure A-1-a). Pour repasser à l'état OFF, il faut appliquer une tension plus grande que la tension d'écriture et de même polarité. La valeur absolue de la tension d'écriture est plus grande que la tension d'effacement ($|V_{EC}| < |V_{EF}|$). Au contraire, le courant d'écriture est typiquement plus faible que le courant d'effacement.

- La commutation bipolaire (ou asymétrique) :

La procédure de commutation dépend de la polarité de la tension. Le passage à l'état ON s'effectue par l'application d'une tension seuil et le passage à l'état OFF se produit avec l'inversion de la polarité de la tension, $V_{EC} \approx -V_{EF}$ (Figure A-1-b). Les courants d'écriture et d'effacement sont de l'ordre du micro- et milliampère. La structure du système doit avoir une certaine asymétrie : par exemple nature différente des matériaux constituant les électrodes.

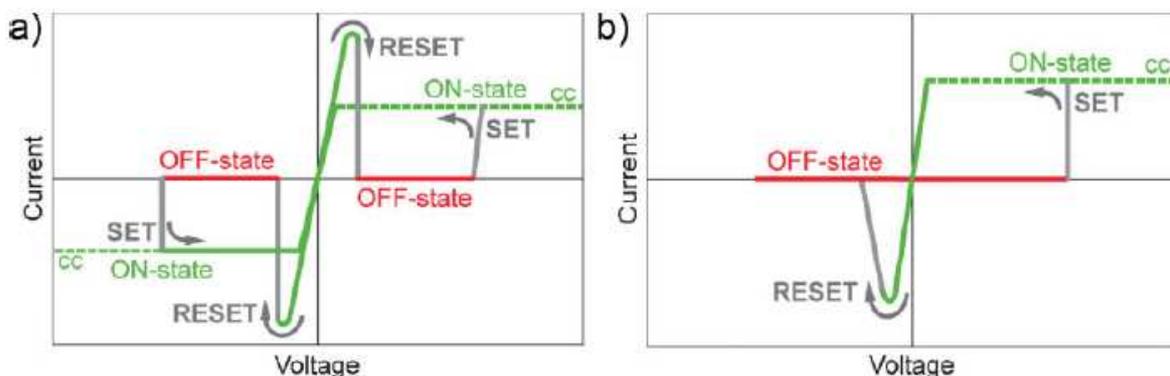


Figure A-1 : Différents types de commutation électrique. Les lignes en pointillé indiquent la tension réelle du système pouvant être différente de la tension de contrôle.

a) Commutation unipolaire : la tension d'écriture (SET) est toujours plus grande que la tension d'effacement (RESET).

b) Commutation bipolaire : l'opération d'écriture (SET) se fait avec une polarité de tension ou de courant. L'opération d'effacement (RESET) se produit par l'inversion de la polarité⁽⁹⁾.

La ligne en pointillée représente le courant limite imposé.

Dans les deux cas, unipolaire et bipolaire, la lecture des états ON et OFF est effectuée à des faibles tensions qui n'affectent pas l'état du matériau ($|V_L| \ll |V_{EC}|, |V_{EF}|$).

I-4- Géométrie des structures

Il est possible de considérer deux formes de géométrie dans les structures « MIM » : verticale ou planaire. Dans les deux configurations, la commutation à l'état ON est décrite comme confinée dans des chemins conducteurs appelés filaments, ce qui lui confère une résistance indépendante de la taille du matériau (Figure A-2). Dans la structure verticale, les chemins conducteurs sont créés dans le matériau isolant (Figure A-2-a), alors que dans la structure planaire ils se forment le long de la surface (Figure A-2-b). Dans les deux cas, ces chemins conducteurs sont perpendiculaires aux électrodes.

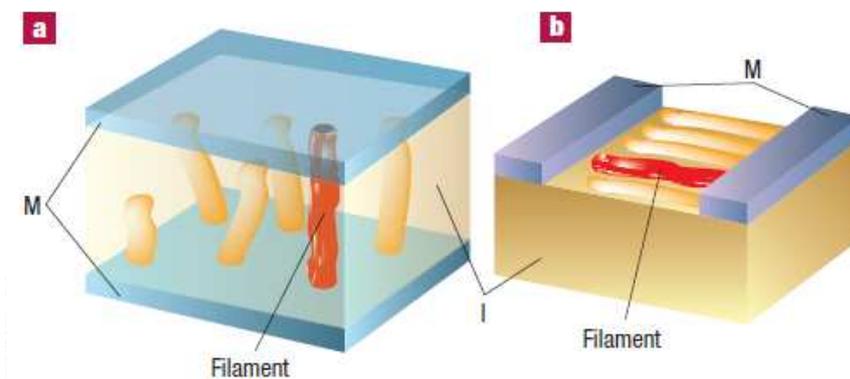


Figure A-2 : Filaments de conduction dans les structures MIM à l'état ON a) Configuration verticale et b) Configuration planaire ⁽¹⁾.

I-5- Mécanisme de commutation

Les mécanismes proposés pour expliquer la commutation électrique dans les systèmes « MIM » sont souvent une combinaison d'effets physique et/ou chimique ^(1,9). Toutefois, ces mécanismes ne sont pas encore élucidés de façon précise. Très fréquemment, les différents travaux effectués sur ces systèmes ne donnent pas de détails sur :

- la préparation des échantillons
- la polarité de la tension appliquée durant l'électro-formation et durant le premier balayage
- la tension appliquée (continue ou pulsée, temps d'applications ...)
- la dépendance du courant en fonction de la taille du chemin conducteur

- la dépendance de la réponse du matériau en fonction de la température
- les changements des caractéristiques du dispositif avec les cycles.

Par conséquent, dans beaucoup de cas, il est difficile de comparer les résultats et de comprendre les phénomènes en cause.

Malgré cela, il est possible de distinguer les effets dominants présents dans les mémoires R-RAM : les effets thermochimiques, les effets électroniques/électrostatiques et les effets électrochimiques.

I-5-a- Effets thermochimiques

Une commutation électrique basée sur des effets thermiques (thermochimiques) montre des caractéristiques de commutation unipolaire et est fréquemment observée dans des oxydes. Le matériau le plus étudié avec ce type de comportement est NiO^(10,11).

De façon générale, le système est initié avec une tension qui induit la formation de chemin conducteur par effet Joule. Le contrôle du courant appliqué permet de contrôler les chemins conducteurs. La résistance de l'état ON est lié à la formation des chemins conducteurs assimilés à des filaments. Ces filaments peuvent être uniques, de la taille de l'électrode, ou multiples, distribués de façon aléatoire. Ces derniers peuvent être composés du métal composant l'électrode qui diffuse dans l'isolant, du carbone venant de résidus organiques⁽⁸⁾ ou de la décomposition du matériau isolant dans le cas où « I » est un oxyde⁽¹²⁾. Durant l'opération d'effacement, le chemin conducteur est dissous thermiquement dû à une forte densité de puissance ($\sim 10^{12}$ W.cm⁻³) générée localement.

Dans les structures contenant NiO⁽¹³⁾ et TiO₂^(14,15), il a été montré que des effets thermochimiques étaient à l'origine de la formation des chemins conducteurs lors du passage à l'état ON.

Les cellules composées de films minces Pt/NiO/Pt sont très bien adaptées aux technologies « CMOS (complementary metal oxyde semi-conductor) » et présentent des caractéristiques de mémoire non-volatiles⁽¹⁶⁾. Le paramètre critique de l'effet de commutation unipolaire est le courant limitant.

I-5-b- Effets électroniques/électrostatiques

L'injection et/ou les effets de déplacement de charges, créés par l'application d'une tension, peuvent être considérés comme une autre origine de la commutation électrique.

Le modèle « trou-charge » est aussi un modèle possible ⁽⁴⁾. Les charges sont injectées par les forts champs électriques et sont piégées dans des sites comme des défauts ou des nanoparticules métalliques présentes dans l'isolant. Cela modifie le caractère électrostatique (électrique) de la structure MIM et donc sa résistance. Un exemple typique est l'incorporation de nanoclusters d'or dans des films isolants inorganiques ⁽¹⁷⁾. Dans une version modifiée de ce modèle, les défauts des états d'interface affectent la barrière de Scottky adjacente entraînant ainsi un changement du comportement électrique. Ce phénomène est retrouvé aux interfaces métal/perovskite ⁽¹⁸⁾. Il est semblable aux mécanismes trouvés dans les hétérojonctions ZnSe-Ge.

Le modèle de transition isolant-métal (IMT) est un autre modèle possible. L'injection de charge électronique type dopage induit une transition isolant-métal dans des oxydes de type pérovskite comme (Pr, Ca)MnO₃ ⁽¹⁹⁾ et SrTiO₃:Cr ⁽²⁰⁾.

En contraste avec les modèles de commutation purement électronique, il existe des modèles qui tiennent compte aussi du phénomène de transport d'anions dans la commutation électrique. Dans plusieurs oxydes à métal de transition, les défauts sont des lacunes d'oxygène entraînées par la mobilité des ions d'oxygène. Un enrichissement ou une diminution des lacunes affecte l'état de valence des cations des métaux de transition et conduit à un changement de la conductivité électronique. Ce type de modification est observé dans le composé SrTiO₃, qui est étudié pour ces propriétés de commutation par effets électroniques.

I-5-c- Effets électrochimiques

Dans le cas particulier des systèmes MIM, le transport ionique et les réactions électrochimiques proviennent essentiellement des mécanismes de commutation électrique bipolaire. C'est un domaine où la nano-électronique est intimement liée à la nano-ionique ⁽²¹⁾. Dans ce cas, nous pouvons distinguer deux types de commutation par migration d'ions : la migration de cations et la migration d'anions.

La migration d'anions est typiquement associée à la mobilité des ions oxygènes. Les ions d'oxygène migrent à partir de l'anode entraînant un changement de la stœchiométrie et de la valence du réseau cationique ⁽⁶⁾. La migration d'anions (oxygènes) est plus communément associée à la modification par effet électronique décrite ci-dessus.

La migration de cations est aussi nommée métallisation électrochimique : Dans ce cas le dépôt et la dissolution électrochimique d'un métal sont utilisés pour réaliser la commutation de la résistance. Ce phénomène est celui que nous retrouvons dans les dispositifs « PMC » étudiés dans le chapitre C.

Le dispositif est formé d'une électrode métallique électrochimiquement active « M » (par exemple : Ag, Cu ou Ni), d'une électrode inerte « M' » (par exemple : Pt, Ir, W ou Au) et d'un film mince conducteur d'ion « I ».

Sous l'application d'une stimulation électrique (champ électrique), l'électrode métallique active est oxydée électrochimiquement, pour former des cations. Les cations mobiles migrent dans le film conducteur d'ions vers l'électrode inerte en formant des dendrites, lesquelles forment des filaments hautement conducteurs responsables de l'état ON dans les cellules. L'inversion de la polarité de la tension appliquée entraîne la dissolution électrochimique des chemins conducteurs, le système passe ainsi à l'état OFF.

Le procédé d'électrocristallisation est induit par l'effet d'un champ électrique qui entraîne la formation de filament métallique croissant dans la direction de l'électrode active (Figure A-3-A). Après la formation des filaments métalliques donnant lieu à un contact métallique galvanique avec l'électrode opposée (Figure A-3-B), le dispositif passe à l'état ON. Le palier (Figure A-3-B) correspond au courant limite imposé au système afin d'éviter le court-circuit du dispositif. Le dispositif reste dans cet état jusqu'à l'application d'une tension de polarité opposée, qui entraîne la dissolution du filament métallique (Figure A-3-D).

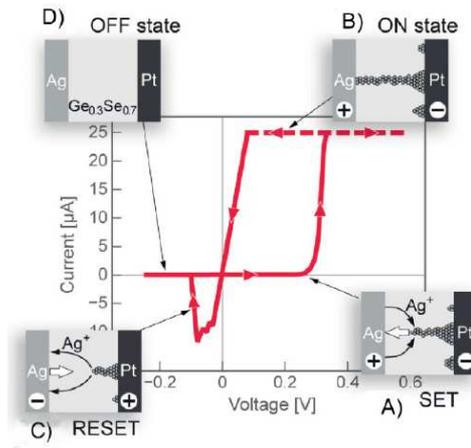


Figure A-3 : Caractéristique courant-tension d'un dispositif Ag/Ag-Ge-Se/Pt.

Les images A) à D) représentent les différentes étapes de la procédure de commutation ⁽⁹⁾.

Les études sur ce type de commutation sont effectuées le plus fréquemment sur des systèmes où :

- l'électrolyte solide est soit des séléniures ou des sulfures amorphes présentant une séparation de phase soit un oxyde ⁽¹⁾ ;
- l'électrode active électrochimiquement est soit l'argent soit le cuivre.

La commutation de la résistance due à la formation et la dissolution de dendrites d'argent dans le système Ag/Ag-As₂S₃/Au a été reporté en premier par Hirose *et al* ⁽²²⁾. Ensuite, cette étude a été poursuivie par d'autres groupes, Kozicki *et al* ⁽⁵⁾ et Aono *et al* ⁽²³⁾, sur les films chalcogénures amorphes : Ge-Se, Ge-S et (Zn,Cd)S et sur les films SiO₂.

Comparé à d'autres procédés de mémoires, les R-RAM sont encore mal connues. Cette lacune peut s'expliquer par le manque d'études détaillées sur leur performance, leur fiabilité et plus particulièrement les mécanismes microscopiques décrivant leur fonctionnement. Nous pouvons cependant extraire certaines caractéristiques principales. Les temps de commutation sont inférieurs à 10 ns pour les cellules à bases d'oxydes. Dans le cas des procédés induits par migrations d'ions, la fatigue de l'hystérésis de commutation des prototypes R-RAM n'a pas lieu dans les 10⁶ cycles d'écriture et 10¹² cycles de lecture. Le temps de rétention de la mémoire est estimé à environ 10 ans par extrapolation. Dans un avenir plus ou moins proche, une fois que les mécanismes de commutation seront compris, il sera nécessaire d'effectuer des examens approfondis de tous les mécanismes de défaillance et d'optimiser ainsi ces systèmes.

II- Commutation par microscopie en champ proche

Dans les années 1990, les microscopes en champ proche sont utilisés pour effectuer des modifications de surfaces à l'échelle atomique ⁽²⁴⁾. La modification à l'échelle atomique est très intéressante pour obtenir des dispositifs de stockage de données. Chacune des modifications à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres peut augmenter la densité de stockage.

Dans cette partie l'utilisation de la microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) pour effectuer des commutations électriques sur des composés chalcogénures et oxydes est décrite. Le principe de cette méthode est décrit de façon détaillée dans l'annexe B-3.

II-1- Chalcogénures

Kado et Tahda en 1997 ⁽²⁵⁾ ont montré un enregistrement réversible sur les films amorphes GeSb_2Te_4 en utilisant la microscopie à force atomique équipée d'une pointe conductrice (C-AFM). Après l'application d'une tension pulse d'environ 4 V, ils ont observé un changement de comportement topologique (formation d'amas) et électrique (zone plus conductrice) de la zone balayée. Deux mécanismes physiques sont proposés :

(i) procédé thermiquement induit : il se produit un changement de phase (amorphe \rightarrow cristallin) par effet Joule ⁽²⁾

(ii) procédé induit par un champ électrique.

Gotoh *et al.* ⁽²⁶⁾ ont repris cette étude en utilisant un microscope à effet tunnel (STM). Ils ont appliqué plusieurs tensions pulsées entre 3 et 6 V. Les tensions faibles produisent des marques de résistance moyenne ($R \sim 10 \text{ M}\Omega$) et les pulses plus forts cristallisent le film donnant une marque de faible résistance ($R \sim 1 \text{ k}\Omega$).

A partir des années 2000, les études par C-AFM et STM se sont étendues à des systèmes à changement de phase similaires, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. D'une manière générale, l'application d'une tension pulsée forme des marques cristallines dans des films amorphes ⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾. Une étude par STM et C-AFM pour des films amorphes de 20 nm d'épaisseur a montré différentes caractéristiques selon la tension appliquée:

- Tensions faibles (1-3 V) : présence d'un retrait en topologie (trou) avec la formation de dépôt sur les bords des zones balayées

- Tension moyenne (4 V) : présence de trous plus profonds avec moins de dépôts sur le côté

- Tensions élevées (5-10 V) : présence de trous sans formation de dépôts.

De plus, il est montré que la profondeur des trous augmente avec la tension appliquée ⁽²⁹⁾. Au cours d'une autre étude des marques cristallines ont été créées par l'application d'une tension négative (-6 V). L'application d'une tension de -1,7 V a permis une lecture et il a été démontré que la marque était plus conductrice ⁽³⁰⁾. Des études plus récentes, sur les films $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ amorphes par AFM et STM ont confirmé le changement de phase induit par effet Joule par l'application d'une tension. De plus, il a été montré que les procédés de cristallisation et d'amorphisation sont différents selon l'épaisseur des films, et que la tension seuil de cristallisation augmentait avec l'épaisseur ⁽³¹⁾.

Très récemment (2007), des études ont été réalisées sur les films $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ présentant un excès d'antimoine par C-AFM. Ces films présentaient une commutation électrique type R-RAM ⁽³²⁾ (cf Chapitre D). Cette méthode a aussi été utilisée sur des films chalcogénures amorphes Ag-Ge-Se ⁽³³⁾ (cf Chapitre C).

II-2- Oxydes

Les techniques C-AFM et STM ont aussi été utilisées sur des films minces d'oxydes TiO_2 ⁽¹⁴⁾, SrTiO_3 ^(34,35) et Nb-SrTiO_3 ⁽³⁶⁾ qui sont connus pour présenter des phénomènes de commutation électrique. La présence d'une commutation électrique due à la formation de chemins conducteurs (état ON) lors de l'application d'une tension positive et à leur disparition (état OFF) par l'application d'une tension négative, a été démontrée.

Dans le cas des films TiO_2 ⁽¹⁴⁾, l'application de la tension conduit à l'oxydation des oxygènes en ions O^{2-} mobiles ce qui est à l'origine de la formation de défauts et donc de chemins conducteurs. Les films SrTiO_3 ^(34,35) et Nb-SrTiO_3 ⁽³⁶⁾ présentent également une commutation électrique par formation de chemins conducteurs due à la formation de défauts (dislocations) dans les cristaux lors de l'application d'une tension. L'état ON correspond par une conduction métallique alors que l'état OFF correspond à une conduction de type semi-conducteur.

Références :

- ⁽¹⁾R. Waser and M. Aono
Nanoionics-based resistive switching memories
Nature Materials, 2007, 6 (11), 833-840
- ⁽²⁾Ovshinsk.Sr
Reversible electrical switching phenomena in disordered structures
Physical Review Letters, 1968, 21 (20), 1450
- ⁽³⁾T. W. Hickmott
Low-frequency negative resistance in thin anodic Oxide films
Journal Of Applied Physics, 1962, 33 (9), 2669
- ⁽⁴⁾J. G. Simmons and Verderbe.Rr
New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films
Proceedings Of The Royal Society Of London Series A-Mathematical And Physical Sciences, 1967, 301 (1464), 77
- ⁽⁵⁾M. N. Kozicki, M. Yun, L. Hilt *et al.*
Applications of programmable resistance changes in metal-doped chalcogenides
Pennington NJ USA: Electrochem. Soc., 1999, 298-299
- ⁽⁶⁾A. Beck, J. G. Bednorz, C. Gerber *et al.*
Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications
Applied Physics Letters, 2000, 77 (1), 139-141
- ⁽⁷⁾Dearnale.G, A. M. Stoneham and D. V. Morgan
Electrical phenomena in amorphous Oxide films
Reports On Progress In Physics, 1970, 33 (11), 1129
- ⁽⁸⁾H. Pagnia and N. Sotnik
Bistable switching in electroformed Metal-Insulator-Metal devices
Physica Status Solidi A-Applied Research, 1988, 108 (1), 11-65
- ⁽⁹⁾R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov *et al.*
Redox-based resistive switching memories-Nanoionic mechanisms, prospects, and challenges
Advanced Materials, 2009, 21 (25-26), 2632
- ⁽¹⁰⁾J. C. Bruyere and Chakrave.Bk
Switching and negative resistance in thin films of Nickel Oxide
Applied Physics Letters, 1970, 16 (1), 40
- ⁽¹¹⁾J. B. Yun, S. Kim, S. Seo *et al.*
Random and localized resistive switching observation in Pt/NiO/Pt
Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2007, 1 280

- ⁽¹²⁾F. A. Chudnovskii, L. L. Odynets, A. L. Pergament *et al.*
Electroforming and switching in oxides of transition metals: The role of metal-insulator transition in the switching mechanism
Journal Of Solid State Chemistry, 1996, 122 (1), 95-99
- ⁽¹³⁾D. C. Kim, S. Seo, S. E. Ahn *et al.*
Electrical observations of filamentary conduction for the resistive memory switching in NiO films
Applied Physics Letters, 2006, 88 (20),
- ⁽¹⁴⁾B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim *et al.*
Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition
Journal Of Applied Physics, 2005, 98 (3),
- ⁽¹⁵⁾D. S. Jeong, H. Schroeder and R. Waser
Coexistence of bipolar and unipolar resistive switching behaviors in a Pt/TiO₂/Pt stack
Electrochemical And Solid State Letters, 2007, 10 (8), G51-G53
- ⁽¹⁶⁾I. G. Baek, D. C. Kim, M. J. Lee *et al.*
Multi-layer cross-point binary oxide resistive memory (OxRRAM) for post-NAND storage application
Ieee International Electron Devices Meeting 2005, Technical Digest, 2005, 769-772
- ⁽¹⁷⁾W. H. Guan, S. B. Long, M. Liu *et al.*
Fabrication and charging characteristics of MOS capacitor structure with metal nanocrystals embedded in gate oxide
Journal Of Physics D-Applied Physics, 2007, 40 (9), 2754-2758
- ⁽¹⁸⁾A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki *et al.*
Interface resistance switching at a few nanometer thick perovskite manganite active layers
Applied Physics Letters, 2006, 88 (23),
- ⁽¹⁹⁾D. S. Kim, Y. H. Kim, C. E. Lee *et al.*
Colossal electroresistance mechanism in a Au/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Pt sandwich structure: Evidence for a Mott transition
Physical Review B, 2006, 74 (17), 155102
- ⁽²⁰⁾G. I. Meijer, U. Staub, M. Janousch *et al.*
Valence states of Cr and the insulator-to-metal transition in Cr-doped SrTiO₃
Physical Review B, 2005, 72 (15), 155102
- ⁽²¹⁾J. Maier
Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems
Nature Materials, 2005, 4 (11), 805-815
- ⁽²²⁾Y. Hirose and H. Hirose
Polarity-dependent memory switching and behavior of Ag dendrite in Ag-photodoped amorphous As₂S₃ films
Journal of Applied physics, 1976, 47 (6), 2767-2772

- ⁽²³⁾K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama *et al.*
Quantized conductance atomic switch
Nature, 2005, 433 (7021), 47-50
- ⁽²⁴⁾D. M. Eigler and E. K. Schweizer
Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope
Nature, 1990, 344 (6266), 524-526
- ⁽²⁵⁾H. Kado and T. Tohda
Nanometer-scale erasable recording using atomic force microscope on phase change media
Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers,
1997, 36 (1B), 523-525
- ⁽²⁶⁾T. Gotoh, K. Sugawara and K. Tanaka
Nanoscale electrical phase-change in GeSb₂Te₄ films with scanning probe microscopes
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2002, 299 968-972
- ⁽²⁷⁾K. Tanaka, T. Gotoh and K. Sugawara
Nano-scale phase changes in Ge-Sb-Te films with electrical scanning probe microscopes
Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials, 2004, 6 (4), 1133-1140
- ⁽²⁸⁾J. A. Kalb, C. Y. Wen, F. Spaepen *et al.*
Crystal morphology and nucleation in thin films of amorphous Te alloys used for phase
change recording
Journal Of Applied Physics, 2005, 98 (5),
- ⁽²⁹⁾K. Sugawara, T. Gotoh and K. Tanaka
Scanning tunneling microscope modifications of amorphous Ge-Sb-Te films
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2003, 326 37-41
- ⁽³⁰⁾S. Gidon, O. Lemonnier, B. Rolland *et al.*
Electrical probe storage using Joule heating in phase change media
Applied Physics Letters, 2004, 85 (26), 6392-6394
- ⁽³¹⁾K. Tanaka
Smallest (similar to 10 nm) phase-change marks in amorphous and crystalline Ge₂Sb₂Te₅
films
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2007, 353 (18-21), 1899-1903
- ⁽³²⁾R. Pandian, B. J. Kooi, G. Palasantzas *et al.*
Polarity-dependent reversible resistance switching in Ge-Sb-Te phase-change thin films
Applied Physics Letters, 2007, 91 (15),
- ⁽³³⁾C. Schindler, K. Szot, S. Karthäuser *et al.*
Controlled local filament growth and dissolution in Ag-Ge-Se
Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2008, 2 (3), 129-131
- ⁽³⁴⁾K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer *et al.*
Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃
Nature Materials, 2006, 5 (4), 312-320

⁽³⁵⁾K. Szot, R. Dittmann, W. Speier *et al.*

Nanoscale resistive switching in SrTiO₃ thin films

Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2007, 1 (2), R86-R88

⁽³⁶⁾R. Muenstermann, R. Dittmann, K. Szot *et al.*

Realization of regular arrays of nanoscale resistive switching blocks in thin films of Nb-doped

SrTiO₃

Applied Physics Letters, 2008, 93 (2),

Chapitre B

Caractérisation de verres massifs

$\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ $0 < x \leq 25$ % at.

Introduction	35
I- Elaboration des verres massifs $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ où $0 \leq x \leq 25$ % at. Ag.....	38
I-1- Elaboration des verres	38
I-2- Nature des verres	39
I-3- Analyse thermique.....	40
II- Etude de la microstructure	42
II-1- Hétérogénéité des verres	42
II-1-a- Mise en évidence de la séparation de phase	42
II-1-b- Conductivité électrique	47
II-1-b-i- Paramètres expérimentaux	47
II-1-b-ii- Mesures de conductivité.....	47
II-2- Caractérisation des différentes phases	50
II-2-a- Composition de chaque phase.....	50
II-2-b- Etude de la permittivité électrique de chaque phase.....	53
II-2-c- Etude de la résistance de chaque phase.....	56
II-3- Discussion	59
III- Etudes par spectroscopie micro-Raman et infra-rouge.....	60
III-1- Principe de la spectroscopie vibrationnelle	60
III-1-a- Diffusion Raman	61
III-1-b- Spectroscopie infra-rouge	63
III-2- Bande passante optique des verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$	64
III-3- Spectroscopie micro-Raman et infra-rouge des verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($0 \leq x \leq 25$ % at. Ag) à l'ambiante	66
III-3-a- Paramètres expérimentaux.....	66
III-3-a-i- Spectroscopie Raman	66
III-3-a-ii- Spectroscopie infra-rouge	67
III-3-a-iii- Diffusion inélastique des neutrons.....	67
III-3-b- Verres $\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$	68
III-3-c- Influence de l'argent sur la structure des verres $\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$	71
III-4- Verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($x=5$ et 25 % at. Ag) in-situ en température	81
III-4-a- Paramètres expérimentaux.....	81
III-4-b- Influence de la température	81
III-5- Verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($x = 5$ et 25 % at. Ag) in-situ en pression	89
III-5-a- Paramètres expérimentaux.....	89
III-5-b- Influence de la pression.....	90
Conclusion.....	96
Références	98

Introduction

Les verres chalcogénures contenant de l'argent sont de bon électrolytes solides ^(1, 2). Beaucoup de travaux concernent les films minces Ge-Se dans lesquels l'argent est introduit par photodissolution ⁽³⁾, mais ils en existent aussi qui étudient le comportement des verres massifs correspondants. Les premières méthodes expérimentales utilisées pour étudier les verres massifs Ag-Ge-Se sont la diffusion des neutrons ^(4, 5), la spectroscopie Raman ⁽⁴⁻⁶⁾, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ⁽⁶⁾, la conductivité électrique ^(7, 8), la spectroscopie diélectrique ⁽⁹⁾ et la microscopie optique ⁽⁹⁾. De cette grande base de données et selon les techniques d'analyse utilisées, il ressort des descriptions assez différentes de la structure vitreuse. Par exemple, Dejus *et al* ^(4, 5), à partir de mesures par diffraction de neutrons, décrit un réseau homogène dans les verres ternaires $\text{Ag}_{25}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{75}$. Par contre, la modélisation de la structure par la technique de dynamique moléculaire conduit Iyetomi *et al* ⁽¹⁰⁾ à suggérer que l'argent forme des clusters. Mitkova *et al.* ⁽⁶⁾ constatent la présence de deux températures de transition vitreuse lors d'analyses de calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC). Ils proposent donc une séparation de phase dans des verres riches en sélénium avec coexistence d'une phase de composition proche de Ag_2Se et d'une phase déficiente en sélénium.

Des différences significatives de comportement électrique sont observées dans les verres chalcogénures-Ag dont Ag-Ge-Se selon la teneur en argent dans le verre ^(2, 7, 11-14). En effet, des mesures de la conductivité des verres massifs $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($0 \leq x \leq 25$ % at. Ag) ont montré la présence d'un saut de conductivité d'environ huit ordres de grandeur lorsque la teneur en argent dans les verres atteint 8-10 % at. Ag ⁽⁷⁾. Une séparation de phase ayant été observée pour ce type de compositions soit par microscopie optique ⁽⁹⁾, soit par des mesures MDSC ^(15, 16) et DSC ⁽¹⁶⁾, l'existence d'un seuil de percolation a été proposée par Kawaguchi *et al* ⁽⁷⁾.

Les phénomènes de séparation de phase et de percolation qui peuvent en résulter ont été étudiés de façon approfondie dans l'équipe de recherche au sein de laquelle j'ai effectué mes travaux. Les travaux concernent les verres chalcogénures $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$, $(\text{Ag}_2\text{S})_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$ et $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ et les techniques mises en œuvre sont essentiellement la microscopie électronique à balayage à émission de champ (noté FE-SEM) et la microscopie à force électrostatique (noté EFM) ^(12, 13, 17-20). Par la suite Kawamura *et al* ⁽²¹⁾ ont aussi étudié les verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($0 \leq x \leq 30$ % at. Ag) par FE-SEM. L'étude comparative de la

conductivité électrique (spectroscopie d'impédance complexe) et de la microstructure (microscopie électronique à balayage à émission de champ et microscopie à force électrostatique) des verres massifs $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ où $0 \leq x \leq 25$ % at. Ag permet de démontrer sans ambiguïté la cause du saut de conductivité dans ces verres. Les verres contenant moins de 10 % at. Ag présentent une séparation de phase avec une phase riche en argent englobée dans une phase pauvre en argent. A partir d'une teneur en argent supérieure ou égale à 10 % at. les verres présentent toujours une séparation de phase mais dans ce cas la phase riche est la phase continue dans laquelle la phase pauvre en argent est englobée. Le saut de conductivité se produit lorsque la phase riche en argent devient continue : nous avons un phénomène de percolation ^(17, 22).

Avant mon arrivée dans l'équipe, des travaux sur la structure des verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ où $x = 5, 15$ et 25 % at. Ag. ont aussi été effectués par diffraction de neutrons et simulation par dynamique moléculaire *ab initio* à différentes températures ^(23, 24). La présence de corrélations Se-Se et Ge-Ge dans le premier pic de la fonction de distribution radiale est en accord avec une structure composée de tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ et de liaisons Se-Se. Les courbes obtenues en simulation montrent la présence d'un seul pic de corrélation Ag-Ag à 4,4 Å pour les verres pauvres en argent ($x < 8$ % at. Ag) alors que les courbes des verres riches en argent en présentent deux : un pic à 3 Å et un pic moins intense à 4,4 Å. Nous pouvons tenter de relier ces résultats à l'existence d'une séparation de phase et aux propriétés électriques.

La recristallisation des verres Ag-Ge-Se a été aussi étudiée par thermo-diffractométrie de neutrons *in situ* ⁽²⁵⁾. En plus de la cristallisation attendue de deux phases stables Ag_8GeSe_6 et GeSe_2 , il a été montré en particulier pour le verre le plus riche en argent (25 % at. Ag), la cristallisation d'une phase additionnelle (Ag_2GeSe_3) à haute température. Cette phase est instable et se décompose après quelques heures pour donner une nouvelle phase ($\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{Se}_{11}$).

Ces dernières analyses donnent des informations globales sur les verres. Jusqu'à présent aucune étude n'a permis d'obtenir des informations sur chacune des phases formant le verre : sa composition ou sa conductivité. La taille des phases est une source de difficultés pour ce type d'étude. Mais de plus, les verres chalcogénures contenant de l'argent, comme les composés Ag-Ge-Se, sont des matériaux très difficiles à étudier car l'argent diffuse aisément sous un faisceau par exemple, et ils sont photosensibles. Malgré ces difficultés, nous avons tenté d'apporter une contribution à l'étude des verres Ag-Ge-Se.

Comme nous venons de le signaler plus haut, une partie des études sur les verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($0 \leq x \leq 25$ % at. Ag) a commencé avant mon arrivée au laboratoire. Dans un premier temps nous nous sommes attachés à confirmer les résultats déjà obtenus. Nous avons donc élaboré les verres massifs $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ où $0 \leq x \leq 25$ % at. Ag et les avons caractérisés par diffraction des rayons X. Ensuite nous nous sommes intéressés aux séparations de phase existant en leur sein et avons étudié les contrastes chimiques et électriques par FE-SEM et EFM respectivement. Puis, nous avons poussé plus loin l'étude des verres en tentant de caractériser chacune des phases présentes, de façon différenciée. Après des mesures de composition par microsonde électronique, nous avons entrepris une caractérisation électrique de chaque phase à l'aide de méthode non conventionnelle de microscopie en champ proche. A coté de ce travail qui nous donnait essentiellement des informations sur les propriétés électriques des verres, nous avons effectué une étude de l'ordre structural local existant en leur sein par spectroscopie Raman et infra-rouge. Nous nous sommes attachés non seulement à connaître cet ordre local dans les conditions ambiantes de température et de pression mais aussi à voir comment il était affecté si ces deux paramètres changeaient.

I- Elaboration des verres massifs $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$ où $0 \leq x \leq 25$ % at. Ag

Les composés $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$ où $x < 30$ % at. Ag appartiennent au domaine vitreux défini par Borisova *et al* ⁽¹⁾, comme le montre le diagramme ternaire Ag-Ge-Se (Figure B-1) ⁽⁶⁾.

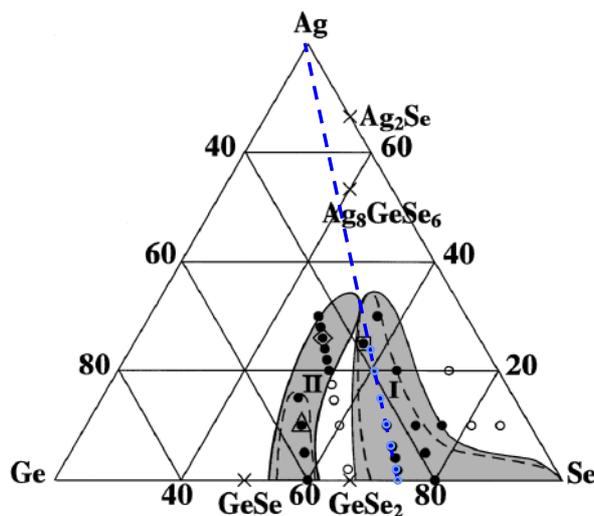


Figure B-1 : Diagramme de phase du système ternaire Ag-Ge-Se. Régions I et II : formation de verres dans le ternaire. \circ : échantillons cristallins, \bullet , \blacktriangle , \diamond , \square : échantillons amorphes ⁽⁶⁾. \odot : Nos échantillons.

Nous avons choisi d'étudier les verres de composition $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$ où $x = 0, 3, 5, 10, 15, 20$ et 25 % at. Ag. Dans la suite du travail ils seront désignés par la nomenclature Ag_x où x représente la teneur en argent en pourcentage atomique.

I-1- Elaboration des verres

La technique utilisée pour élaborer les verres chalcogénures $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$ est la méthode dite « fusion-trempe », où le matériau est porté à l'état liquide puis refroidi rapidement. Ce procédé permet d'obtenir un matériau massif, nécessaire pour les études qui seront développées par la suite.

La préparation des verres se fait à partir des éléments purs : Ag (Aldrich, poudre 5-8 micron, 99,9+ %), Ge (Aldrich, copeau ≥ 3 mm, 99,999 %) et Se (Aldrich, pastille < 4 mm, 99,99+ %). Les quantités requises des 3 éléments sont broyées et mélangées dans un mortier puis placées dans un tube de silice (diamètre externe de 13 mm), scellé sous un vide secondaire d'environ 10^{-6} Pa. La masse moyenne du matériau préparé au cours d'une synthèse est d'environ 5 g. Le tube est placé dans un four vertical dont la température est contrôlée par un thermocouple. Le matériau est porté à une température d'environ 950 °C ⁽⁴⁾, à une vitesse relativement lente ($6^\circ\text{C}/\text{h}$) qui permet de limiter à tout moment les surpressions liées aux tensions de vapeur élevées des éléments purs. A 950 °C les échantillons sont à l'état liquide et afin de garantir une bonne homogénéisation, la température est maintenue pendant 8h. Une trempe de l'échantillon dans un mélange eau-glace permet d'obtenir les verres de composition souhaitée.

Les échantillons contenant de l'argent ont une couleur gris-noir dont l'intensité de la teinte augmente avec la teneur en argent, alors que les verres du système Ge-Se ont une couleur rouge bordeaux.

I-2- Nature des verres

Nous avons procédé à la vérification de l'état amorphe de chaque échantillon par mesure de diffraction des rayons X sur poudre.

Les diffractogrammes ont été enregistrés dans le domaine angulaire $5-40^\circ$ (θ) sur un diffractomètre SEIFERT $\theta-\theta$ utilisant la radiation Cu $K\alpha$ ($\lambda=1,5406$ Å) en appliquant une tension d'accélération de 40 kV, un courant de 25 mA.

Les diffractogrammes des verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ où $x= 0, 3, 5, 10, 15, 20$ et 25 % at. Ag (Figure B-2) sont typiques d'une phase amorphe ce qui est en accord avec les résultats de la littérature ⁽⁷⁾.

Bien que nous n'ayons effectué que des mesures de routine, nous pouvons observer un premier pic de diffraction (ou first sharp diffraction peak : FSDP) pour $2\theta = 15^\circ$ dont l'intensité décroît avec l'augmentation de la teneur en argent. Dans la littérature, ce premier

pic de diffraction (FSDP) est attribué à un ordre à moyenne distance d'un réseau de tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ partageant une arête. La diminution de ce pic avec l'augmentation de la teneur en argent indique une diminution de l'ordre à moyenne distance due à la dépolymérisation du réseau par les atomes d'argent ^(21, 26). Cette interprétation est en accord avec des études faites sur d'autres systèmes de structure similaire ⁽²⁷⁾.

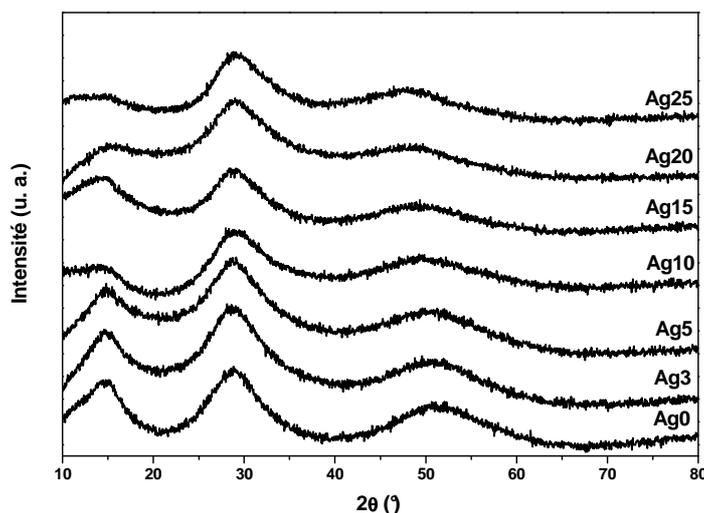


Figure B-2 : Diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X des verres Ag0, Ag3, Ag5, Ag10, Ag15, Ag20 et Ag25.

I-3- Analyse thermique

Nous avons procédé à une analyse thermique des verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ où $x = 0, 3, 5, 10, 15, 20$ et 25 % at. Ag afin de déterminer les températures de transition vitreuse et de cristallisation.

Les thermogrammes ont été enregistrés entre la température ambiante et 430 °C sous air et avec une rampe de 10 °C.min⁻¹.

Les thermogrammes de nos échantillons (exemple Ag5 : Figure B-3) sont typiques des verres Ag-Ge-Se ⁽¹⁶⁾. Ils sont caractérisés par la présence d'un décrochement endothermique entre 209 et 221 °C qui correspond à la température de transition vitreuse du matériau. De plus, nous observons des pics exothermiques qui correspondent aux températures de cristallisation des phases Ag_8GeSe_6 et GeSe_2 .

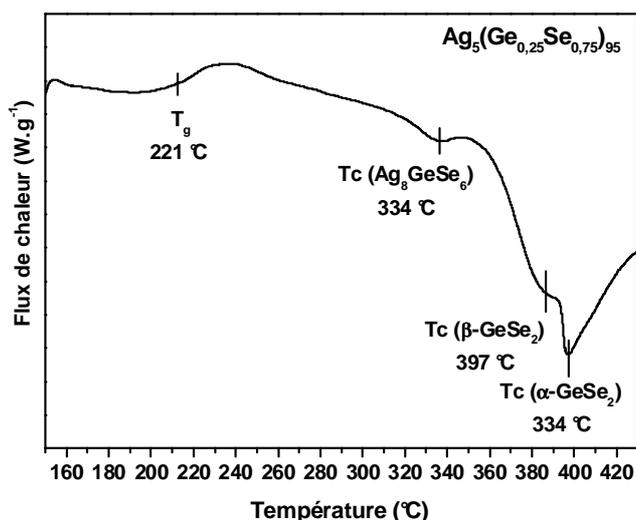


Figure B-3 : Courbe DSC du verre $Ag_5(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{95}$.

Les températures de transition vitreuse et de cristallisation des différents échantillons sont répertoriées dans le Tableau B-1. Dans le cas des verres où $x = 5, 10$ et 15 % at. Ag nous observons la présence des phases α - et β -GeSe₂ tandis que dans le cas des verres où $x = 20$ et 25 % at. Ag nous observons uniquement la phase β -GeSe₂. En effet, il a été montré que le composé GeSe₂ possède deux phases : la phase α -GeSe₂ dite basse température et la phase β -GeSe₂ dite haute température⁽²⁸⁾. La phase α -GeSe₂ est une phase métastable en température et dans le temps. Cette phase peut alors à certaines températures (300-400 °C) coexister avec la phase β -GeSe₂ mais disparaît lorsque la température augmente⁽²⁹⁾. Dans le cas des verres riches en argent la phase cristalline majoritaire est Ag₈GeSe₆ et il ne reste que la phase stable de GeSe₂.

	T_g	$T_c(Ag_8GeSe_6)$	$T_c(GeSe_2)$
Ag5	221 °C	334 °C	α : 386 °C β : 397 °C
Ag10	218 °C	313 °C	α : 398 °C β : 416 °C
Ag15	208 °C	304 °C	α : 411 °C β : 427 °C
Ag20	209 °C	300 °C	β : 432 °C
Ag25	209 °C	291 °C	β : 440 °C

Tableau B-1 : Températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) au sein des verres $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$ où $x = 5, 10, 15, 20$ et 25 % at. Ag obtenues par analyse thermique effectuée avec une rampe de 10°C/min.

II- Etude de la microstructure

Dans cette partie, nous essayons de mieux comprendre les hétérogénéités présentes dans les verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ où $0 < x \leq 25$ % at. Ag.

II-1- Hétérogénéité des verres

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à vérifier la présence d'une séparation de phase et l'existence d'un phénomène de percolation dans nos échantillons pour pouvoir dans un second temps approfondir l'étude.

Pour cela, nous avons effectué une série de mesures par microscopie électrique à balayage à émission de champ sur une première série d'échantillons : Ag0, Ag3, Ag5, Ag10, Ag15, Ag20 et Ag25 et par microscopie à force électrostatique sur une seconde série d'échantillons : Ag5, Ag10, Ag15, Ag20 et Ag25.

II-1-a- Mise en évidence de la séparation de phase

La microscopie électronique à balayage à émission de champ permet de voir s'il existe des contrastes chimiques dans la zone analysée.

Les mesures ont été effectuées avec un microscope HITACHI S-4500 en appliquant une tension d'accélération de 15 kV et un grandissement de l'ordre de $\times 3500-25000$. Afin d'éviter tout effet de charge, les échantillons sont métallisés par un dépôt d'un film mince de platine (5 Å). Les observations sont effectuées sur l'échantillon poli à 0,3 μm .

Pour mettre en évidence les éventuelles hétérogénéités électriques présentes dans les verres étudiés, nous avons réalisé des mesures par microscopie à force électrostatique (Nanoscope Dimension 3100, Veeco). Les mesures sont faites dans les conditions de pression et température ambiantes sur l'échantillon fraîchement fracturé, afin d'éviter tout problème d'oxydation de surface. Les images sont obtenues avec un balayage de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ en mode « lift ». Lors des mesures EFM, une différence de tension de -2 V est appliquée entre la pointe et l'échantillon. La pointe utilisée est une pointe commerciale PtIr5, qui a une constante de

raideur comprise entre $\sim 2 \text{ N.m}^{-1}$, un domaine de résistivité compris entre 0,01 et 0,02 $\Omega\text{.cm}$ et une fréquence de vibration comprise entre $\sim 65 \text{ kHz}$ (levier).

Les images obtenues par microscopie à balayage à émission de champ (FE-SEM) et microscopie à force (EFM) sont présentées sur les Figure B-4 et Figure B-5 respectivement.

Les images FE-SEM des échantillons Ag0 et Ag3 ne présentent pas de séparation de phase, en tout cas, à l'échelle de la résolution de la mesure. L'échantillon Ag5 montre un très léger contraste avec des petits nodules clairs dans une zone foncée. Les zones claires correspondent à des phases riches en argent et les zones foncées correspondent à des phases pauvres en argent.

A partir de $x = 10 \%$ at. Ag, nous observons un très fort contraste avec des zones claires et des zones foncées qui confirment la présence d'une séparation de phase au sein des verres. Dans le cas de l'échantillon Ag10, nous observons de larges nodules riches en argent dans une phase continue pauvre en argent.

A partir de $x = 15 \%$ at. Ag, nous observons une inversion des contrastes, avec des nodules pauvres en argent dans une phase continue riche en argent. Cette connexion de nodules riches en argent pour donner une phase continue riche en argent lorsque la teneur en argent augmente est assimilée à une percolation. La proportion de la phase riche en argent augmente avec la teneur en argent alors que le nombre de nodules pauvres en argent diminue, comme le montrent les proportions relatives des phases riches en argent en fonction de la teneur en argent (Tableau B-2).

Agx	5	10	15	20	25
Proportion de la phase riche en argent (%)	19	36	53	68	90

Tableau B-2 : Proportion de la phase de riche en argent selon la teneur en argent dans les verres.

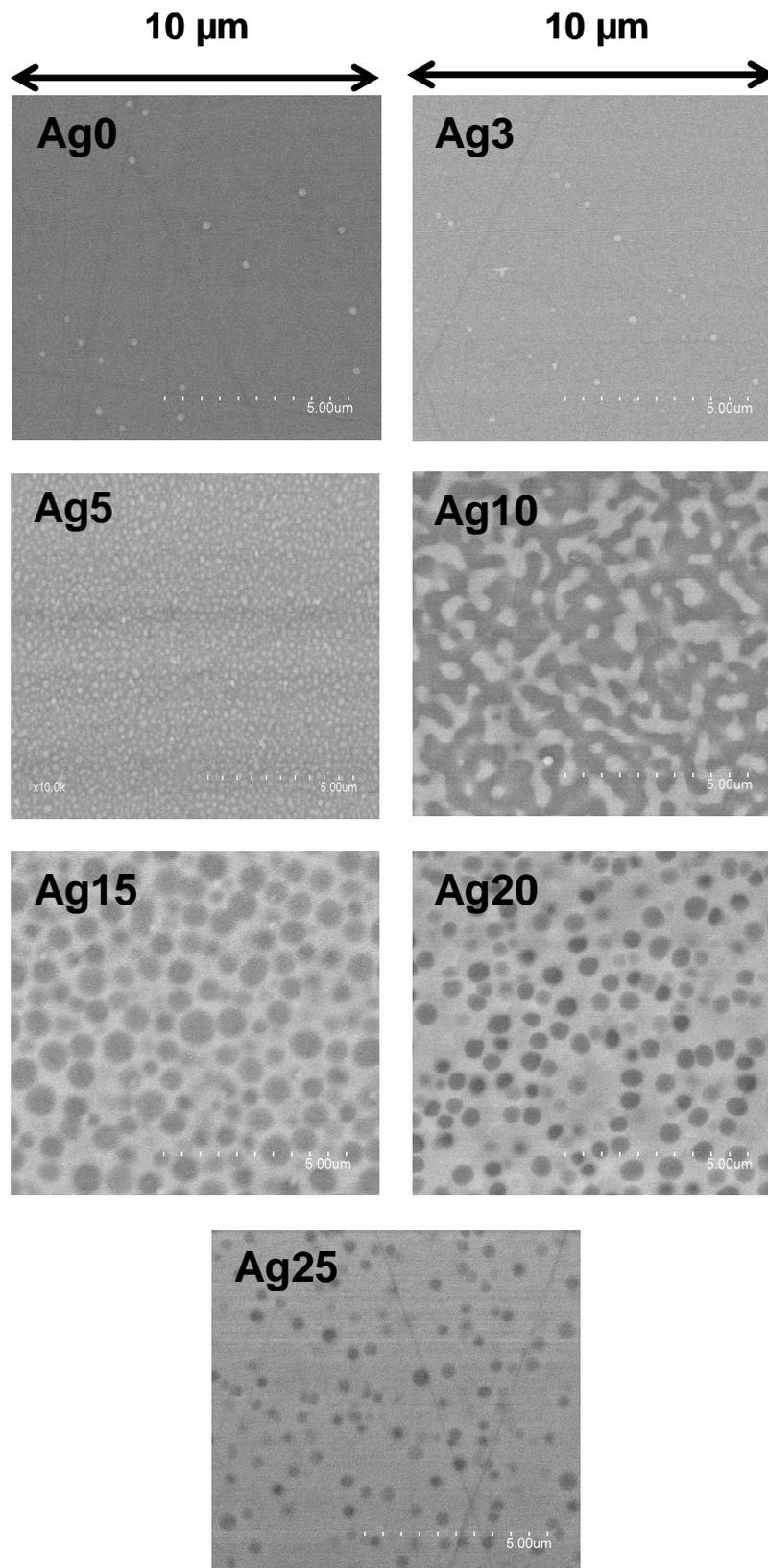


Figure B-4 : Images de microscopie à balayage à émission de champ des échantillons Ag0, Ag3, Ag5, Ag10, Ag15, Ag20 et Ag25.

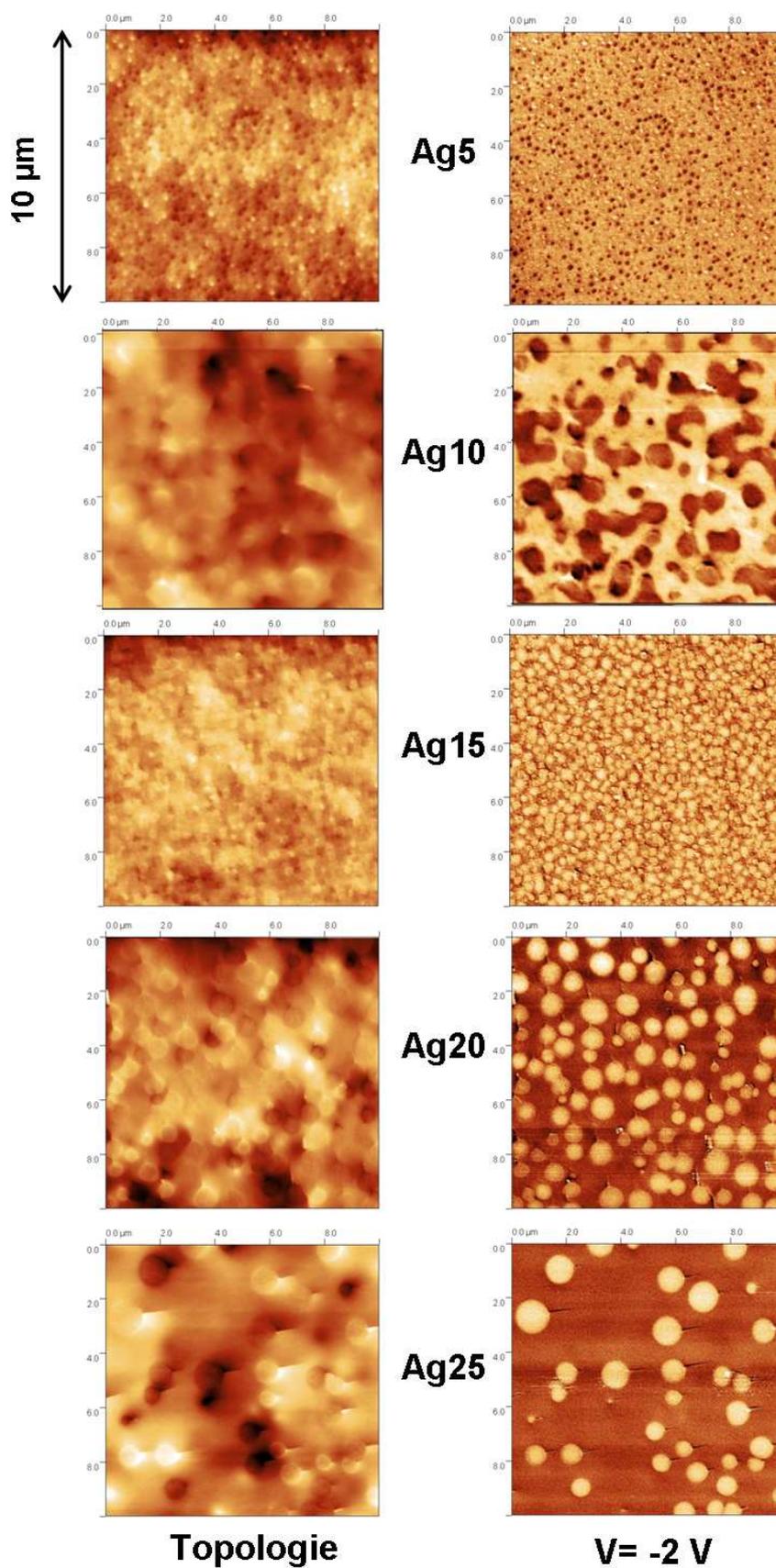


Figure B-5 : Images topologique et en contraste de fréquence ($V = -2$ V) des verres massifs Ag 5, Ag10, Ag15, Ag20 et Ag25.

La Figure B-5 présente les images obtenues en microscopie en champ proche (topologique et EFM). Une première mesure en mode « tapping » permet d'obtenir une image topologique (Figure B-5-gauche) de l'échantillon. La mesure EFM est faite dans un deuxième temps alors que la pointe est polarisée, $V = -2$ V (Figure B-5-droite). Les images en contraste électrique montrent une forte inhomogénéité électrique à la surface des échantillons. Comme en FE-SEM, nous observons deux zones.

Si nous comparons les images EFM et FE-SEM des échantillons de même composition chimique, nous constatons que ces images présentent des hétérogénéités similaires : nodules dans une phase connectée avec une inversion des contrastes pour Ag15. Toutefois les zones claires en EFM correspondent aux zones foncées en FE-SEM et vice-versa. Les zones foncées en EFM sont donc les phases riches en argent alors que les zones claires sont les phases pauvres en argent. La taille des nodules n'est pas la même pour les deux séries de mesures (FE-SEM et EFM) mais les échantillons mesurés ne proviennent pas de la même synthèse. Or nous avons constaté que la taille des nodules est sensible et varie d'une synthèse à l'autre.

Nous présentons, sur la Figure B-6, les images obtenues pour deux verres Ag20 obtenus soit par une trempe à l'air soit par une trempe dans un bain glacé et salé. Nous observons que la taille des nodules dépend des conditions de trempe. Toutefois nous avons vérifié que dans tous les cas, l'inversion de la phase riche en argent et de la phase pauvre en argent se produit pour la même teneur en argent et le rapport de surface entre zone riche en argent et zone pauvre en argent reste le même.

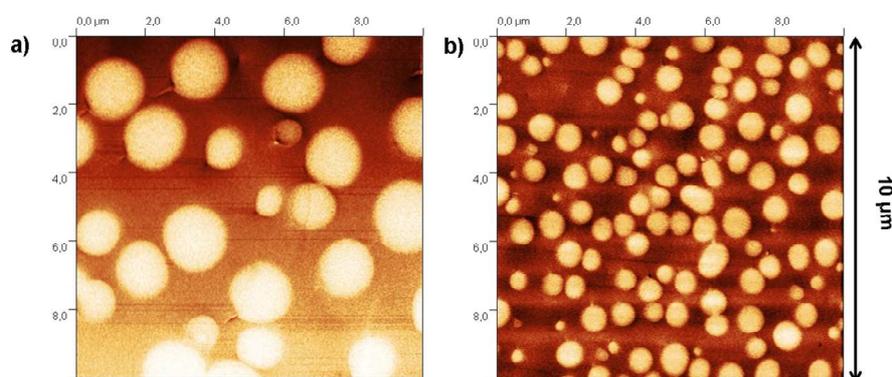


Figure B-6 : Images EFM d'échantillons contenant 20 % at. Ag obtenus avec différentes trempes a) à l'air et b) dans un bain glacé-salé.

II-1-b- Conductivité électrique

Nous avons effectué les mesures de conductivité par spectroscopie d'impédance complexe sur les échantillons Ag0, Ag3, Ag5, Ag10, Ag15, Ag20 et Ag25.

II-1-b-i- Paramètres expérimentaux

Les échantillons se présentent sous forme de cylindre de 10 mm de diamètre, obtenu par compactage de poudre avec l'application d'une pression de l'ordre de 6 MPa.

Les mesures de résistance et la connaissance précise des dimensions de l'échantillon permettent de déterminer la conductivité :

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{e}{S} \quad (\text{B-1})$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon (cm), S sa surface (cm²), R sa résistance (Ω) et σ sa conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

L'épaisseur des pastilles est de l'ordre de 1 mm. Elles sont mesurées par un micromètre digital électronique avec une précision de 0,001 mm. Des électrodes de platine sont déposées par pulvérisation cathodique sur la surface des pastilles. L'épaisseur de ce film métallique, destiné à assurer le contact et à amener le courant, est de l'ordre de 100 nm.

La détermination des impédances est réalisée à l'aide d'un spectromètre à impédance complexe (SOLARTRON SI 1260) dont la gamme de fréquence s'étend de 10 μHz à 32 MHz et permet la mesure entre 100 m Ω et 10 M Ω . Le traitement des données en impédance ainsi que le tracé des courbes sont effectués avec le logiciel Zplot.

II-1-b-ii- Mesures de conductivité

Les résultats des mesures de conductivité sur nos échantillons sont reportés sur la Figure B-7 et comparés aux résultats précédemment obtenus pour ce type de système (Tableau B-3).

Nous n'avons pu mesurer que la conductivité des verres dont la teneur en argent est ≥ 15 % at. Ag, la conduction des échantillons Ag0, Ag3, Ag5 et Ag10 étant trop faible et hors des limites de l'appareil de mesure.

Les valeurs de conductivité des échantillons Ag15, Ag20 et Ag25 (comprise entre 10^{-5} et 10^{-4} S.cm⁻¹) sont en accord avec celles trouvées par les groupes Kawasaki *et al.* ⁽⁷⁾ et Urena *et al.* ⁽¹⁴⁾. Par contre nous n'obtenons pas exactement les mêmes résultats, car le saut de conductivité apparaît à partir de 15 % at. Ag dans notre cas au lieu de 8-10 % at. Ag.

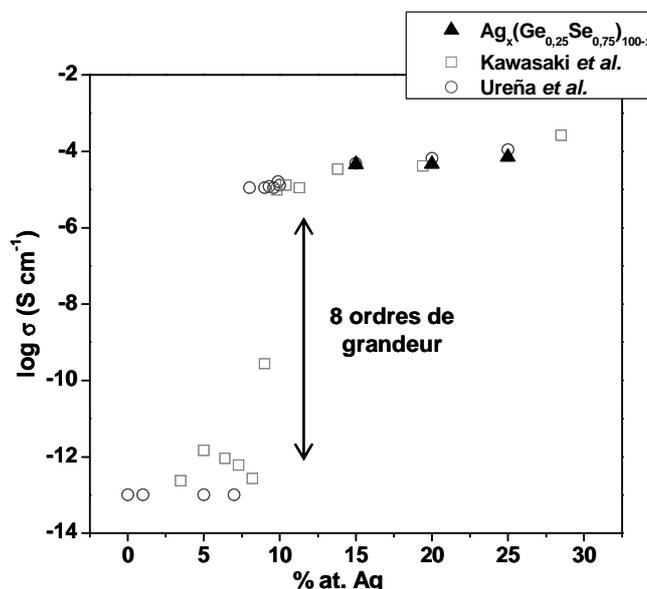


Figure B-7 : Evolution à température ambiante de la conductivité en fonction de la teneur en argent (% at.) des verres $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$ où $0 \leq x < 30$ % at. Ag.
 ▲ : nos travaux, □ : Kawasaki *et al.* ⁽⁷⁾ et ○ : Ureña *et al.* ⁽¹⁴⁾.

x (% at. Ag)	σ (S.cm ⁻¹) nos travaux	σ (S.cm ⁻¹) Kawasaki <i>et al.</i> ⁽⁷⁾	σ (S.cm ⁻¹) Ureña <i>et al.</i> ⁽¹⁴⁾
0	-		1.10^{-13}
5	-	$1,4.10^{-12}$	1.10^{-13}
10	-	$1,3.10^{-5}$	$1,3.10^{-5}$
15	$4,6.10^{-5}$		$4,8.10^{-5}$
20	$4,6.10^{-5}$	$4,10^{-5}$	$6,6.10^{-5}$
25	$7,1.10^{-5}$		$1,1.10^{-4}$

Tableau B-3 : Valeurs des conductivités obtenues par spectroscopie d'impédance complexe des verres Ag0, Ag5, Ag10, Ag15, Ag20 et Ag25.

En comparant les mesures de conductivité aux images obtenues par FE-SEM et EFM, nous pouvons lier l'évolution de la conductivité à l'évolution de la séparation de phase des verres quand la teneur en argent augmente. Nous observons le saut de conductivité à $x = 15$ % at. Ag. A partir de cette composition, la phase riche en argent devient continue ce qui se traduit par une meilleure conductivité du verre. La phase riche en argent connecte et devient la phase qui contrôle la diffusion de l'argent, phénomène de percolation.

Nous observons les mêmes phénomènes que ceux préalablement observés sur les mêmes matériaux sauf que dans notre cas la percolation se produit pour une teneur en argent de 15 % at. Ag plutôt que 10 % at. Ag précédemment. Ce décalage du seuil de percolation peut s'expliquer par de légers écarts en composition ou des vitesses de trempe différentes. Lorsque nous sommes à la limite du seuil de percolation nous pouvons pour une même composition mais des échantillons différents, être avant ou après le seuil de percolation. Ainsi il a déjà été rapporté que le verre Ag-As-S contenant 8 % at. Ag pouvait être ou ne pas être conducteur d'un échantillon à un autre ⁽³⁰⁾. Au sein d'un même échantillon il est possible de trouver deux types de séparation de phase selon le morceau choisi et sa position dans le tube lors de la trempe.

Le phénomène de percolation a déjà été observé dans d'autres familles de verres, $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$ et $\text{Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ ⁽¹²⁾. Ce phénomène apparaît pour des systèmes possédant une microstructure hétérogène avec une phase riche et une phase pauvre en argent.

Par contre, dans les verres homogènes, comme ceux du système Ag-Ge-Sb-Se ⁽²⁾ l'évolution de la conductivité lors de l'ajout d'argent dans les verres, diffère de celle de nos verres. La comparaison des deux types de courbe « conductivité versus % at. Ag » est présentée sur la Figure B-8. Dans le cas des verres hétérogènes comme Ag-Ge-Se ^(7, 14) nous observons une cassure sur la courbe alors que la conductivité des verres homogènes comme Ag-Ge-Sb-Se ⁽²⁾ présente une évolution plutôt progressive avec la teneur en argent.

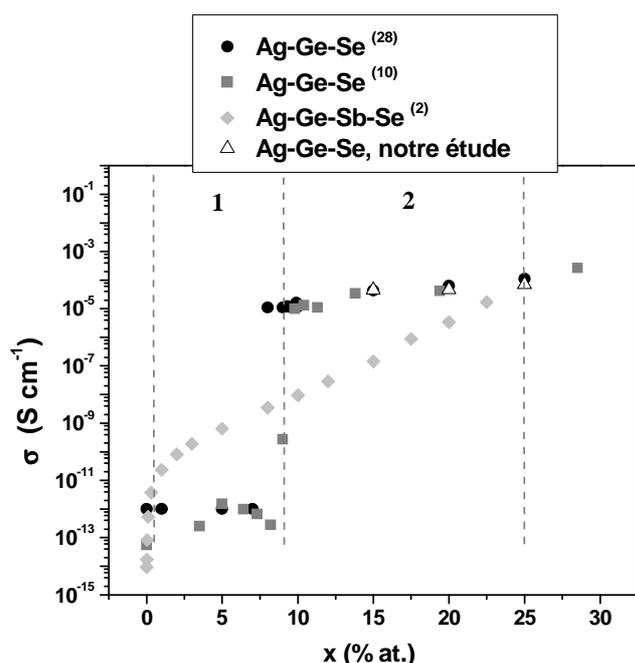


Figure B-8 : Courbes de conductivité en fonction de la teneur en argent des systèmes Ag-Ge-Se ^(7, 14) et Ag-Ge-Sb-Se ⁽²⁾

Dans le régime 1 avant le saut de conductivité, la conductivité des verres hétérogènes Ag-Ge-Se est inférieure à celles des verres homogènes, car la conductivité des verres hétérogènes est régie par la phase pauvre en argent. Dans le régime 2, les verres hétérogènes sont plus conducteurs car la conductivité est régie par la phase riche en argent qui a connecté. L'enrichissement en argent de cette phase est plus important que dans un verre homogène. Lorsque la teneur en argent est plus importante (Ag25) le verre hétérogène devient majoritairement riche en argent et similaire au verre homogène. Alors leurs conductivités deviennent équivalentes⁽³¹⁾.

II-2- Caractérisation des différentes phases

Nous nous sommes, dans la suite du travail, attachés à mieux caractériser les différentes phases présentes dans les verres $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$. Tout d'abord, nous avons procédé à la mesure de la composition de chaque phase. Puis nous avons procédé à l'analyse des caractéristiques électriques des deux phases.

II-2-a- Composition de chaque phase

Dans le cadre de l'étude de la séparation de phase des verres, nous avons tenté de mesurer la composition des verres Ag5, Ag10, Ag15, Ag20 et Ag25 et essayé de faire des mesures sélectives pour chaque phase.

La composition des verres a été mesurée avec une microsonde électronique (instrument CAMECA SX-100). Les mesures sont effectuées sur les verres massifs mis en forme (face parallèle) et polis aux papiers SiC jusqu'à 0,3 μm . La tension appliquée est de 20 kV, l'intensité de faisceau de 1 nA et les raies analysées sont les raies $K\alpha$ du Se et les raies $L\alpha$ de Ge et Ag. Nous avons aussi effectué une cartographie des différents éléments (Ag, Ge et Se) sur une zone de 1 mm^2 et avec une tension de 25 kV.

Pour chaque échantillon, nous avons essayé de mesurer la composition en 50 points sachant que la pointe de mesure correspond à un volume d'environ 1 μm^3 . Dans le cas de l'échantillon Ag5 il n'a pas été possible d'obtenir des mesures sélectives car la taille des nodules est trop faible (< au volume de la poire d'analyse). Pour les échantillons Ag15, Ag20

et Ag25, nous observons une diffusion de l'argent sous l'effet du faisceau d'électrons, il n'est donc pas possible de faire des mesures. Comme le montre la Figure B-9, il y a homogénéisation en argent de la zone analysée.

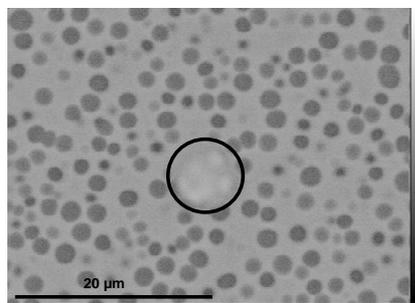


Figure B-9 : Image en contraste chimique de la zone analysée de l'échantillon.

Pour l'échantillon Ag10, dans un cas qui a été plus favorable, nous avons pu effectuer des mesures sélectives de chaque phase présentes dans le verre. Cet échantillon possède des hétérogénéités plus grandes que celles obtenues généralement. Cette différence peut être causée par une oxydation de l'échantillon (Figure B-11-a). Nous constatons la présence de points noirs. Une analyse plus approfondie par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) a permis de montrer que ces points contiennent de l'oxygène.

Malgré cette oxydation nous avons quand même procédé aux mesures sur 50 points des différentes phases (Figure B-11-b).

Dans un premier temps, les images de cartographie des différents éléments (Ag, Ge, Se) de l'échantillon Ag10 permettent de mettre en évidence que les trois éléments sont présents dans les deux phases, que les nodules plus clairs sont riches en argent et que la phase continue est pauvre en argent (Figure B-10).

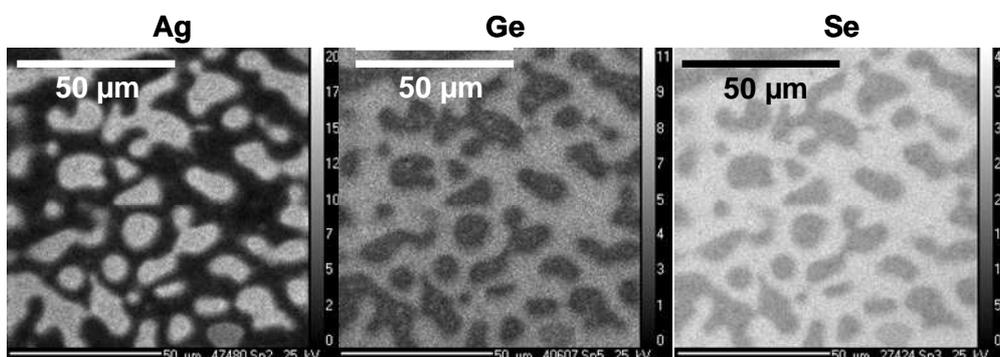


Figure B-10 : Cartographie des éléments Ag, Ge et Se de l'échantillon Ag10.

Les mesures de la composition de chaque phase donnent une composition de $\text{Ag}_{20,7}\text{Ge}_{21,0}\text{Se}_{58,3} = \text{Ag}_{20,7}(\text{Ge}_{0,26}\text{Se}_{0,74})_{79,3}$ pour la phase riche en argent et $\text{Ag}_{4,7}\text{Ge}_{24,7}\text{Se}_{70,6} = \text{Ag}_{4,7}(\text{Ge}_{0,26}\text{Se}_{0,74})_{95,3}$ pour la phase pauvre en argent (Figure B-11-b).

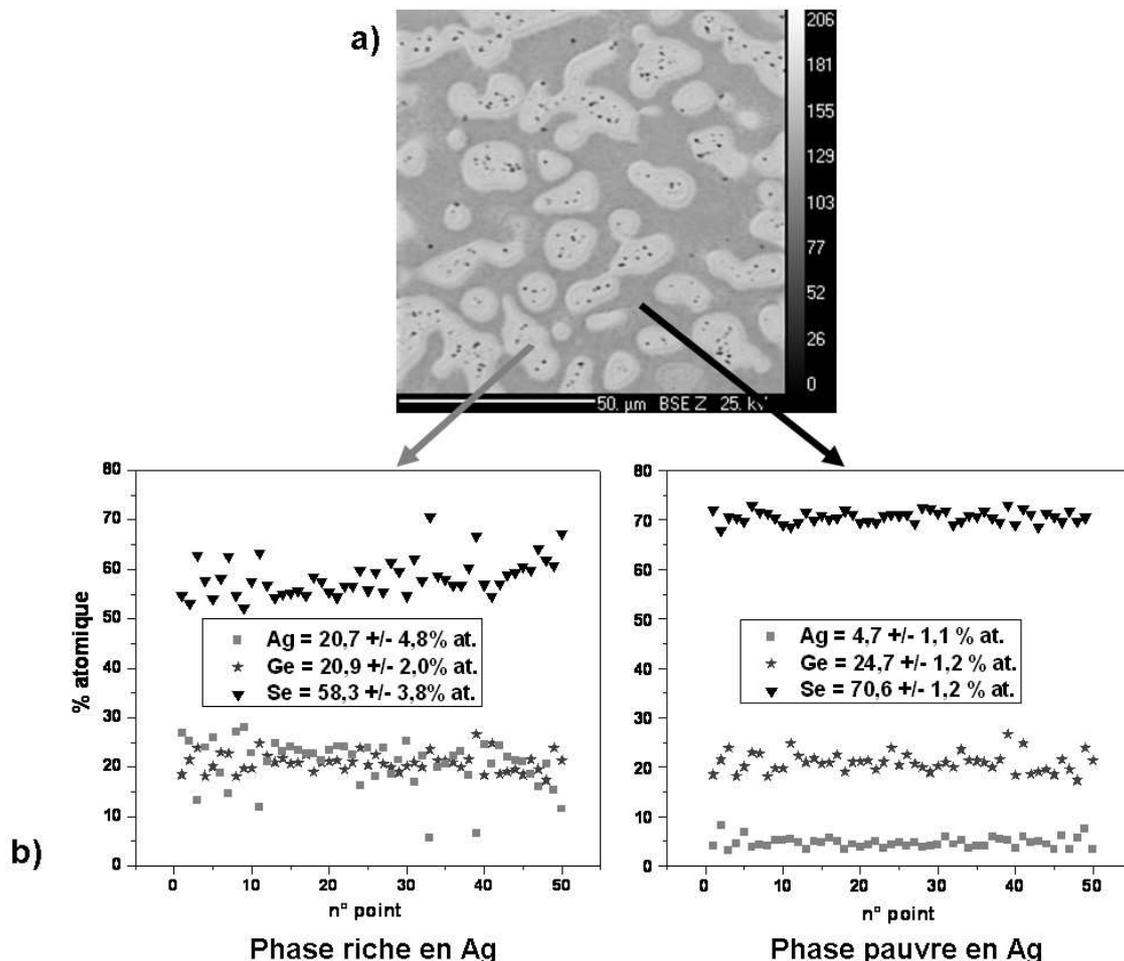


Figure B-11 : a) Images en contraste chimique et b) Statistiques sur 50 points des mesures de composition obtenues par microsonde électronique pour chaque phase de l'échantillon Ag₁₀.

La mesure de la proportion de chaque phase pour Ag₁₀ donne 65,2 % de phase pauvre en argent et 34,8 % de phase riche en argent. A partir de ces valeurs nous avons calculé la composition globale de l'échantillon :

$$\begin{aligned}
 65,2 \% (\text{Ag}_{4,7}\text{Ge}_{24,7}\text{Se}_{70,6}) + 34,8 \% (\text{Ag}_{20,7}\text{Ge}_{21,0}\text{Se}_{58,3}) &= \text{Ag}_{10,3}\text{Ge}_{23,4}\text{Se}_{66,3} \\
 &= \text{Ag}_{10,3}(\text{Ge}_{0,26}\text{Se}_{0,74})_{89,7}
 \end{aligned}$$

Ce qui est très voisin de la composition nominale $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_{22,5}\text{Se}_{67,5}$ ($\text{Ag}_{10}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{90}$).

Ces mesures ainsi que la cartographie nous permettent de conclure que chacune des phases présentes dans le verre Ag₁₀ contient de l'argent, même si c'est en faible quantité. Par contre il faut prendre des précautions avec les résultats obtenus vu la singularité de l'échantillon analysé.

Par contre, ces résultats sont en contradiction avec les résultats d'une étude similaire par microsonde électronique sur des verres Ag_{9,8}(GeSe₃)_{90,2} qui trouve une séparation de phase avec une phase sans argent et une phase riche en argent ⁽²¹⁾. Mais aussi avec d'autres résultats obtenus par MDSC qui montre la présence de deux températures de transition vitreuse, Mitkova *et al* ⁽⁶⁾ décrivent la séparation de phase de verre riche en sélénium en une phase amorphe Ag₂Se et un réseau déficient en sélénium de la forme Ge_tSe_{1-t} où $t = 0,25[1-(x/100)]/[1-(3x/200)]$.

II-2-b- Etude de la permittivité électrique de chaque phase

Dans cette partie nous étudions les changements électriques locaux par microscopie à force électrostatique (noté EFM) des verres Ag₅, Ag₁₅ et Ag₂₅.

L'EFM apporte des informations sur la nature de l'interaction entre deux électrodes (pointe-échantillon) lorsque le système est polarisé. Plus particulièrement, le mode EFM permet de mesurer le gradient de force électrostatique entre la pointe et l'échantillon à partir de la variation de fréquence de résonance de l'oscillateur (levier+pointe). En effet, le décalage de la fréquence de résonance mesuré ($\Delta f = f^* - f_0$) est directement proportionnel au gradient de la force d'interaction (cf Annexe B-3). Ainsi, nous avons accès aux interactions entre la pointe et l'échantillon modifiées par l'application d'une tension, et donc aux variations locales de propriétés électriques du matériau.

Dans cette configuration expérimentale la topologie est enregistrée dans un premier passage en mode « tapping », suivi par un deuxième passage décalé en hauteur (mode « lift », 30 nm pour nos expériences) au cours duquel la pointe est polarisée et le levier est maintenu à la fréquence de résonance par une boucle de régulation (asservissement sur la phase de l'oscillateur maintenue à zéro par décalage de fréquence) qui permet d'acquérir une image du gradient d'interaction.

Les mesures sont effectuées dans les conditions ambiantes avec une pointe commerciale PtIr5, supportée par un levier de constante de raideur de 2 N.m^{-1} , de résistivité comprise entre $0,01$ et $0,02 \text{ } \Omega.\text{cm}$, et une fréquence de vibration de 60 kHz .

Les balayages sont effectués sur les verres fraîchement fracturés afin d'éliminer toute contribution venant d'une oxydation locale.

Les mesures EFM permettent d'obtenir des informations sur la permittivité diélectrique des deux phases. La capacité du système « pointe-échantillon » est modélisée par un circuit équivalent simple, formé par deux condensateurs en série (modèle plan-plan capacitif). L'un correspond à la région D comprise entre la pointe et l'échantillon (C_0), région dans laquelle la permittivité est ϵ_0 et l'autre correspond à l'échantillon ($C_{\text{éch}}$) dont la permittivité est $\epsilon_{\text{éch}}$ (Figure B-12). L'expression des condensateurs C est celle de condensateurs à plan infini :

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{d} \text{ et } C_{\text{éch}} = \frac{\epsilon_{\text{éch}} \cdot S}{D}. \quad (\text{B-2})$$

D est la distance entre la pointe et l'échantillon, d est la profondeur de l'interaction et V est la différence de tension entre la pointe et l'échantillon.

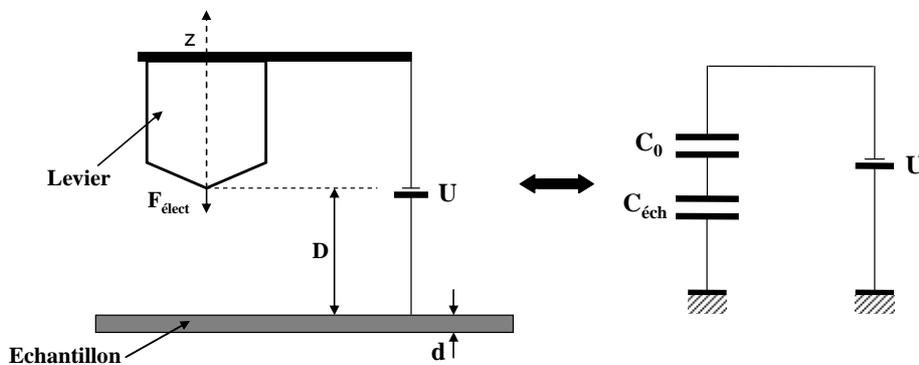


Figure B-12 : Illustration schématique de la spectroscopie à force électrostatique sur les verres conducteurs ioniques. Modèle de circuit équivalent du système pointe-échantillon.

Le changement de fréquence (Δf) étant proportionnel au gradient de force électrique, nous avons :

$$\Delta f = - \frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{\text{elect}}}{\partial z} \quad (\text{B-3})$$

f_0 est la fréquence de résonance et k est la constante de rigidité du levier.

La force électrique est décrite par l'équation :

$$F_{\text{elect}} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2 \quad (\text{B-4})$$

En combinant les équations (B-2), (B-3) et (B-4) nous notons que le changement de fréquence (Δf) est proportionnel au carré de la tension appliquée :

$$\Delta f = \frac{f_0}{2k} \frac{S \epsilon_0 \epsilon_{\text{ech}}^3}{(D \epsilon_{\text{ech}} + d \epsilon_0)^3} U^2 \approx \frac{\epsilon_0 S}{(D + d \epsilon_0 / \epsilon_{\text{ech}})^3} U^2 \quad (\text{B-5})$$

S est la surface explorée.

La concavité de la courbe parabolique correspondant à l'équation B-5 donne des informations sur la permittivité de l'échantillon (ϵ_{ech}). Pour tracer ces courbes, nous reportons les différences de fréquence (Δf) mesurées pour diverses valeurs de la tension U (valeurs comprises entre -4 V et +4 V) lorsque la pointe balaie tour à tour les zones riches et pauvres en argent.

La Figure B-13 présente les courbes paraboliques obtenues pour la phase riche et la phase pauvre en argent de l'échantillon Ag15. L'obtention d'une parabole confirme la validité du modèle proposé. La concavité correspondant à la phase riche en argent est plus importante que celle de la phase pauvre en argent, ce qui indique une permittivité plus grande pour la phase riche en argent.

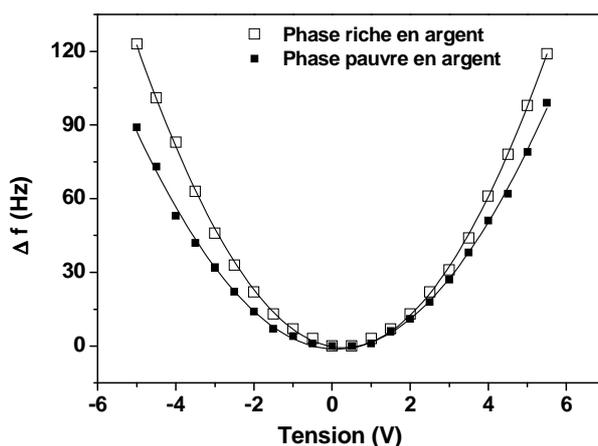


Figure B-13 : Courbes paraboliques obtenues à partir des mesures EFM de la phase riche en argent (conductrice) et de la phase pauvre en argent (non-conductrice) du verre Ag15.

La Figure B-14 présente les courbes paraboliques obtenues pour la phase riche en argent (conductrice) et la phase pauvre en argent (non-conductrice) des verres Ag5, Ag15 et Ag25. Nous constatons que la concavité des courbes paraboliques augmente avec la teneur en argent.

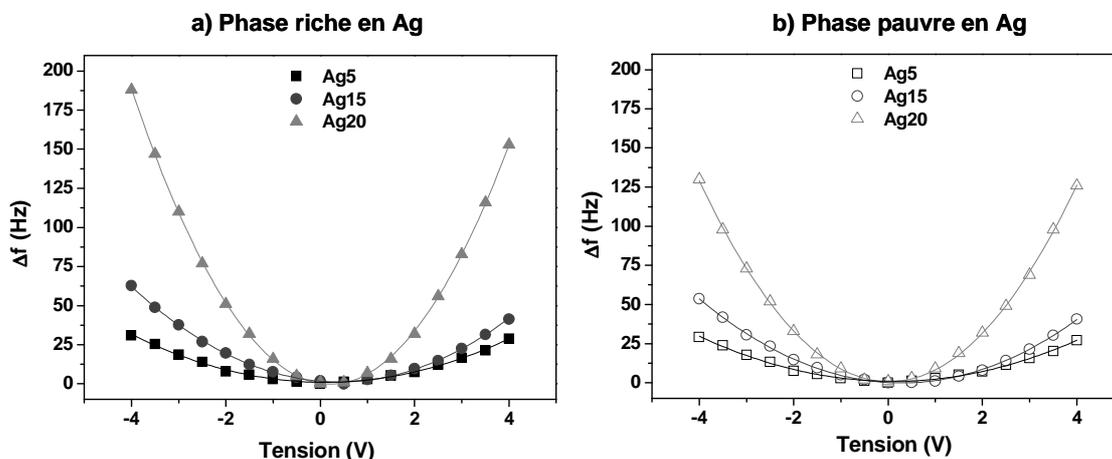


Figure B-14 : Courbes paraboliques obtenues par EFM des phases a) riche et b) pauvre en argent des verres Ag5, Ag15 et Ag25.

Puisque la concavité des paraboles augmente avec l'augmentation de la teneur en argent la permittivité augmente aussi en accord avec le modèle plan-plan simple (B-5). En tenant compte du fait que la permittivité et la composition sont liées, les résultats démontrent que la composition de chaque phase change avec la teneur globale en argent dans l'échantillon.

II-2-c- Etude de la résistance de chaque phase

Les mesures de microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) permettent d'étendre les études au comportement électrique des deux phases des verres Ag10, Ag15 et Ag20.

L'appareillage de microscopie à force atomique conductrice est un microscope à force atomique, Nanoscope Dimension 3100 (Veeco), équipé d'une extension TUNA (Tunneling Atomic Force Microscopy) qui permet de mesurer un courant local lorsque l'échantillon est polarisé. Nous obtenons ainsi simultanément une image en contraste de courant et une image topologique du domaine balayé.

Les expériences sont effectuées dans les conditions ambiantes avec une pointe commerciale diamantée, supportée par un levier de constante de raideur de $0,17 \text{ N.m}^{-1}$, de résistivité comprise entre $0,01$ et $0,02 \text{ }\Omega\text{.cm}$. La résistance de contact due à la pointe est de l'ordre de $10 \text{ k}\Omega$. Les mesures sont effectuées sur les verres fraîchement fracturés afin d'éliminer toute contribution venant d'une oxydation locale.

La Figure B-15 présente l'image en courant de l'échantillon Ag20. Le contraste électrique met clairement en évidence la séparation de phase observée précédemment par EFM (Figure B-15-b). La phase connectée (phase foncée) est une phase riche en argent qui inclut des nodules de la seconde phase (pauvre en argent).

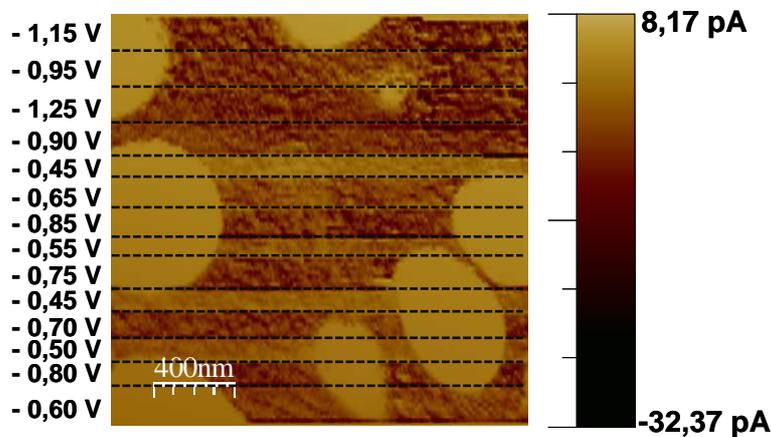


Figure B-15 : Image en courant ($-1,15 \leq U \leq -0,60 \text{ V}$) de la séparation de phase dans le verre Ag20.

L'image en contraste de courant met en évidence des différences de courant entre les deux phases (Figure B-15).

Quelle que soit la tension appliquée le courant mesuré lorsque nous traversons la zone pauvre en argent est dans la limite de mesure de l'appareillage. Par contre, le courant varie en fonction de la tension appliquée lorsque la pointe passe sur la phase riche en argent. Cela suggère une plus grande conductivité de la phase riche en argent en comparaison à celle de la phase pauvre en argent.

A partir des mesures C-AFM, nous obtenons des courbes I-V des phases riches en argent des verres Ag10, Ag15 et Ag20 (Figure B-16). Les courbes sont obtenues par la mesure du courant de la phase en fonction de tension appliquée de polarisation négative. Nous constatons des variations linéaires du courant (loi d'Ohm) en fonction de la tension pour les

trois compositions. La pente des droites augmente avec l'augmentation de la teneur en argent dans les verres. Ces changements sont plus importants pour l'échantillon Ag20.

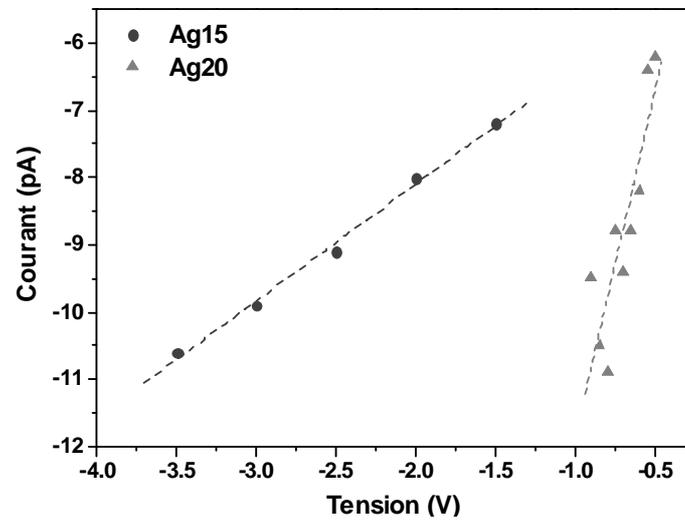


Figure B-16 : Courbes I-V locales obtenues par C-AFM effectuées sur les phases riches en argent des verres Ag15 et Ag20.

A partir de la régression linéaire de la droite et de la loi d'Ohm, $U = R.I$, nous estimons la résistance R autour de 97-750 $G\Omega$ selon l'échantillon. Nous supposons le contact comme circulaire et de nature ohmique, la relation entre R et ρ sera donnée par la formule basique de diffusion de la résistance :

$$R \sim \frac{\rho}{4r} \quad (\text{B-6})$$

où r est le rayon de contact ⁽³²⁾. En considérant le rayon de la pointe à $r \sim 10$ nm, nous obtenons des valeurs de la conductivité de la phase riche en argent égale à $\sigma \sim 4,4 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\sigma \sim 3 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour les échantillons Ag15 et Ag20 respectivement (Tableau B-4). Les valeurs de conductivité obtenues par les mesures C-AFM sont donc plus faible d'un à deux ordres de grandeur que celles obtenues avec des mesures conventionnelles d'impédances complexe ^(7, 14). L'évolution de la conductivité est en accord avec la teneur en argent.

x (% at. Ag)	σ (S.cm⁻¹) Impédance complexe	σ (S.cm⁻¹) C-AFM, phase riche Ag
15	$4,6.10^{-5}$	$4,4.10^{-7}$
20	$4,6.10^{-5}$	3.10^{-6}

Tableau B-4 : Valeurs de la conductivité des verres Ag15 et Ag20 obtenues par impédance complexe et de la conductivité de la phase riche en argent obtenue par C-AFM.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la conductivité des échantillons dans le système Ag-Ge-Se dans la région de haute conduction ionique ($x > 8-10$ % at. Ag) est produit par une augmentation de la conductivité de la phase riche en argent.

II-3- Discussion

Les images obtenues par microscopie électronique à émission de champ et par microscopie à force électrostatique des verres Ag0 à Ag25 permettent de mieux comprendre les différences de conductivité observées pour les verres ayant des teneurs en argent différentes. Les verres présentent une séparation de phase avec une phase riche et une phase pauvre en argent. Pour $x \leq 10$ % at. Ag, des nodules de phase riche en argent sont enrobés dans la phase pauvre en argent. Pour $x > 10$ % at., il y a percolation de la phase riche en argent. Cette percolation entraîne un saut de conductivité qui est observé lors des mesures d'impédance complexe^(17, 18). Ce phénomène est similaire à celui observé dans d'autres verres hétérogènes à base de soufre : Ag₂S-Ge₂S₂ et Ag₂S-As₂S₃^(12, 33).

Les mesures effectuées par microscopie à champ proche : EFM et C-AFM permettent d'étudier sélectivement le changement de comportement électrique (permittivité et conductivité) des deux phases présentes dans les verres. L'EFM montre une augmentation de la permittivité relative de chaque phase avec la teneur en argent. Les mesures C-AFM des phases riches en argent montrent une augmentation de la conductivité locale avec la teneur en argent. L'évolution de cette conductivité est en accord avec les mesures effectuées par spectroscopie d'impédance complexe. Ces mesures montrent que les caractéristiques des phases changent avec la composition du verre. La phase riche en argent doit s'enrichir en argent avec l'augmentation de la teneur en argent.

III- Etudes par spectroscopie micro-Raman et infra-rouge

Dans cette partie, nous avons fait une étude des états vibrationnels des verres massifs, Ag₀, Ag₃, Ag₅, Ag₁₀, Ag₁₅, Ag₂₀ et Ag₂₅, en fonction de la teneur en argent.

Les verres Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x} où x = 2, 4, 6, 10 et 25 % at. Ag ont déjà été étudiés par spectroscopie Raman ⁽⁶⁾. Nous avons complété l'étude en travaillant sur un plus grand nombre de compositions, en utilisant différentes longueurs d'onde lors des mesures Raman et en effectuant des mesures par spectroscopie infra-rouge (IR) et diffusion inélastique des neutrons (INS).

En effet, les études structurales sur les verres, matériaux désordonnés, demandent généralement le couplage de différentes techniques expérimentales permettant de sonder la structure à différentes échelles. Nous définissons en général la structure à courte distance (premiers voisins), à distance intermédiaire (polyèdre) et à moyenne distance (dizaine d'Angstrom). Les spectroscopies vibrationnelles sont souvent utilisées pour l'étude de la structure à distances courte et intermédiaire.

Dans un premier temps nous étudions la bande passante optique des verres par des mesures de transmission afin d'évaluer les meilleures excitations Raman pour nos échantillons. Puis nous procédons à l'identification des différents modes de vibration actifs en Raman et IR dans les verres Ge_{0,25}Se_{0,75}. Ensuite nous analysons à travers l'évolution des modes l'influence de la teneur en argent (x) sur la structure des verres Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x} par spectroscopie micro-Raman, IR et diffusion inélastique des neutrons en temps de vol (INS). Puis nous sondons la stabilité et les modifications induites sur la structure des verres Ag₅ et Ag₂₅ en température et sous pression.

III-1- Principe de la spectroscopie vibrationnelle

Pour étudier les modes de vibration associés à une liaison l'approche la plus simple est de partir de l'approximation harmonique des vibrations. Le modèle (ressort+masse) permet alors de montrer le lien entre la fréquence propre de vibration, la masse et la constante de raideur du ressort. Si nous appliquons ce modèle à une liaison entre deux atomes A et B :

$$\nu(\text{Hz}) = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{B-7})$$

k , la constante de force de la liaison, est proportionnelle à l'énergie de liaison, μ est la masse réduite des deux atomes A et B. Ainsi, plus une liaison entre deux atomes sera forte, plus la fréquence de vibration sera élevée. Plus la masse des atomes A et B sera élevée, plus la fréquence de vibration sera basse.

Les verres étant formés de polyèdres en 2 ou 3 dimensions, plusieurs types de modes de vibrations peuvent apparaître : des modes d'étirement, ou "stretching", modes qui concernent la vibration de la molécule le long des liaisons, et des modes faisant intervenir une variation de l'angle des liaisons : flexion ou déformation. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées (noté d) ou hors du plan (noté g). Il y a aussi possibilité de déformations symétriques et asymétriques.

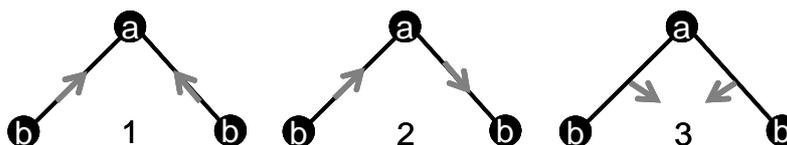


Figure B-17 : Modes de vibration pour une molécule AB_2 : 1- élévation symétrique, 2- élévation asymétrique et 3- déformation

III-1-a- Diffusion Raman

La diffusion Raman est issue d'une interaction de type inélastique entre un rayonnement monochromatique et une molécule en vibration. Soit P le moment dipolaire de la molécule en vibration, nous pouvons relier le moment au champ excitateur à travers la polarisabilité α

$$P = \alpha \cdot E \quad (\text{B-8})$$

Si le champ est donné par la radiation électromagnétique de fréquence $\nu_0(\text{Hz})$ alors :

$$P = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \nu_0 \cdot t) \quad (\text{B-9})$$

où t est le temps et E_0 est le champ électrique maximum (V/m).

Supposons que cette molécule irradiée polarisable vibre avec une fréquence ν_{vib} , x qui traduit le déplacement par rapport à la position d'équilibre sera donné par :

$$x = x_0 \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \nu_{\text{vib}} \cdot t) \quad (\text{B-10})$$

où x_0 est le déplacement maximal et ν_{vib} la fréquence vibrationnelle (Hz).

Si la distorsion pendant la vibration est susceptible de modifier la polarisabilité, celle-ci se distordant périodiquement, il vient :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\delta\alpha}{\delta X} \cdot x \quad (\text{B-11})$$

où α_0 est la polarisabilité de la molécule dans sa position d'équilibre et $\frac{\delta\alpha}{\delta X}$ est le taux de changement de la polarisabilité avec le déplacement autour de la position d'équilibre. Par conséquent la variation de la polarisabilité quand la molécule vibre sera de la forme :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\delta\alpha}{\delta X} \cdot x_0 \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_{\text{vib}} \cdot t) \quad (\text{B-12})$$

et
$$P = \alpha_0 \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_0 \cdot t) + \frac{\delta\alpha}{\delta X} \cdot x_0 \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_{\text{vib}} \cdot t) \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_0 \cdot t) \quad (\text{B-13})$$

$$P = \alpha_0 \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_0 \cdot t) + \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta\alpha}{\delta X} \cdot x_0 \cdot [\cos(2\pi(\nu_{\text{vib}} + \nu_0)t) + \cos(2\pi(-\nu_{\text{vib}} + \nu_0)t)] \quad (\text{B-14})$$

Ainsi, le dipôle induit dans un système moléculaire vibrant à la fréquence ν_{vib} et irradié à la fréquence ν_0 variera comme ν_0 et aussi comme $(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$ et $(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$.

La relaxation spontanée doit être accompagnée de l'émission d'une radiation que nous décrivons comme de la diffusion. Le premier terme de l'équation (B-13) correspond à la diffusion Rayleigh à la fréquence ν_0 (processus élastique, sans changement d'énergie par rapport à la source), le deuxième terme correspond à la diffusion Raman Anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$) et le troisième terme correspond alors à la diffusion Raman Stokes ($\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$). A température ambiante, nous mesurons la diffusion Raman Stokes car dans ce cas l'intensité diffusée est plus intense. Le spectromètre est centré sur la raie excitatrice et la lecture en cm^{-1} correspond alors directement à ν_{vib} .

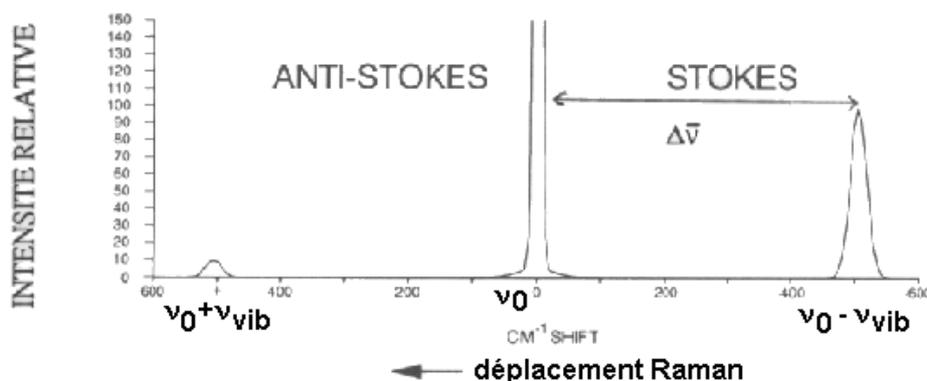


Figure B-18 : Extrait de "Fourier transform Raman Spectroscopy" instrumentation and chemical applications (P.J. Hendra, C. Jones, G. Warnes) Ellis Horwood, 1991.

III-1-b- Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie IR permet de mesurer la transmission d'un faisceau infra-rouge à travers un échantillon. L'intensité transmise est reliée à l'épaisseur de l'échantillon et à son coefficient d'absorption par la loi de Beer Lambert.

Soit un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ (ex : lumière), traversant un milieu transparent. L'intensité de ce rayonnement subit une diminution exponentielle en fonction de la distance parcourue et de la densité des espèces absorbantes dans ce milieu.

$$I(\lambda, X) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\alpha X r} \quad (\text{B-15})$$

I_0 est l'intensité de la lumière incidente.

I est l'intensité de la lumière sortante.

α est le coefficient d'absorption (en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}$).

X est la longueur du trajet optique (en m ou en cm).

r est la concentration de l'entité absorbante, atomes ou molécules, dans le milieu (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

La valeur du coefficient d'absorption α varie entre différents matériaux et aussi avec la longueur d'onde pour un matériau particulier. Elle est définie par l'équation :

$$\alpha = \frac{2 \cdot \omega \cdot k}{c} = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \quad (\text{B-16})$$

ω est la pulsation angulaire du rayonnement électromagnétique.

k est la partie complexe de l'indice de réfraction qui exprime l'atténuation de l'énergie du rayonnement électromagnétique à travers le milieu.

c est la célérité du rayonnement électromagnétique dans le vide.

L'interaction entre le rayonnement IR et une molécule implique l'interaction du champ électrique oscillant du rayonnement avec le moment dipolaire électrique de la molécule ou de la liaison. Pour qu'une molécule absorbe un rayonnement IR deux conditions sont requises :

- la fréquence de vibration du champ électrique correspond à une pulsation propre de vibration de la molécule
- la vibration de la molécule doit induire une variation du moment dipolaire (par exemple molécules asymétriques ou mouvements de vibration asymétriques).

Pour faire des mesures d'absorption, l'utilisation d'échantillons massifs conduit souvent à une absorption totale. Il faut généralement diluer la poudre du matériau dans un matériau relativement transparent dans le domaine étudié. Cependant, il est possible d'avoir recours à des mesures de réflexion pour travailler sur des échantillons massifs. Le spectre de

réflectance diffère du spectre d'absorbance. En effet, la réflectance étant liée à l'indice complet n^* , tandis que l'absorbance est reliée à la partie complexe uniquement, il faut avoir recours aux transformations de Kramers-Kröning pour relier les deux types de mesures.

III-2- Bande passante optique des verres $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$

Pour évaluer l'absorption des échantillons, des mesures de spectrophotométrie UV-Visible-NIR (Varian-Cary 5000) en transmission ont été effectuées, entre 300 et 2500 nm (Figure B-19). Les échantillons mesurés sont des verres massifs polis avec une suspension d'alumine de 0,3 μm de diamètre. Ils ont une faible épaisseur voisine de 0,3-0,4 mm pour permettre une meilleure transmission. La zone mesurée est limitée par un trou circulaire de 1 mm de diamètre.

Nous obtenons de bonnes transmissions (comprise entre 50 et 70 %) pour les échantillons contenant 0 et 5 % at. Ag (Figure B-19-a), par contre la transmittance des verres plus riches en argent (≥ 10 % at. Ag) est très faible ($\sim 0,4$ %) (Figure B-19-b). Par ailleurs, le seuil d'absorption des verres change de façon importante avec l'ajout d'argent dans le verre. Il y a une différence d'environ 450 nm entre les échantillons contenant 0 et 5 % at. Ag (Figure B-19).

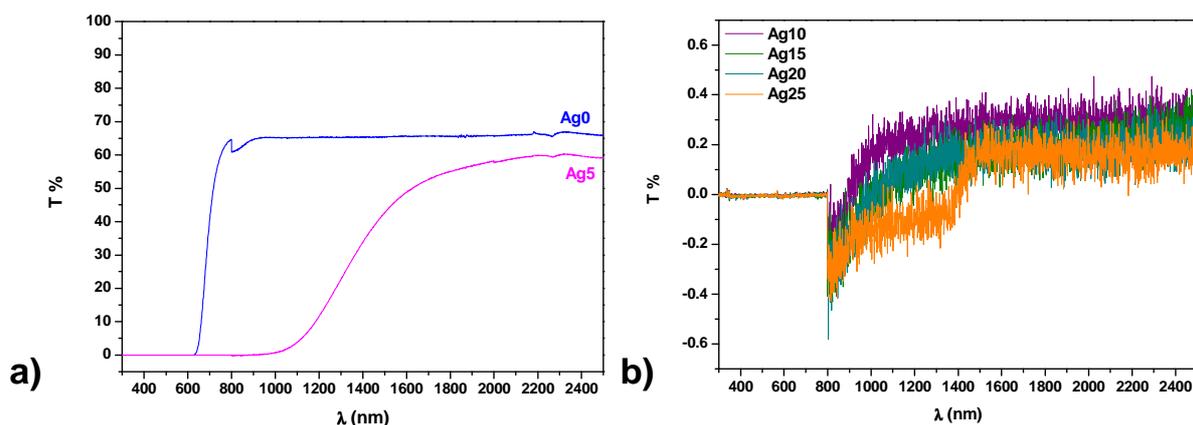


Figure B-19 : a) et b) Spectres en transmission des verres Ag0, Ag5, Ag10, Ag15, Ag20 et Ag25.

Dans le cas des échantillons Ag0 et Ag5, il n'y a pas de séparation de phase ou une séparation de phase avec des nodules très petits de taille largement inférieure aux longueurs d'onde utilisées lors des mesures de spectrométrie UV-Vis-IR (Figure B-4 et Figure B-5).

A partir de Ag10 (Figure B-19-b), les échantillons présentent une séparation de phase (phase riche et pauvre en argent) avec la présence de nodules de taille importante du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde utilisées en spectrophotométrie. Dans ce cas il y a diffusion du faisceau ce qui explique l'absence de transmission lors des mesures, Figure B-19-b.

L'évolution du seuil d'absorption des verres Ag0 et Ag5 peut s'expliquer par l'introduction d'argent dans la matrice vitreuse. Ces verres étant des semi-conducteurs nous pouvons relier l'absorption observée à une transition à travers le gap. Le seuil d'absorption est alors relié à l'énergie de gap (E_g).

Une diminution du gap optique ($E_{g,opt}$) avec l'augmentation de la teneur en argent a été montré dans les films chalcogénures dopés à l'argent (As-S, As-Se, Sb-S, Ge-Se, Ge-S et Ge-Sb-S) ⁽³⁴⁾. Les mesures de transmission optique (T), l'indice de réfraction (n) et $E_{g,opt}$ indiquent que l'argent interagit avec la matrice hôte. La diminution de E_g avec l'augmentation de la teneur en l'argent est associée à une plus grande énergie de liaison Ag-Se par rapport à celle des liaisons Se-Se ^(34, 35). En effet, une étude des films Ag-Ge_{0,33}Se_{0,67} montre que l'ajout d'argent change la bande de valence et spécialement les bandes 4s du germanium et du sélénium. Les états 4s du germanium et du sélénium sont partiellement hybridés pour former des états liants avec les atomes d'argent. Ce qui entraîne une réduction du gap et une diminution du seuil d'absorption ⁽³⁶⁾. Nos résultats sur des échantillons massifs sont en accord avec la littérature sur les films.

III-3- Spectroscopie micro-Raman et infra-rouge des verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($0 \leq x \leq 25$ % at. Ag) à l'ambiante

Dans cette partie nous étudions l'évolution structurale des verres de différentes concentrations en argent : Ag0, Ag3, Ag5, Ag10, Ag15, Ag20 et Ag25 par spectroscopie Raman, IR et diffusion inélastique des neutrons.

III-3-a- Paramètres expérimentaux

III-3-a-i- Spectroscopie Raman

Les mesures de spectroscopie Raman sont effectuées en utilisant deux longueurs d'onde différentes. Une série de mesures est faite sur un spectromètre fonctionnant en mode micro-Raman (Horiba Jobin Yvon, LabRam Aramis), avec une excitatrice de longueur d'onde 633 nm obtenue avec un laser He-Ne, une puissance de 17 mW à la sortie du laser, une résolution en hauteur de 1000 μm , un diamètre de faisceau de 100 μm et une fenêtre spectrale entre 50 et 600 cm^{-1} .

Si nous utilisons des puissances trop élevées nous créons un échauffement local au niveau de l'impact du laser pouvant aller jusqu'à la cristallisation de l'échantillon. De plus, l'argent diffuse très facilement sous l'effet du laser. Afin de réduire la puissance du laser et le phénomène d'échauffement sur l'échantillon nous avons utilisé des filtres $/10^4$ et $/10^5$.

La puissance du laser (17 mW) est connue à la sortie du laser, or il faut tenir compte des pertes se produisant entre la sortie du laser et l'arrivée sur l'échantillon. Des mesures ont été effectuées sur l'échantillon afin de connaître la puissance exacte appliquée sur l'échantillon. Pour un filtre $/10^4$ la puissance réelle est de 50 μW et pour un filtre $/10^5$ la puissance réelle est de 8,3 μW . Nous avons fait trois mesures par échantillon afin de vérifier l'homogénéité des échantillons.

Une autre série de mesures a été effectuée sur un spectromètre Raman à transformée de Fourier (Bruker RFS100) équipé d'un filtre notch, avec une excitatrice à 1064 nm de longueur d'onde obtenue avec un laser YAG, de 4 cm^{-1} de résolution, de fenêtre spectrale comprise entre -1500 et 3500 cm^{-1} en réalisant 50 scans d'accumulation. Dans ce cas il est

possible de régler la puissance du laser, nous avons utilisé deux puissances 15 et 30 mW. Comme dans le cas précédent la puissance (15 et 30 mW) est mesurée à la sortie du laser. Les puissances réelles sont aussi mesurées sur l'échantillon : 15 mW à la sortie du laser correspond à 2,6 mW sur l'échantillon et 30 mW correspond à 6,2 mW.

Quelles que soient les puissances et les filtres utilisés les mesures ont conduit à des spectres semblables. Les spectres mesurés à plus faible puissance sont plus bruités et donc moins faciles à exploiter, mais les modes et les évolutions observés sont les mêmes. Pour la suite, je présenterai seulement les spectres correspondant à une puissance de 50 μ W pour 633 nm de longueur d'onde et 6,2 mW pour 1064 nm de longueur d'onde ce qui reste des puissances relativement faibles. Dans les deux cas, le diamètre du spot des faisceaux laser est supérieur à 1 μ m.

Les échantillons massifs ont été mis sous la forme de morceaux plans de dimension minimale 5 mm x 5 mm. Afin d'éviter toute diffusion du laser lors de l'analyse, une face est polie optiquement jusqu'à 0,3 μ m avec une suspension d'alumine.

III-3-a-ii- Spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouge (IR) sont obtenus avec un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier (Bruker, IFS66V/S) équipé d'un détecteur refroidi à l'azote MCT (mercury-cadium telluride). Les spectres sont enregistrés entre 20 et 650 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} et 20 scans. Les mesures d'absorption sont faites sur un mélange de poudres compactées (verre + polyéthylène). Le polyéthylène est relativement transparent dans l'IR lointain. La contribution du polyéthylène est ensuite soustraite automatiquement (cf annexe A-1 : spectre du polyéthylène). Par contre, cette soustraction n'est pas absolue puisque la quantité de polyéthylène utilisée n'a pas été mesurée.

Les mesures en réflexion ont été effectuées sur les échantillons préparés pour la spectroscopie Raman.

III-3-a-iii- Diffusion inélastique des neutrons

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons en temps de vol ont été effectuées à l'institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble sur l'instrument IN4. Nous avons effectué les

mesures sur des poudres placées dans une feuille d'aluminium disposée dans un porte échantillon en cadmium avec une fenêtre de 3x4 cm. L'échantillon est placé à 45 ° par rapport au faisceau de neutrons. Nous avons travaillé sous vide statique. Deux types de mesure ont été effectuées : une première série avec $\lambda=1,1 \text{ \AA}$ à $T=10 \text{ K}$ pour les échantillons Ag0, 5, 8, 15, 20 et 25 et une seconde série avec $\lambda=2,4 \text{ \AA}$ à $T=300 \text{ K}$ pour les échantillons Ag5, 15 et 25. Les données sont ensuite traitées et normalisées à l'aide d'un programme permettant de soustraire le bruit et la contribution de l'aluminium mais aussi de tracer la densité d'état vibrationnelle (VDOS) en fonction de l'énergie. La relation $E(\text{eV}) = \frac{1239,8}{E(\text{nm})}$ permet de tracer le VDOS en fonction du nombre d'onde et ainsi comparer les résultats à la spectroscopie Raman et IR.

III-3-b- Verres Ge_{0,25}Se_{0,75}

L'étude des caractéristiques vibrationnelles des verres Ge_ySe_{1-y} où $0 \leq y \leq 0,4$ a fait l'objet de nombreuses recherches⁴⁻¹³. D'une façon générale, les bandes observées sont larges ce qui est caractéristique d'une structure amorphe.

Le spectre Raman de l'échantillon Ag0 (Figure B-20-a) est principalement composé d'une bande intense et relativement étroite située à 198 cm^{-1} ($\nu_{1(\text{CS})}$). Cette bande possède un épaulement relativement étroit vers 215 cm^{-1} ($\nu_{1(\text{ES})}$). Une bande plus large est observée vers 255 cm^{-1} ($\nu_{\text{Sen}2}$), l'ajustement des courbes peut être amélioré par l'ajout d'une contribution vers 235 cm^{-1} ($\nu_{\text{Sen}1}$). Nous observons après déconvolution une bande très large et peu intense près de 310 cm^{-1} (ν_3).

Le spectre IR en absorbance du même échantillon (Figure B-20-b) présente certaines signatures aux mêmes fréquences qu'en Raman. Nous observons également une bande assez intense centrée sur 70 cm^{-1} (ν_2, ν_4) dans une région non mesurée en Raman. La bande la plus intense est située à 255 cm^{-1} ($\nu_{\text{Sen}2}$) avec un très léger épaulement à 240 cm^{-1} ($\nu_{\text{Sen}1}$). Une bande assez faible apparaît à 191 cm^{-1} ($\nu_{1(\text{CS})}$). Pour finir, nous observons une bande à 300 cm^{-1} (ν_3).

Le spectre des densités d'états vibrationnels (VDOS) obtenu par diffusion inélastique des neutrons (Figure B-20-c) présente une bande principale à 275 cm^{-1} ($\nu_{\text{Sen}2}$). Un épaulement sur la droite plus important apparaît à 310 cm^{-1} (ν_3). Une bande bien définie est située à 205 cm^{-1} ($\nu_{1(\text{CS})}$). Une bande assez large est aussi observée entre 50 et 100 cm^{-1} (ν_2, ν_4).

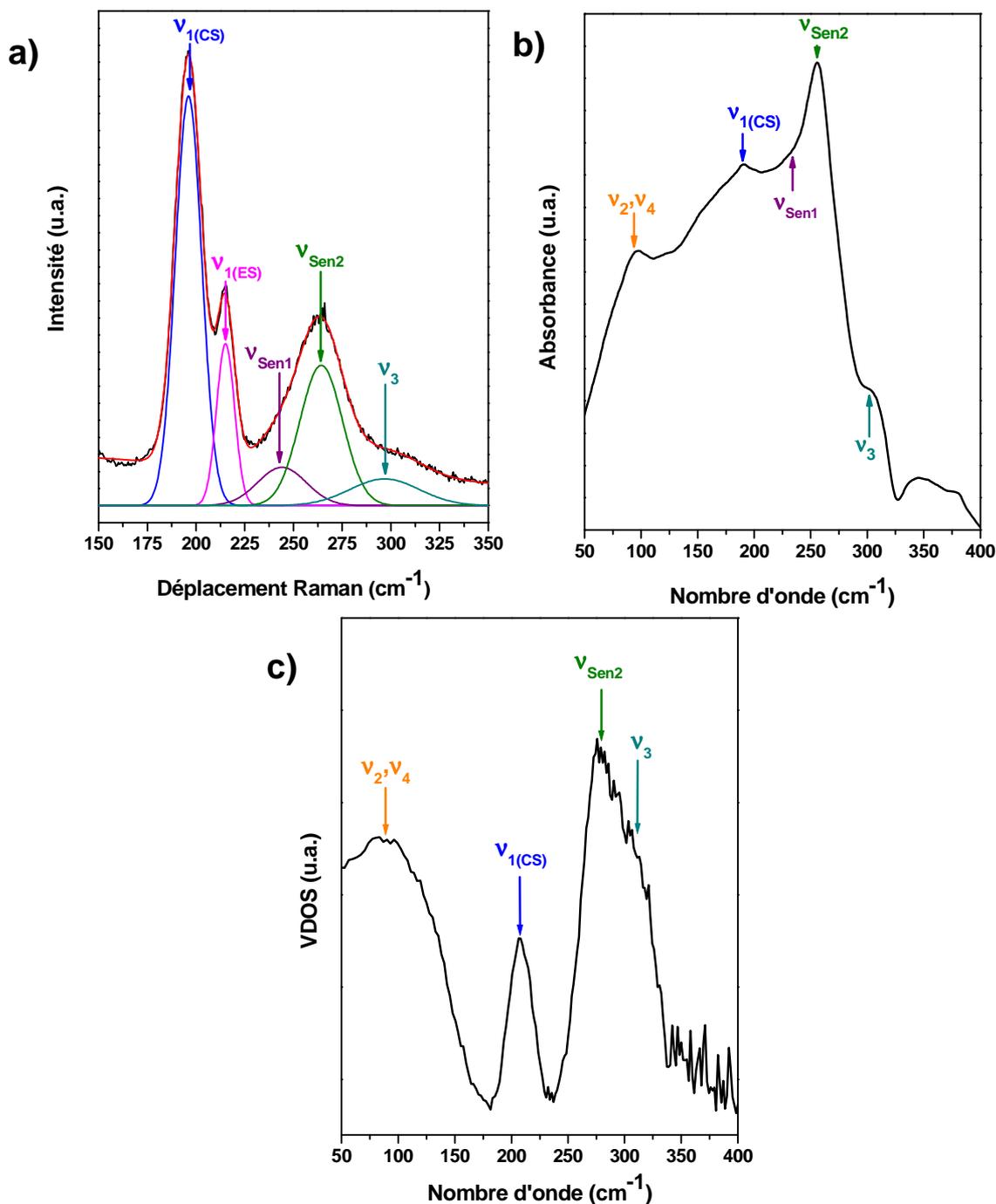


Figure B-20 : a) Spectre Raman, $\lambda=633$ nm b) Spectre IR en transmission et c) Densité d'état vibrationnel (VDOS) obtenu par diffusion inélastique de neutrons à temps de vol avec $\lambda=1,2$ Å de l'échantillon $Ge_{0,25}Se_{0,75}$ (Ag0).

Les caractéristiques vibrationnelles des verres Ge_ySe_{1-y} où $y < 0,33$ peuvent être en partie comprises en considérant ces verres comme formés d'entités $GeSe_{4/2}$ tétraédriques, connectées entre elles par des ponts Se-Ge-Se, et de chaînes de sélénium. Pour les tétraèdres $GeSe_{4/2}$ de symétrie tétraédrique, la théorie des groupes prévoit un mode d'élongation

totalelement symétrique $\nu_1(A_1)$ actif en Raman, un mode d'élongation asymétrique $\nu_3 (F_2)$ actif en IR et en Raman et deux modes de déformation ν_2 et ν_4 actifs en IR.

De nombreuses études spectroscopiques ont participé à l'attribution des bandes observées soit en diffusion Raman soit en absorption infra-rouge. Nous avons répertorié dans le Tableau B-5 les attributions possibles pour les 6 modes vibrationnels caractéristiques des verres Ge_ySe_{1-y} où $y < 0,33$ observés par spectroscopies Raman, IR et INS.

Nom	Bande (cm^{-1})	Activité Raman	Activité IR	Attribution	Références
ν_2 et ν_4	60- 80	-	i	Flexion Td $GeSe_{4/2}$ (F_2)	(5)
$\nu_{1(CS)}$	198	i	f	Td $GeSe_{4/2}$ CS (A_1)	(37, 38)
$\nu_{1(ES)}$	215	i	f	Td $GeSe_{4/2}$ ES (A_1^c)	(37, 38)
ν_{Sen1}	240	f	i	Chaînes Se_n , (A_1)	(39-42)
				Chaînes Se_n parallèles	(43)
ν_{Sen2}	255	i	i	Chaînes Se_n (E)	(39, 40, 43)
				Anneaux Se_8	(41, 42, 44, 45)
ν_3	300	f	i	Td $GeSe_{4/2}$ (F_2)	(5, 37)

Tableau B-5 : Noms, positions, attributions et références des modes vibrationnels Raman et IR observés dans les verres $Ge_{0,25}Se_{0,75}$. i : activité intense et f : activité faible.

La bande $\nu_{1(CS)}$ observée à 198 cm^{-1} dans le spectre Raman est attribuée aux étirements symétriques des liaisons Ge-Se dans les tétraèdres $GeSe_{4/2}$ partageant un sommet (Figure B-21). L'épaulement $\nu_{1(ES)}$ à 215 cm^{-1} est attribué aux étirements symétriques des Ge-Se de deux tétraèdres joints par cette arête (Figure B-21).

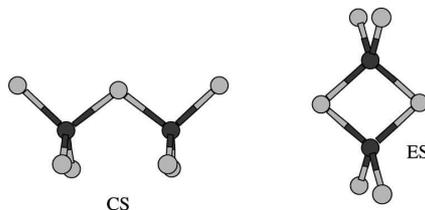


Figure B-21 : Modèles des tétraèdres partageant un sommet (CS) et une arête (ES) ⁽³⁷⁾

L'attribution des bandes situées vers 240 cm^{-1} (ν_{Sen1}) et 255 cm^{-1} (ν_{Sen2}) est plus controversée. La bande ν_{Sen2} est généralement attribuée dans la littérature à l'étirement symétrique des liaisons Se-Se soit dans des chaînes Se_n soit dans des anneaux Se_8 . A notre avis, la position et la largeur de la bande observée dans notre cas sont plutôt caractéristiques de chaînes Se_n et non d'anneaux Se_8 , car la bande correspondant aux anneaux est plutôt centrée sur 250 cm^{-1} est étroite. De plus, il a été montré que les anneaux Se_8 sont présents dans les verres $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ où $y \leq 0,19$. Pour $y > 0,19$ un déplacement et un élargissement de la bande ont été observés et dans ce cas elle est attribuée au mode de vibration associé aux liaisons Se-Se dans les chaînes Se_n ⁽³⁸⁾. Dans la littérature, la bande ν_{Sen1} est attribué à l'étirement asymétrique des liaisons Se-Se dans les chaînes Se_n ou à l'étirement des liaisons Se-Se dans les chaînes Se_n dites « parallèles » ⁽⁴³⁾. Toutefois, la présence marquée de ce mode en spectroscopie IR (Figure B-20-b) laisse plutôt suspecter une origine de type « étirements asymétriques » des liaisons Se-Se dans les chaînes Se_n .

La bande ν_3 observée à 300 cm^{-1} en Raman est attribuée à l'élongation asymétrique des liaisons Ge-Se dans les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ partageant un sommet ^(5, 37). Cette attribution est confirmée par une contribution importante de ce mode dans le spectre IR (Figure B-20-b).

Pour finir les bandes ν_2 et ν_4 observés entre $60\text{-}80\text{ cm}^{-1}$ en IR et INS sont attribuées à deux modes asymétriques basses fréquences associés à la flexion des angles Se-Ge-Se dans les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ partageant un sommet ⁽⁵⁾.

III-3-c- Influence de l'argent sur la structure des verres $\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$

Afin de comprendre l'évolution de la structure des verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ où $0 \leq x \leq 25\text{ \% at.}$, en fonction de la teneur en argent, il est important de s'appuyer à la fois sur les mesures obtenues par spectroscopie Raman (Figure B-22), IR (Figure B-27) et la diffusion inélastique des neutrons (Figure B-28) qui sont des mesures complémentaires permettant de voir les différents modes de vibrations présents dans les verres.

Comme nous allons le voir, les évolutions observées avec les différentes méthodes sont très cohérentes entre elles.

Dans un premier temps, nous étudions les spectres obtenus par spectroscopie Raman aux deux longueurs d'onde : 633 et 1064 nm (Figure B-22). Dans les deux cas, nous observons les mêmes modes de vibration et les mêmes évolutions. Les spectres effectués avec une excitatrice de longueur d'onde 633 nm (Figure B-22-a) présentent des différences d'intensités qui se manifestent très clairement par un bruit intense des spectres dès que la teneur en argent dépasse 5 % at. Ag. Par contre, cet effet n'est pas marqué dans les spectres mesurés avec une excitatrice de 1064 nm de longueur d'onde (Figure B-22-b).

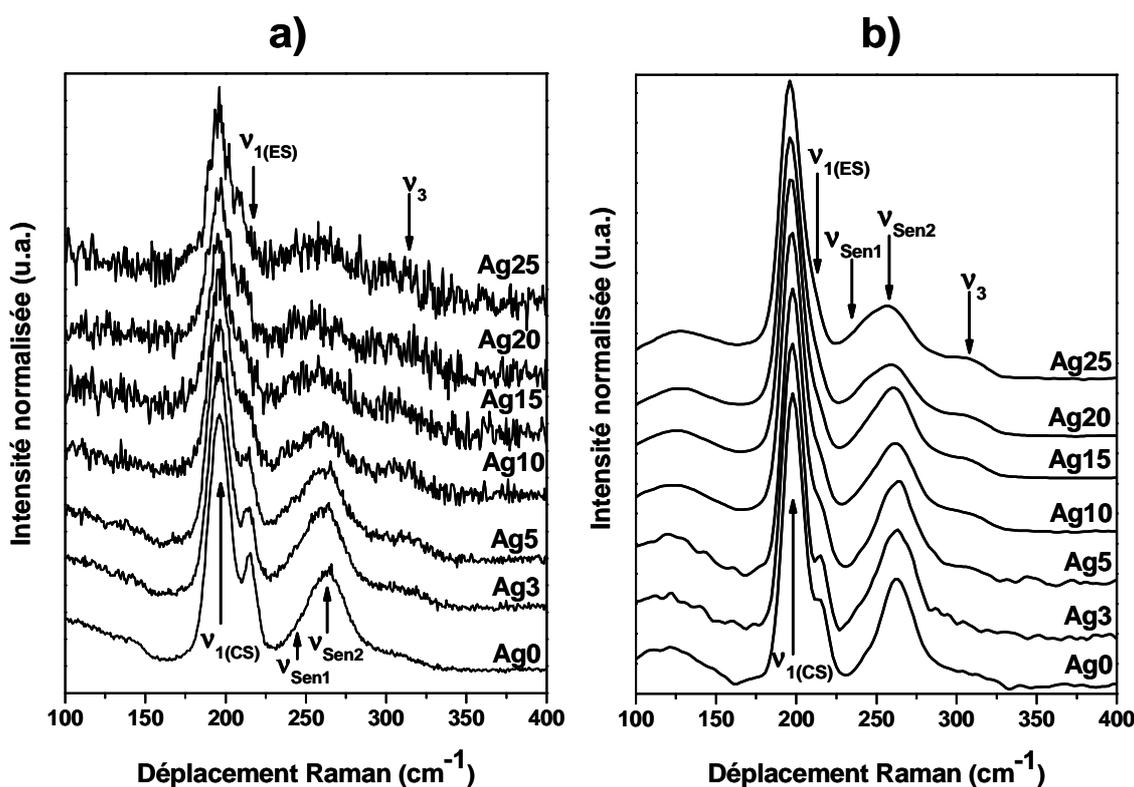


Figure B-22: Spectres Raman de $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$ où $x=0, 3, 5, 10, 15, 20$ et 25 % at. Ag a) $\lambda=633$ nm, $P=50$ μ W et b) $\lambda=1064$ nm, $P=6,2$ mW.

Nous constatons une différence de qualité des spectres entre l'utilisation d'une excitatrice de 633 nm et de 1064 nm. Cette différence s'explique par le contraste des puissances utilisées. La puissance du laser utilisée dans le cas de l'excitatrice de 633 nm est plus faible ($P = 50$ μ W) que celle utilisée avec l'excitatrice de 1064 nm ($P = 6,2$ mW). Les mesures en transmittance des échantillons (Figure B-19) permettent de comprendre ce phénomène : la longueur d'onde de 1064 nm se trouve dans une zone où les échantillons bien que fortement absorbants, ont une transmission non nulle. En revanche vers 633 nm, les échantillons se trouvent proches du seuil de transmission pour les composés inférieurs à 10 % at. Ag, puis dans la zone d'absorption totale pour les composés contenant plus d'argent,

$x \geq 10$ % at. Ag. La forte absorption observée sur les spectres Raman (633 nm) pour $x \geq 10$ % at. Ag est également observée par Mitkova *et al* lors de l'utilisation d'une excitatrice de 647,1 nm ⁽⁶⁾. Cette absorption est reliée au changement de conductivité des verres contenant une teneur supérieur ou égale à 10 % at. Ag.

Pour la suite des analyses, nous choisissons de traiter et interpréter les spectres obtenus avec une excitatrice de 1064 nm. Les déconvolutions et donc les évolutions en seront plus précises. L'ensemble des spectres ont été déconvolué afin d'observer plus précisément l'évolution des différents bandes de vibration (Figure B-23). Nous observons une diminution de la contribution de la bande $\nu_{1(ES)}$ située à 198 cm^{-1} avec l'augmentation de la teneur en argent, ainsi qu'une diminution en intensité et un élargissement de la bande des chaînes Se_n située vers 240-250 cm^{-1} . Nous démontrons par déconvolution que cet élargissement correspond en partie à une augmentation de la bande ν_{Sen1} . L'épaule large observé vers 300 cm^{-1} attribué aux étirements asymétriques du tétraèdre $\text{GeSe}_{4/2}$, ν_3 , ne présente pas d'évolution significative avec la teneur en argent.

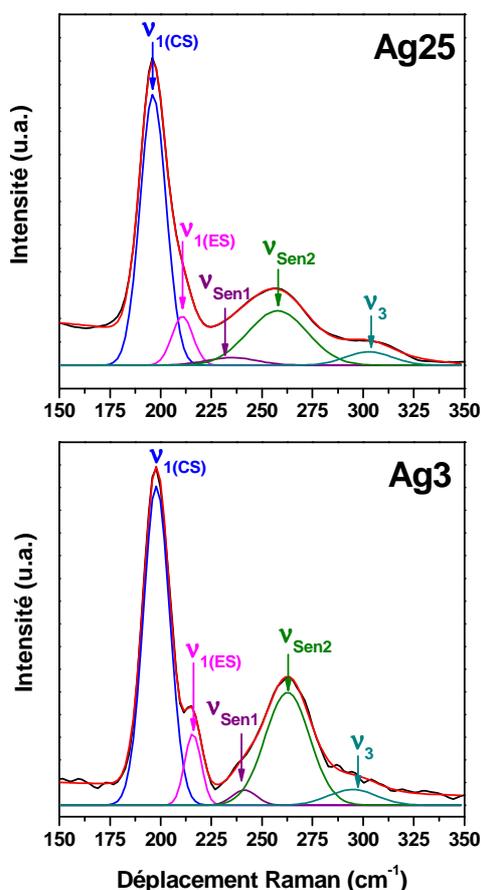


Figure B-23 : Déconvolution des spectres Raman, $\lambda = 1064$ nm, des verres Ag3 et Ag25.

En considérant le déplacement des trois bandes principales $\nu_{1(\text{CS})}$, $\nu_{1(\text{ES})}$ et ν_{Sen2} (Figure B-24), nous observons un léger déplacement linéaire vers les basses fréquences avec l'augmentation de la teneur en argent dans le verre (entre 2 et 4 cm^{-1}). Ce déplacement est plus faible dans le cas de la bande $\nu_{1(\text{CS})}$ que dans le cas des bandes $\nu_{1(\text{ES})}$ et ν_{Sen2} .

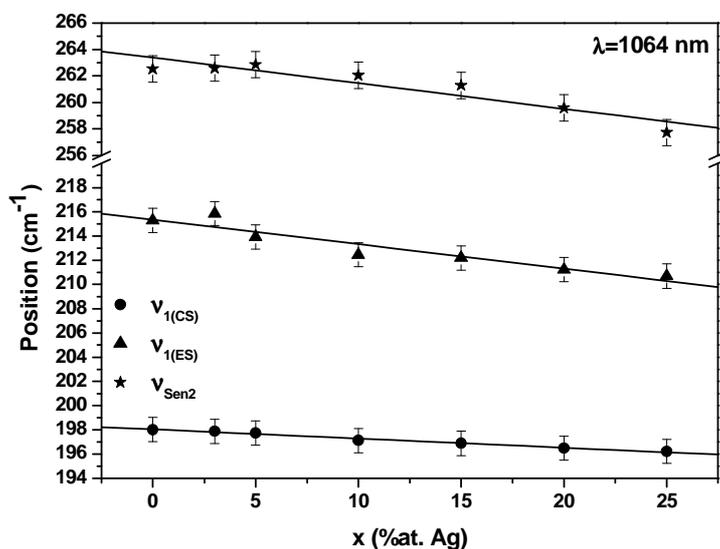


Figure B-24 : Positions des pics en fonction de la teneur en Ag pour $\lambda=1064 \text{ nm}$.

Le rapport des aires $\nu_{\text{Sen2}}/[\nu_{1(\text{CS})}+\nu_{1(\text{ES})}]$ en fonction de teneur en argent (Figure B-25) diminue de 0,46 à 0,39 avec l'augmentation de la teneur en argent. Cette diminution est assez légère et bruitée donc difficile à exploiter.

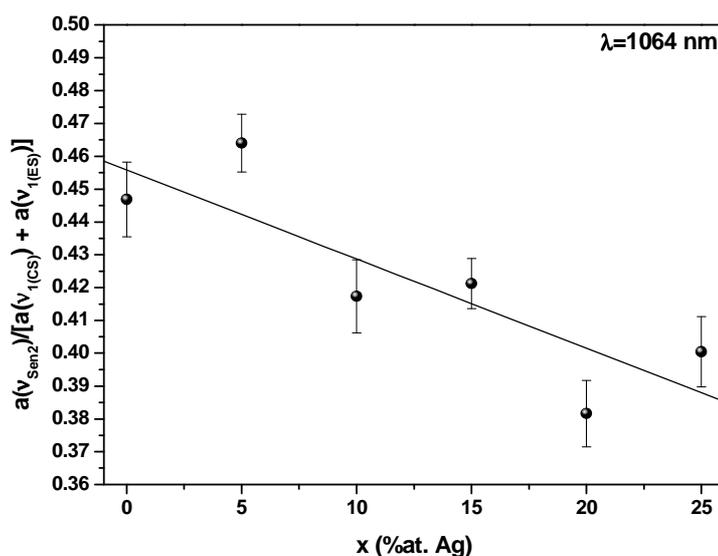


Figure B-25 : Rapport d'aires $\nu_{\text{Sen2}}/[\nu_{1(\text{CS})}+\nu_{1(\text{ES})}]$ en fonction de la teneur en Ag.

En considérant la largeur à mi-hauteur des bandes $\nu_{1(\text{CS})}$ et $\nu_{\text{Sen}2}$ (Figure B-26), nous ne constatons pas d'élargissement de la bande $\nu_{1(\text{CS})}$. Par contre nous observons un très léger élargissement de la bande $\nu_{\text{Sen}2}$ ce qui permet de conclure que les déplacements des bandes de vibrations observés sont réels et pas dus à l'élargissement de la bande.

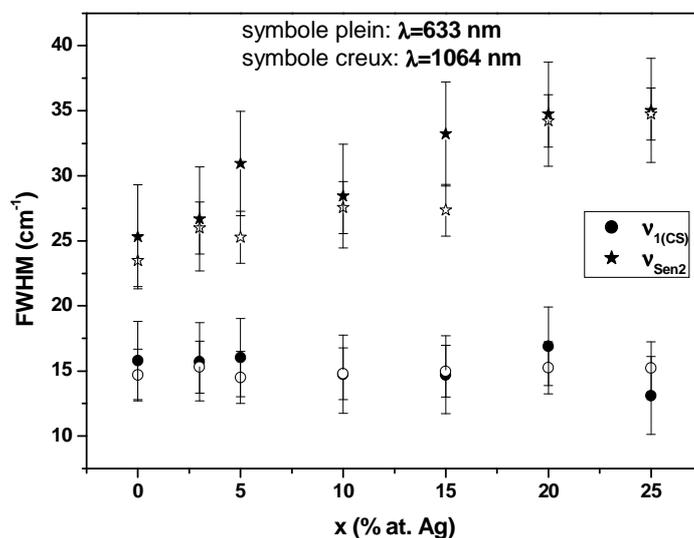


Figure B-26 : Largeur à mi-hauteur correspondant aux bandes $\nu_{1(\text{CS})}$ et $\nu_{\text{Sen}2}$ en fonction de la teneur en argent pour les spectres enregistrés à $\lambda=633$ et 1064 nm.

Dans le cas des spectres IR en réflexion et absorption (Figure B-27), nous observons des comportements similaires. Il s'avère par comparaison des deux types de mesure, qu'en réflexion la partie utilisable du spectre est située entre 180 et 400 cm^{-1} . Les signaux observés entre 50 à 180 cm^{-1} des spectres en réflexion sont des interférences et des signaux parasites dus à la configuration de la mesure. Nous observons une forte évolution des bandes ν_{Sen} . La bande $\nu_{\text{Sen}2}$ à 255 cm^{-1} diminue fortement tandis que la contribution de la bande à 240 cm^{-1} $\nu_{\text{Sen}1}$ augmente avec l'augmentation de la teneur en argent. La bande ν_3 (310 cm^{-1}) ne paraît pas évoluer en intensité mais se déplace très légèrement vers les basses fréquences quand la teneur en argent augmente.

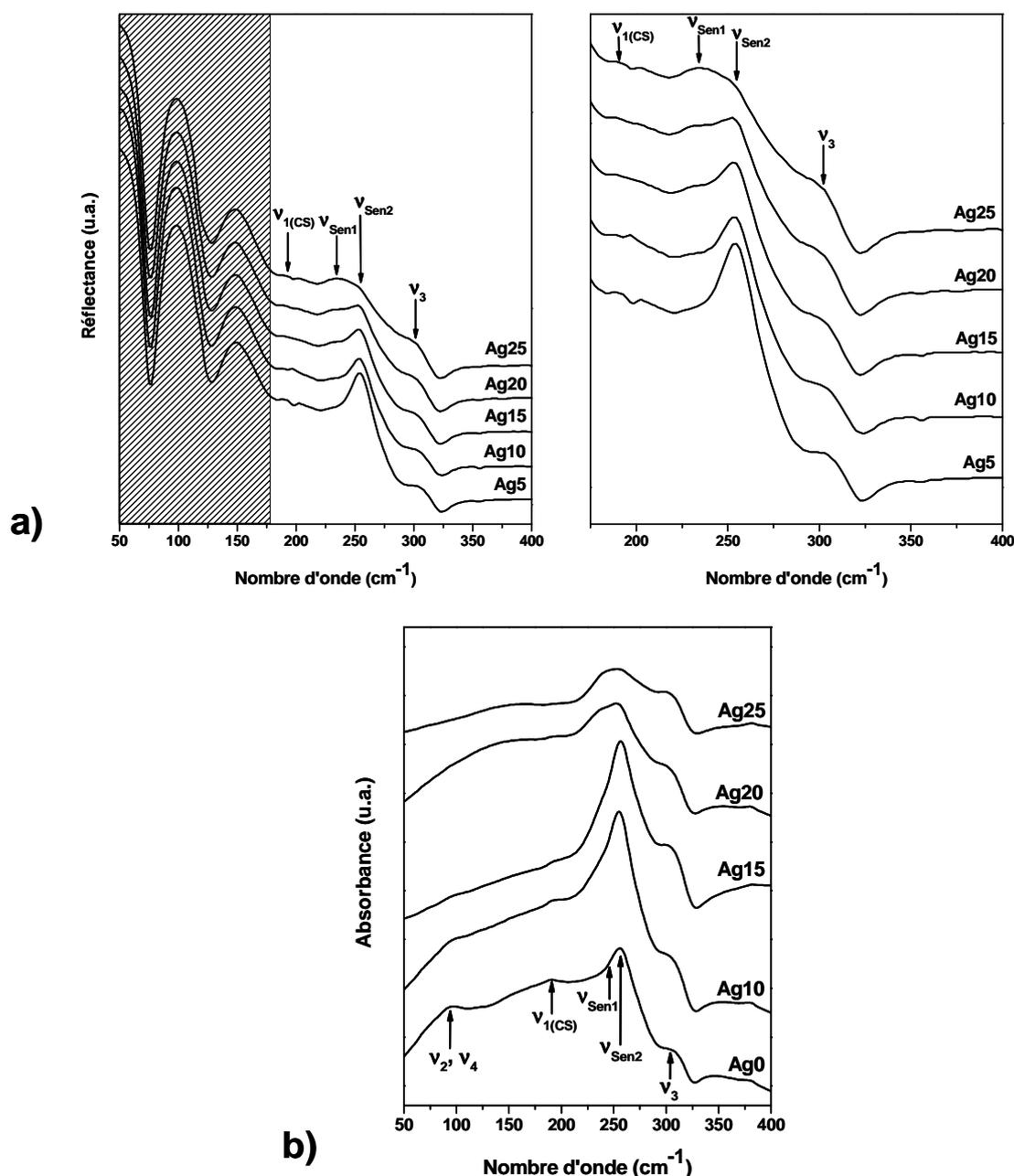


Figure B-27 : Spectres IR en a) réflectance et b) absorbance des verres $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$ où $x=0, 5, 10, 15, 20$ et 25 % at. Ag.

Les populations de densité d'état vibrationnelle en fonction du nombre d'onde mesurées par INS évoluent aussi avec la teneur en argent dans le verre (Figure B-28). Les mesures ont été effectuées dans deux conditions, une série de mesures à 100 K et 1,2 Å pour des teneurs en argent comprise entre 0 et 25 % at. Ag et une autre série de mesures à 300 K et 2,4 Å pour des teneurs en argent comprises entre 5 et 25 % at. Ag. Cette deuxième série permet une meilleure résolution dans les basses fréquences. A 300 K et 2,4 Å, les bandes ν_2 et ν_4 diminuent (Figure B-28-b) avec l'augmentation de la teneur en argent. L'intensité de la

bande Se_n augmente avec la teneur en argent. A 100 K et 1,2 Å, la bande principale des tétraèdres $v_{1(CS)}$ ne change pas avec la concentration en argent, les bandes v_{Sen1} et v_{Sen2} correspondant aux vibrations des chaînes Se_n diminuent quand le taux d'argent augmente. De plus, nous observons l'apparition d'une nouvelle bande à 140 cm^{-1} avec l'augmentation de la teneur en argent (v_{Ag-Se})⁽⁵⁾.

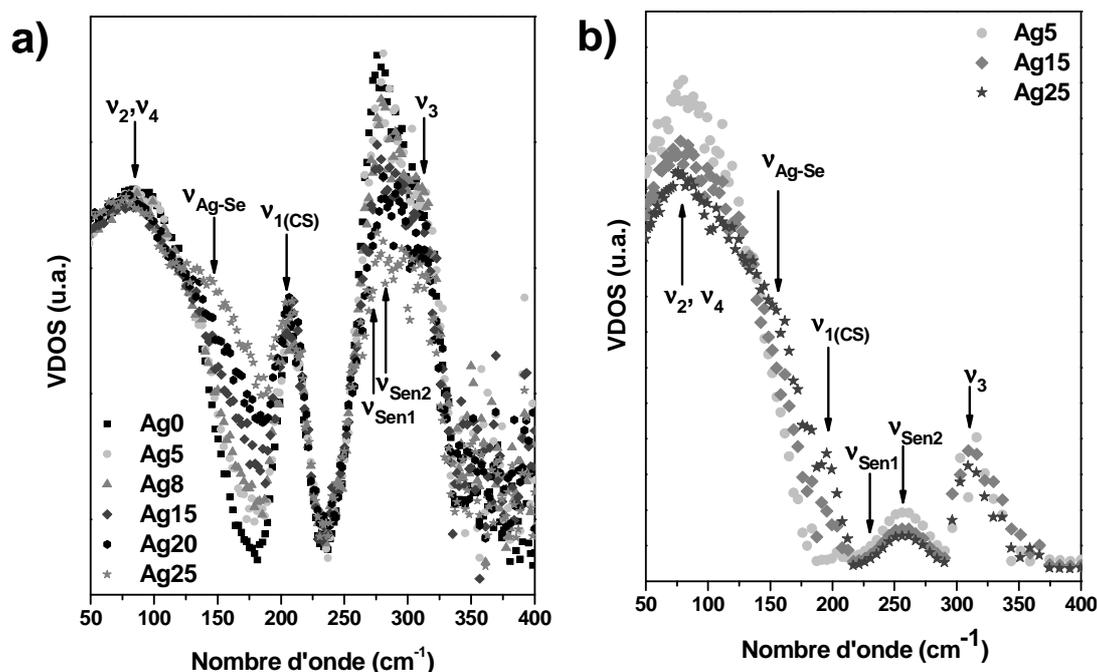


Figure B-28 : Densité d'état vibrationnel (VDOS) du système $Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x}$ où $x=0, 5, 8, 15, 20$ et 25 % at. Ag obtenu par diffusion inélastique de neutrons à temps de vol a) $\lambda=1,2$ Å et $T=10$ K et b) $\lambda=2,4$ Å et $T=300$ K.

Les spectres Raman montrent une diminution de la contribution de la bande $v_{1(ES)}$ avec l'augmentation de la concentration en argent dans le verre (Figure B-22 et Figure B-23). Ce phénomène a été déjà observé sur les verres Ge_ySe_{1-y} . Cette diminution est d'autant plus forte que les teneurs en germanium sont élevées : dans le cas de $x = 0,33$ cette bande disparaît⁽⁵⁾. Cette diminution a été interprétée (Boalchand⁽³⁹⁾) par une réduction du nombre de tétraèdres partageant des arêtes lors de l'incorporation de l'argent. Les tétraèdres ES sont plus contraints donc plus faciles à briser. En réalité, il est difficile de se prononcer seulement à partir de la diffusion Raman. En effet, une bande Raman peut disparaître suite à une perte d'activité Raman de la liaison concernée même si cette liaison est toujours présente. Une étude couplant spectroscopie Raman et modélisation sur les verres SiO_2 a démontré que la disparition d'un mode sur un spectre Raman n'est pas forcément liée à la disparition de l'entité dans la structure mais plutôt à une diminution voire une disparition de l'activité Raman du mode⁽⁴⁶⁾.

La diminution de la bande associée aux tétraèdres partageant une arête nous permet de montrer que l'introduction d'argent détruit les tétraèdres qui partagent une arête plutôt que les tétraèdres qui partagent un sommet. Lors d'une étude sur les verres $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ ($0 \leq y \leq 0,33$) il a été proposé que la présence des bandes $\nu_{1(\text{ES})}$ est liée à l'existence d'un ordre à moyenne distance dans les verres ⁽⁴³⁾. La diminution de la contribution de cette bande avec l'incorporation d'argent traduit donc une diminution de l'ordre à moyenne distance dans nos verres. Ce qui est en accord avec notre récente étude par diffraction de neutrons et l'observation que le premier pic de diffraction (FSDP) sur les courbes de facteurs de structure diminue avec la teneur en argent ⁽²³⁾.

Les spectres Raman (Figure B-22 et Figure B-23) montrent aussi une diminution de la contribution des bandes correspondant aux étirements symétriques dans les chaînes Se_n , $\nu_{\text{Sen}2}$, avec l'augmentation de la teneur en argent. Cela est attribuable à la dépolymérisation des chaînes Se_n avec l'ajout de l'argent afin de former des liaisons ioniques Ag-Se. Dans les verres contenant beaucoup d'argent, la contribution des bandes $\nu_{\text{Sen}1}$ c'est-à-dire des vibrations asymétriques des chaînes Se_n augmente fortement par rapport à la contribution des étirements symétriques. Cette observation suggère une réorganisation du réseau après dépolymérisation des chaînes Se_n . De plus, nous constatons une légère augmentation de la largeur des bandes du mode des chaînes Se_{n2} . L'augmentation de la teneur en argent influe sur la distribution des fréquences vibrations des chaînes. Cet élargissement peut être interprété par une modification de certaines chaînes qui vont vibrer à des fréquences légèrement différentes. Les spectres IR (Figure B-27) montrent aussi des évolutions significatives des bandes liées aux chaînes sélénées, cohérentes avec les observations faites par spectroscopie Raman (Figure B-22). Il existe bien deux contributions (Se_{n1} et Se_{n2}), la première semble augmenter tandis que l'autre diminue fortement. Ainsi les entités responsables de la vibration Se_{n2} semblent disparaître. Donc la dépolymérisation des chaînes Se_n entraîne une réorganisation du réseau de ces chaînes.

En plus des variations en intensité et en largeur, nous observons un déplacement vers les basses fréquences des différents modes de vibrations associés soit aux tétraèdres soit aux chaînes Se_{n2} avec la teneur en argent (Figure B-24). Le déplacement de la bande $\nu_{1(\text{CS})}$ peut être expliqué par la réduction de la constante de force de la vibration Ge-Se ou une variation d'angle inter-tétraèdre des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ par analogie avec les verres d'oxydes ⁽⁴⁷⁾. Une

variation de la constante de force serait associée à une variation de force de liaison plutôt qu'une variation de longueur de liaison car les mesures de diffraction sur des verres contenant 5 et 15% Ag ne montrent pas de variation de longueur⁽²³⁾. Ce déplacement de la bande $\nu_{1(CS)}$ est également observé par Dejus *et al.*⁽⁵⁾ (205 à 200 cm^{-1}) en Raman mais aussi sur les VDOS prédites par modélisation dynamique *ab initio*. Ces auteurs prédisent également un déplacement et une diminution de la contribution de l'étirement asymétrique des tétraèdres. La présence de l'argent affecte les tétraèdres, ce qui nous permet de proposer que l'argent possède des liaisons avec une partie des atomes de sélénium présents dans l'environnement des tétraèdres en plus de ceux qui contribuent à la formation de chaînes.

Dans les spectres Raman (Figure B-22) et IR (Figure B-27), l'épaule associée à la bande ν_3 observé vers 300 cm^{-1} ne montre pas d'évolution significative avec l'augmentation de la teneur en argent. Cela semble montrer que l'ajout de l'argent n'a pas d'influence sur les modes asymétriques des tétraèdres. Ceci étant confirmé par les spectres de diffusion des neutrons où la bande ν_3 observé vers 310 cm^{-1} ne présente pas d'augmentation avec la teneur en argent (Figure B-28).

Les mesures en Raman et IR permettent de montrer que l'argent a une influence et modifie le réseau du verre $\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ mais nous ne pouvons observer de mode caractéristique attribuable à l'argent. Les mesures INS montrent des évolutions en accord avec les mesures Raman et IR (Figure B-28). Par ailleurs ces mesures mettent en évidence une nouvelle bande vers 140 cm^{-1} , qui croît avec l'augmentation de la teneur en argent. Cette bande est attribué au mode de vibration des liaisons Ag-Se : $\nu_{\text{Ag-Se}}$ et démontre l'augmentation du nombre de liaison Ag-Se lorsque la teneur en argent augmente ce qui est en accord avec la dépolymérisation des chaînes Se_n pour former des liaisons Ag-Se⁽⁵⁾.

D'après Mitkova *et al.*, dans les verres Ag-Ge-Se le sélénium n'intervient plus seulement dans des chaînes mais aussi en site triangulaire autour de l'argent pour former Ag_2Se et pour les verres à fort taux d'argent tous les séléniums excédentaires devraient être consommés pour former une phase vitreuse Ag_2Se ⁽⁶⁾. Une autre étude propose plutôt un élément structural à 19 atomes de la forme $(\text{GeSe}_{4/2})_3(\text{AgSe}_{3/2})_4$ où les atomes se positionnent entre les tétraèdres (Figure B-29)⁽⁵⁾.

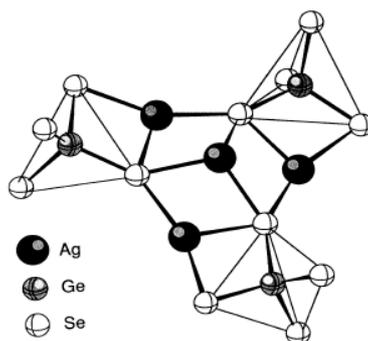


Figure B-29 : Elément structural à 19 atomes $(GeSe_{4/2})_3(AgSe_{3/2})_4$ proposé par Dejus et al. Il est formé de trois tétraèdres $GeSe_{4/2}$ interconnectés à travers quatre atomes Ag dans une configuration pyramidale plane. ⁽⁵⁾

Pour conclure, l'ajout de l'argent entraîne la dépolymérisation des chaînes Se_n pour former des liaisons Ag-Se. De plus, nous observons, lors de l'ajout d'argent, une diminution du nombre de tétraèdre $GeSe_{4/2}$ partageant une arête ce qui permet d'assouplir la structure initiale fortement contrainte. L'argent modifie la structure des verres aussi bien au niveau des chaînes Se_n qu'au niveau des tétraèdres $GeSe_{4/2}$.

Il faut aussi prendre en compte que les différentes mesures sont la vision moyenne de deux phases présentes dans les verres analysés (cf Chapitre B-II). Il a été montré que les verres étudiés présentaient des inhomogénéités dues à des séparations de phases avec une phase riche et une phase pauvre en argent. Pour le verre contenant 5% at. Ag, il a été observé des nodules riches en argent qui seraient contenus dans une matrice pauvre en argent tandis que la situation s'inverserait pour le verre contenant 25 % at. Ag.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux observés précédemment. La présence des chaînes pour toutes les compositions mais aussi la diminution de sa contribution sont en adéquation avec la présence d'une phase pauvre en argent contenant des chaînes Se_n et sa diminution avec l'augmentation de la teneur en argent.

III-4- Verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($x=5$ et 25 % at. Ag) in-situ en température

Dans cette partie, nous étudions l'influence de la température sur les verres Ag5 et Ag25 par spectroscopie Raman.

III-4-a- Paramètres expérimentaux

Les mesures sont faites sur un spectromètre LabRam Aramis (Horiba Jobin Yvon), en mode micro-Raman, avec une excitatrice de longueur d'onde 633 nm obtenue avec un laser He-Ne, 17 mW de puissance à la sortie du laser. Le spectromètre est muni d'une CCD, ainsi nous avons travaillé sur une fenêtre spectrale entre 50 et 600 cm^{-1} avec des temps d'accumulation de 40 s ou 60 s. Afin de réduire la puissance du laser et le phénomène d'échauffement sur l'échantillon nous avons utilisé un filtre $/10^4$. La puissance réelle du laser sur l'échantillon en tenant compte du filtre et de la vitre de la cellule est de 40 μW . Bien que nous ayons vu précédemment que la longueur d'onde de 633 nm n'était pas la plus adaptée à l'étude des verres Ag-Ge-Se nous avons effectué les mesures avec cette excitatrice car les mesures in-situ en température sont possibles uniquement sur le spectromètre labRaman Aramis.

Une platine chauffante Linkham TS 1500 pouvant atteindre 1500°C a été adaptée sous le microscope. Elle est constituée d'un creuset en alumine chauffé par des résistances Rh/Pt. Dans cette configuration le gradient de température à l'intérieur du creuset est d'environ 10 °C. L'ensemble du système de chauffe est positionné sous le creuset en alumine contenant l'échantillon, la platine est refermée par une fenêtre en silice. Ce couvercle refermant la platine de façon hermétique est parcouru par un circuit de refroidissement par eau. Pour chaque mesure, nous avons attendu 5 min pour assurer la stabilisation de la température avant l'accumulation du spectre. En tenant compte de la montée en température, de la stabilisation et du temps des mesures la rampe correspond à environ 10 °C.min⁻¹.

III-4-b- Influence de la température

La Figure B-30-a représente les spectres Raman à différentes températures comprises entre 27 et 430 °C pour le verre contenant 5 % at. Ag. Pour les premiers spectres en

température nous observons les modes de vibrations définis précédemment à température ambiante : $\nu_{1(\text{CS})}$, $\nu_{1(\text{ES})}$, ν_{Sen1} , ν_{Sen2} et ν_3 . Lorsque la température augmente ces modes présentent un léger déplacement vers les basses fréquences et un élargissement jusqu'à 320 °C. A partir de 330 °C, nous constatons un changement très marqué dans la zone précédemment attribuée aux bandes $\nu_{1(\text{CS})}$, $\nu_{1(\text{ES})}$. Grâce à une déconvolution à l'aide de gaussiennes (Figure B-30-b) il est possible de mettre en évidence trois pics fins : 197, 205 et 214 cm^{-1} . De plus, nous constatons aussi un affinement de la bande correspondant-dans le cas du verre- aux chaînes Se_n (ν_{Sen2}) accompagné d'un déplacement important de ce pic vers les basses fréquences. Nous observons aussi l'apparition de très petits pics à basses et hautes fréquences mais leur faible intensité ne permet pas de suivre leur évolution. Jusqu'à 400 °C, les proportions de ces pics évoluent et se déplacent vers les basses fréquences. Un changement important est à nouveau observé à 430 °C, le spectre se rapprochant à nouveau de celui du verre de départ, bien que les bandes soient plus larges. Le spectre de l'échantillon a également été mesuré après le refroidissement. La déconvolution de ce spectre (Figure B-30-b) montre un pic fin et important à 210 cm^{-1} avec un très léger épaulement à 215 cm^{-1} et deux bandes larges à 194 et 260 cm^{-1} , cette dernière comporte avec une faible contribution excédentaire à 240 cm^{-1} .

La Figure B-31-a représente les spectres Raman à différentes températures comprises entre 27 et 350 °C du verre contenant 25 % at. Ag. Comme dans le cas du verre contenant 5 % at. Ag nous observons les bandes $\nu_{1(\text{CS})}$, $\nu_{1(\text{ES})}$, ν_{Sen1} , ν_{Sen2} et ν_3 , ainsi que l'élargissement et le déplacement vers les basses fréquences des modes avec l'augmentation de la température jusqu'à 330°C. A 340°C, un nouveau spectre apparaît. La déconvolution du spectre à 350 °C avec des gaussiennes (Figure B-31-b) présente un pic fin vers 195 cm^{-1} convolué à deux pics à 205 et 215 cm^{-1} tandis que le pic des chaînes Se_n devient plus fin centré sur des fréquences plus basses. Il y a aussi une légère contribution à 190 cm^{-1} . L'intensité des pics change avec l'augmentation de la température. La déconvolution du spectre à 27 °C, après refroidissement, met en évidence trois pics fins : le plus intense à 200 cm^{-1} , un à 210 cm^{-1} et le plus faible à 220 cm^{-1} . De plus il y a une bande large à 254 cm^{-1} convoluée à une bande vers 232 cm^{-1} . Enfin nous observons une contribution à 195 cm^{-1} .

Pour cet échantillon, l'analyse est difficile car les spectres sont très bruités en raison de la forte absorption de l'échantillon.

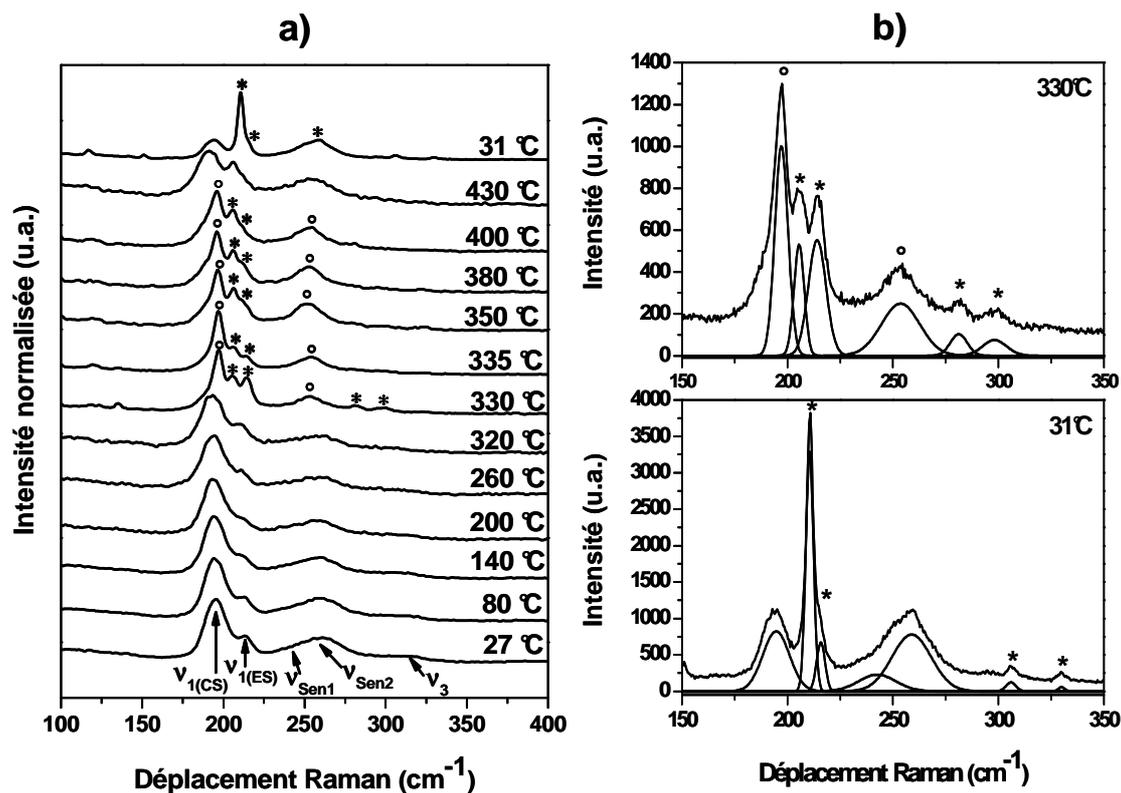


Figure B-30 : Spectres Raman de $Ag_{0.5}(Ge_{0.25}Se_{0.75})_{95}$ a) à différentes température et b) Fits des spectres à 330 °C et 31 °C après refroidissement. * : phase cristalline $GeSe_2$ et • : phase cristalline Ag_8GeSe_6 .

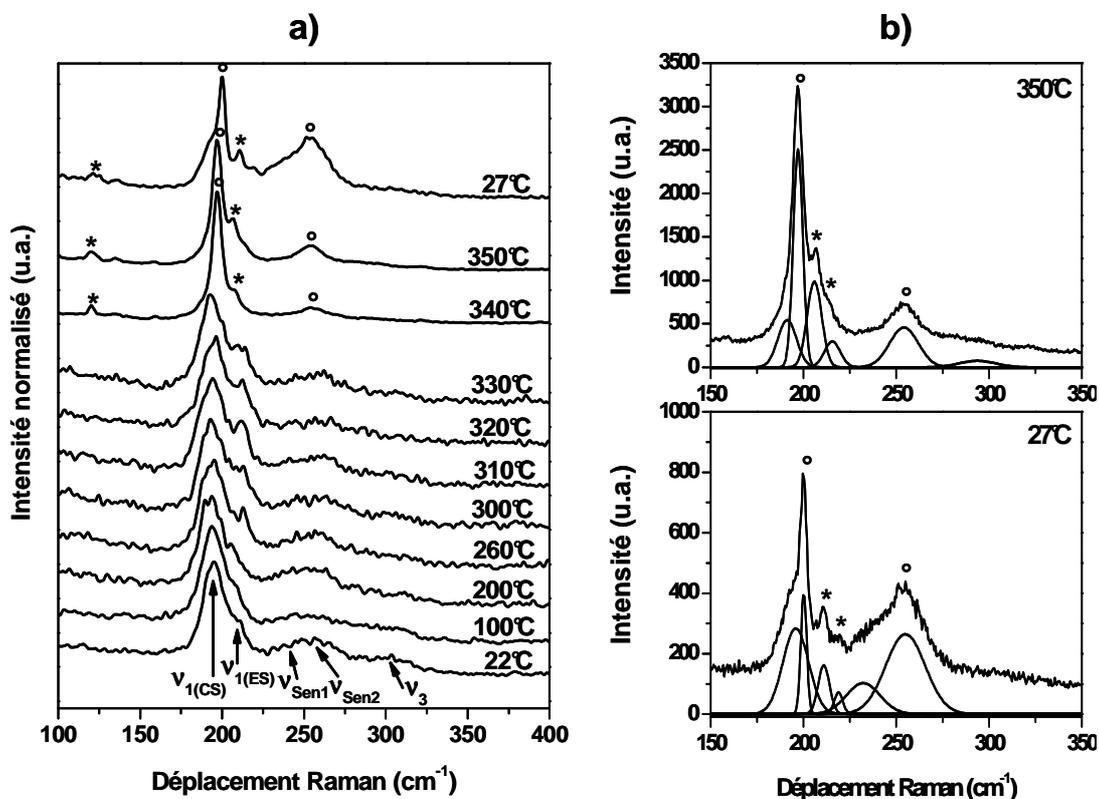


Figure B-31 : Spectres Raman de $Ag_{25}(Ge_{0.25}Se_{0.75})_{75}$ a) à différentes température et b) Fits des spectres Raman à 350 °C et 27 °C après refroidissement. * : phase cristalline $GeSe_2$ et • : Ag_8GeSe_6 .

La Figure B-32 présente l'évolution de la position des bandes en fonction de la température pour les deux compositions Ag5 et Ag25. Nous observons un déplacement vers les basses fréquences des trois bandes principales $\nu_{1(\text{CS})}$, $\nu_{1(\text{ES})}$ et $\nu_{\text{Sen}2}$ pour des températures inférieure à 230 °C. Un premier changement de pente caractérisé par un déplacement vers les hautes fréquences apparaît vers 230 °C pour les trois bandes. Un second changement de comportement apparaît à 330 °C. La position et le déplacement de la bande du mode $\nu_{1(\text{CS})}$ est le même pour les deux compositions pour des températures inférieures 340 °C. Par contre la position les bandes $\nu_{1(\text{ES})}$ et $\nu_{\text{Sen}2}$ diffère pour les deux compositions jusqu'à $T = 230$ °C même si leur déplacement vers les basses fréquences ont le même lors de l'augmentation en température.

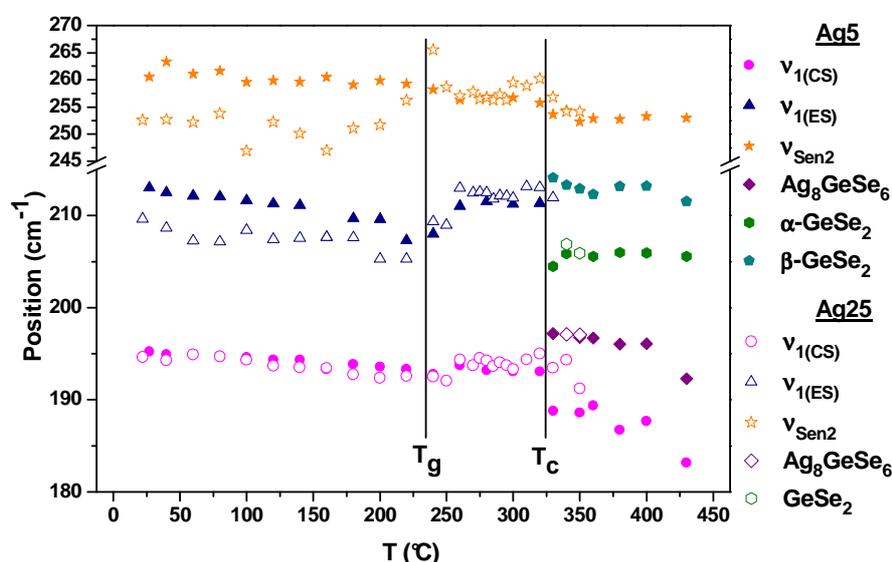


Figure B-32 : Position des bandes $\nu_{1(\text{CS})}$, $\nu_{1(\text{ES})}$, $\nu_{\text{Sen}2}$ en fonction de la température pour les échantillons contenant 5 et 25 % at. Ag.

Le changement de spectre à 330 cm^{-1} pour le verre contenant 5 % at. Ag avec l'apparition d'une bande à 197 cm^{-1} , $\nu_{1(\text{CS})}$, et le déplacement de la bande $\nu_{\text{Sen}2}$ traduisent la cristallisation. La présence de pics vers 195 et 205 cm^{-1} montrent que cette phase cristalline possède également des entités tétraédriques $\text{GeSe}_{4/2}$. De même la présence d'un pic vers 250 cm^{-1} traduit l'existence de chaînes Se_n . Le diagramme de phase laisse attendre la recristallisation des phases : Ag_8GeSe_6 et GeSe_2 (Figure B-33).

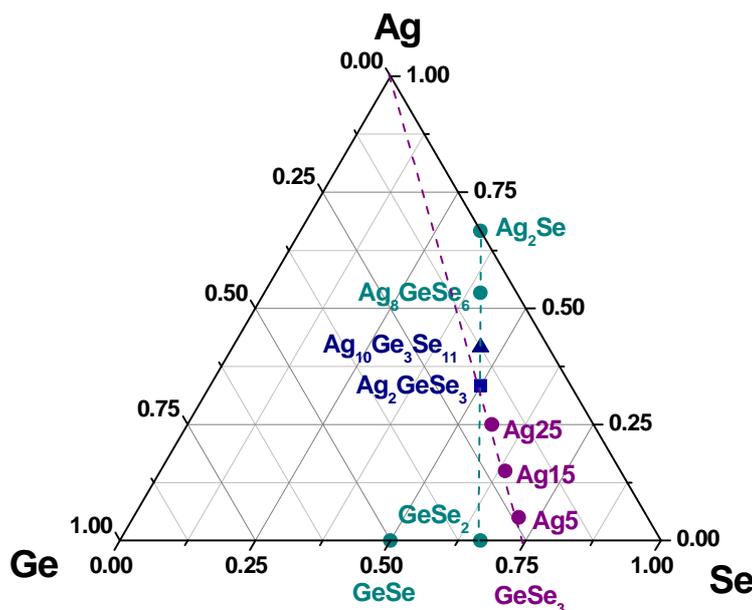


Figure B-33 : Diagramme de phase ternaire Ag-Ge-Se.

Par comparaison avec un spectre Raman du composé cristallisé Ag_8GeSe_6 (Figure B-34-a) nous constatons que certains modes sont similaires donc nous pouvons conclure à la cristallisation de la phase cristalline Ag_8GeSe_6 dans notre composé. Les bandes supplémentaires à 205 et 210 cm^{-1} ainsi que d'autres pics fins à plus basses fréquences traduisent la cristallisation d'un autre composé, que nous identifions comme GeSe_2 grâce à une comparaison avec le spectre du cristal GeSe_2 (Figure B-34-b). Il a été montré que ce cristal possède deux phases : la phase $\alpha\text{-GeSe}_2$ dite basse température caractérisée par un pic vers 200 cm^{-1} et la phase $\beta\text{-GeSe}_2$ dite haute température caractérisée par un pic à 210 cm^{-1} (Figure B-35) ⁽²⁸⁾. La phase $\alpha\text{-GeSe}_2$ est une phase métastable en température et dans le temps. Cette phase peut alors à certaines températures ($300\text{-}400\text{ °C}$) coexister avec la phase $\beta\text{-GeSe}_2$ mais disparaît lorsque la température augmente ⁽²⁹⁾. Dans notre cas nous observons effectivement une coexistence des deux phases jusqu'à 430 °C . Le spectre à 430 °C est similaire à celui d'un mélange verre/liquide/cristal GeSe_2 observé pour des verres $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ ⁽⁴³⁾. La déconvolution du spectre obtenu après retour à température ambiante (31 °C) (Figure B-31-b) montre la présence d'un mélange de $\beta\text{-GeSe}_2$ cristallisé et de la phase amorphe. Puisque nous avons atteint la température de fusion de Ag_8GeSe_6 et que l'échantillon ne contient que 5% at. Ag la phase cristalline majoritaire est la phase $\beta\text{-GeSe}_2$.

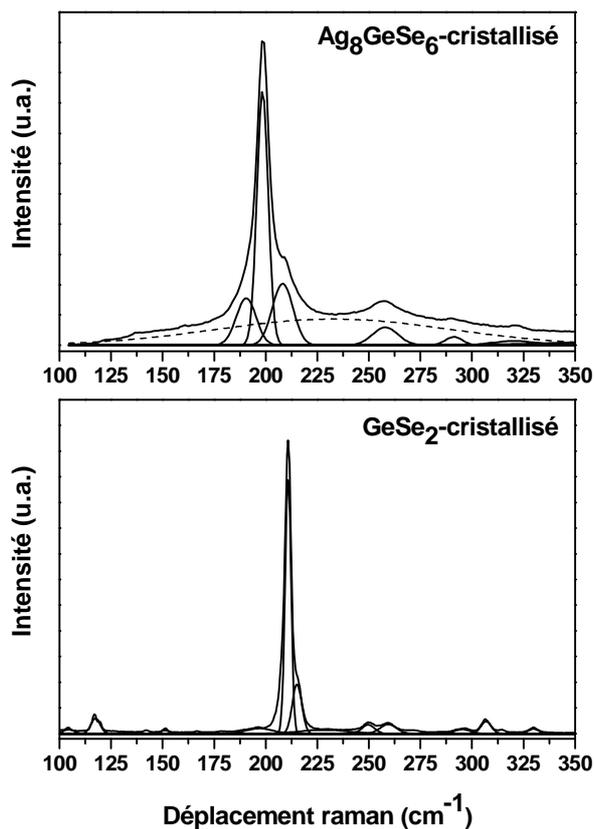


Figure B-34 : Spectres Raman de a) Ag_8GeSe_6 cristallisé et b) β - $GeSe_2$ cristallisé.

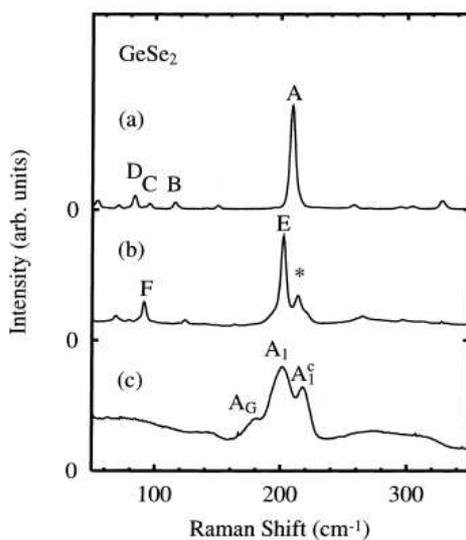


Figure B-35 : Spectres Raman de a) la phase cristalline β - $GeSe_2$, b) la phase cristalline α - $GeSe_2$ et c) du film amorphe $GeSe_2$. * : contamination du pic A de la forme β - $GeSe_2$ [MAT 98](29).

Dans le cas de l'échantillon Ag25, comme dans le cas précédent l'apparition de pics fins sur le spectre à 350 °C traduit une cristallisation de deux phases cristallines. Les pics à 197 cm^{-1} , $\nu_{1(CS)}$ et celui à 255 cm^{-1} , ν_{Sen} caractérisent une phase contenant des entités

tétraédriques et des chaînes Se_n . Cette phase est identifiée comme Ag_8GeSe_6 par comparaison avec le spectre de la phase Ag_8GeSe_6 cristallisé (Figure B-34-b). La présence d'un petit pic fin vers 120 cm^{-1} et celle de pics vers 205 et 216 cm^{-1} sont la signature de traces de phase β - GeSe_2 cristallisée. Dans ce cas il n'est pas possible de distinguer les phases α et β - GeSe_2 . La déconvolution du spectre obtenu après retour à température ambiante (Figure B-31-b) présente la superposition de la phase cristallisée Ag_8GeSe_6 et de la phase amorphe mais aussi des traces de la phase GeSe_2 . Dans ce cas en effet nous ne sommes pas montés à une température suffisamment élevée pour fondre l'argyrodite. Puisque que nous sommes dans le cas d'un verre riche en argent, la phase cristalline majoritaire présente après cristallisation est la phase Ag_8GeSe_6 .

L'étude du déplacement des bandes pour les deux compositions Ag5 et Ag25 en fonction de la température montre un changement de pente vers $230\text{ }^\circ\text{C}$. Cette température est proche de la température de transition vitreuse des verres contenant 5 et 25 % at. Ag, 209 et $230\text{ }^\circ\text{C}$, respectivement. Le second changement de pente apparaît à $330\text{ }^\circ\text{C}$ et correspond aux températures de cristallisation (Tableau B-6). Les déplacements observés sont du même ordre pour les verres contenant 5 et 25 % at. Ag. Des déplacements vers les basses fréquences des modes de vibrations sont souvent observés lorsque la température augmente, ces déplacements sont associés à l'anharmonicité des vibrations des liaisons concernées. Ainsi, les similitudes observées dans les pentes semblent montrer que l'anharmonicité des vibrations Ge-Se et Se-Se est peu affectée par l'introduction d'argent.

Les résultats obtenus par spectroscopie Raman in-situ en température ont été comparés dans la discussion ci-dessus avec ceux obtenus dans la littérature par DSC et thermo-diffractométrie des neutrons ⁽⁴⁸⁾ (Tableau B-6). Nous constatons des différences de température selon la méthode utilisée, cela dépend fortement de la vitesse de la montée en température lors des mesures, du facteur temporel et aussi du facteur d'échelle. En effet, il faut tenir compte que la diffusion Raman est une mesure locale à l'échelle du micron, la DSC est une mesure à l'échelle du macro et la thermo-diffractométrie des neutrons est une mesure de distance. De façon générale, nous constatons que dans le cas de l'échantillon contenant 5 % at. Ag, la transition vitreuse apparaît à $230\text{ }^\circ\text{C}$ ce qui correspond au changement de pente observé en Raman. Ceci nous permet de confirmer la présence d'un changement de comportement des modes de vibration actifs en Raman lors du passage de la transition vitreuse. La cristallisation de la phase Ag_8GeSe_6 est observée vers $334\text{ }^\circ\text{C}$. Une cristallisation

plus importante vers 288°C est observée en thermo-diffractométrie. Elle correspond à la cristallisation de la phase β -GeSe₂. La phase α -GeSe₂ est seulement observée en spectroscopie Raman sur le spectre à 330 °C. Dans ce cas, la spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence une phase cristalline non observée en thermo-diffractométrie des neutrons. Enfin nous constatons une modification du spectre vers 450 °C qui correspond à la fusion de la phase Ag₈GeSe₆ ($T_f = 902$ °C). Dans le cas du verre contenant 25 % at. Ag, la température de transition vitreuse apparaît entre 223 °C ce qui correspond à la perspective observée par Raman. Pour cette composition nous observons deux étapes de cristallisation : une première cristallisation importante vers 291°C qui correspond à la phase Ag₈GeSe₆ et une seconde vers 336°C correspondant à la phase β -GeSe₂. Les proportions des pics de cristallisation des phases Ag₈GeSe₆ et GeSe₂ se sont inversées par rapport aux observations faites sur le verre Ag5 puisque dans ce cas nous sommes en présence d'un verre riche en argent. Comme dans le cas d'une étude en température sur les verres Ge_ySe_{1-y} ($0 \leq y \leq 0,33$) l'analyse des spectres Raman en température permet de mettre en évidence la température vitreuse, la température de cristallisation et la fusion des composés ⁽⁴³⁾.

		Raman	DSC ⁽¹⁶⁾	Thermo-diffractométrie ⁽⁴⁸⁾
Ag5	T _g	230 °C	-	-
	T _c (Ag ₈ GeSe ₆)	330 °C	-	280 °C
	T _c (GeSe ₂)		-	β : 288 °C
Ag25	T _g	230 °C	223 °C	-
	T _c (Ag ₈ GeSe ₆)	340 °C	322 °C	266 °C
	T _c (GeSe ₂)		β : 379 °C	β : 296 °C

Tableau B-6 : Températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) au sein des verres Ag₅(Ge_{0,25}Se_{0,75})₉₅ et Ag₂₅(Ge_{0,25}Se_{0,75})₇₅ obtenues par spectroscopie Raman comparées à celles obtenues par DSC ⁽¹⁶⁾ et thermo-diffractométrie des neutrons ⁽⁴⁸⁾ répertoriées dans la littérature.

Par contre les mesures par spectroscopie Raman in-situ en température n'ont pas permis de mettre en évidence la phase intermédiaire observée pour les verres contenant 25 % at. Ag par DSC ⁽¹⁶⁾ et par thermo-diffractométrie des neutrons ⁽⁴⁸⁾. En effet, en plus des deux phases cristallines stables : Ag₈GeSe₆ et GeSe₂ il a été observé la cristallisation d'une phase métastable, Ag₂GeSe₃ à haute température. Cette phase étant instable, elle se décompose en une nouvelle phase, Ag₁₀Ge₃Se₁₁, et la phase stable GeSe₂ (Figure B-33). Toutefois nous

pouvons penser que ces phases possèdent les mêmes entités vibrationnelles que les phases Ag_8GeSe_6 et GeSe_2 , et donc les mêmes modes de vibration. Il n'est donc pas possible de les distinguer par spectroscopie vibrationnelle.

III-5- Verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ (x = 5 et 25 % at. Ag) in-situ en pression

Nous étudions les effets de la pression sur le réseau des verres Ag5 et Ag25.

III-5-a- Paramètres expérimentaux

Les mesures sont faites sur un spectromètre en mode micro-Raman, Jobin Yvon T64000; avec une excitatrice de longueur d'onde 647 nm obtenue avec un laser Ar/Kr²⁺, dont la puissance de sortie est réglable. La puissance à l'entrée du spectromètre est de 4,4 mW pour $\text{Ag}_5(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{95}$ et de 6,5 mW pour $\text{Ag}_{25}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{75}$. Le diamètre du faisceau sur l'échantillon est de 3 μm . La détection du signal de sortie étant assurée par une caméra CCD, le spectre a été enregistré sur fenêtre spectrale de 50 à 600 cm^{-1} centrée sur 250-285 cm^{-1} , avec résolution d'environ 2 cm^{-1} et 100 s à 300 s d'accumulation.

Pour travailler sous pression, nous avons utilisé une cellule à enclume diamant munie de diamants de type I α de faible fluorescence (culasse 400 μm). La cellule est équipée d'une membrane qui permet de modifier la pression sans avoir à déplacer le dispositif et ainsi de conserver les mêmes conditions expérimentales (réglages optiques) pour chaque spectre. Le déplacement mécanique de la membrane se fait grâce à la pression exercée par un gaz sur la membrane (hélium). La pressurisation de la membrane est contrôlée par un dispositif, conçu au laboratoire, équipé d'une vanne pointeau qui permet de délivrer un faible débit d'hélium et d'un système tampon. Pour permettre l'étanchéité sont utilisés des joints en acier pré-indenté d'environ 70 μm d'épaisseur avec un trou d'environ 80 μm de diamètre. Nous avons travaillé sans milieu transmetteur afin de faciliter le contact de l'échantillon avec le diamant et ainsi d'évacuer rapidement la chaleur autour du point d'impact du faisceau. Les mesures sont effectuées en compression puis en décompression. La jauge de pression au sein de la cellule est la fluorescence de billes de rubis (cf annexe A-1). La pression est estimée à partir du déplacement de la raie de fluorescence R_1 du rubis, selon la relation suivante ⁽⁴⁹⁾ :

$$P(\lambda_{R1}) = 248,4(\text{GPa}) \times \left[\left(\frac{\lambda_{R1}(P,T) - \Delta\lambda_{R1}(T)}{\lambda_{R1}(0,298)} \right)^{7,665} - 1 \right] \quad (\text{B-17})$$

avec $\lambda_{R1}(0,298) = 694,28 \text{ nm}$

III-5-b- Influence de la pression

Les Figure B-36 et Figure B-37 représentent les spectres aux différentes pressions en compression et décompression pour les échantillons contenant 5 et 25 % at. Ag, respectivement. Au départ nous observons les bandes relatives aux modes déjà observés dans nos échantillons et décrits au début de ce chapitre : $\nu_{1(\text{CS})}$ à 194 cm^{-1} , $\nu_{1(\text{ES})}$ à 211 cm^{-1} , ν_{Sen1} à 235 cm^{-1} , ν_{Sen2} à 257 cm^{-1} et ν_3 à 310 cm^{-1} . Nous observons un comportement similaire pour les deux compositions à savoir une forte diminution de l'intensité des spectres avec l'augmentation de la pression ainsi qu'un élargissement important des bandes, plus marqué vers 7 GPa pour le verre $\text{Ag}_5(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{95}$. Cette effet est moins visible dans le cas du verre $\text{Ag}_{25}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{75}$ en raison de la forte absorption de l'échantillon (les spectres, sont dès le départ, bruités).

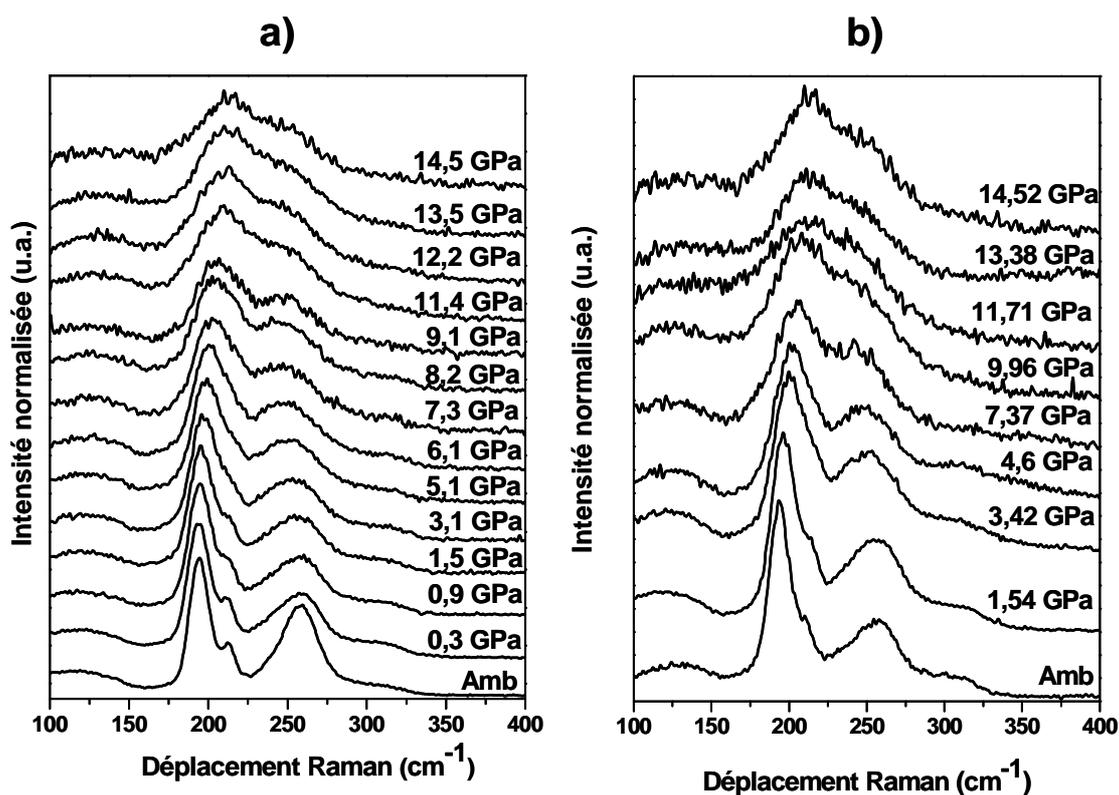


Figure B-36 : Spectres Raman à différentes pressions de l'échantillon $\text{Ag}_{05}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{95}$, a) en compression et b) en décompression.

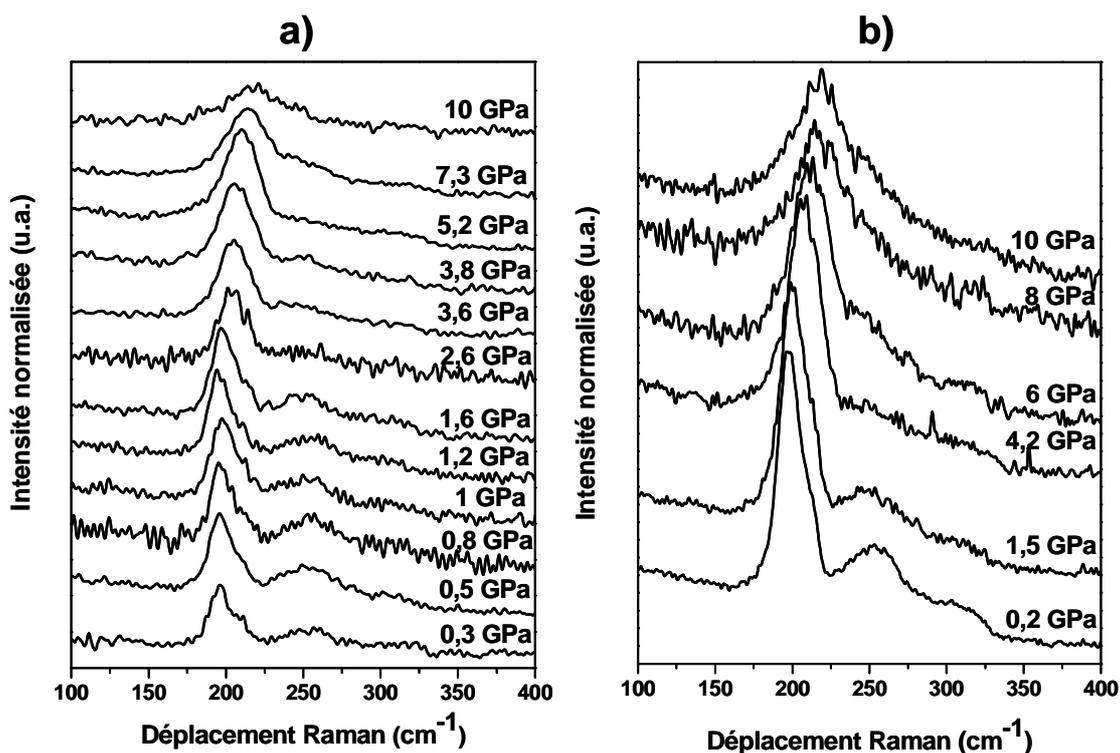


Figure B-37 : Spectres Raman à différentes pression de l'échantillon $Ag_{25}(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{75}$, a) en compression et b) en décompression.

Les spectres à pression atmosphérique enregistrés avant compression et après décompression (Figure B-38) ne se superposent pas totalement même si les bandes observées sont les mêmes. Si les bandes des bandes $\nu_{1(CS)}$ (193 cm⁻¹) et $\nu_{1(ES)}$ (256 cm⁻¹) sont superposables, il n'en est pas de même pour la bande ν_{Sen2} dont l'intensité est beaucoup plus importante avant la compression.

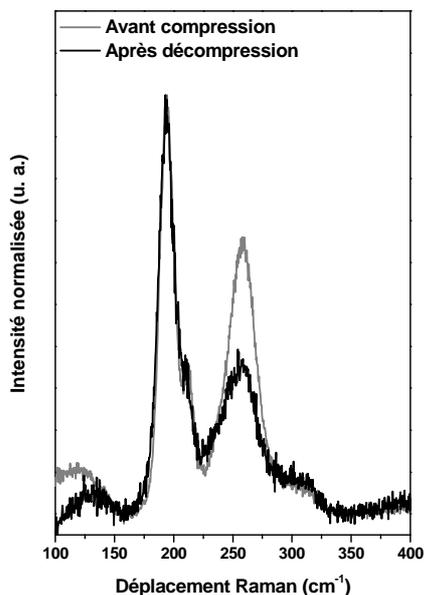


Figure B-38 : Spectres Raman avant compression et après décompression de l'échantillon $Ag_5(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{95}$.

La Figure B-39 montre, pour l'échantillon $\text{Ag}_5(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{95}$, que la largeur à mi-hauteur (FWHM) des bandes associées à la bande $\nu_{1(\text{CS})}$ augmente avec la pression de façon linéaire entre 14 cm^{-1} pour 0 GPa à 45 cm^{-1} pour 14,5 GPa. Nous ne présentons pas le cas de l'échantillon contenant 25 % at. Ag. Les spectres étant très bruités, il est très difficile d'extraire les largeurs à mi-hauteur des bandes.

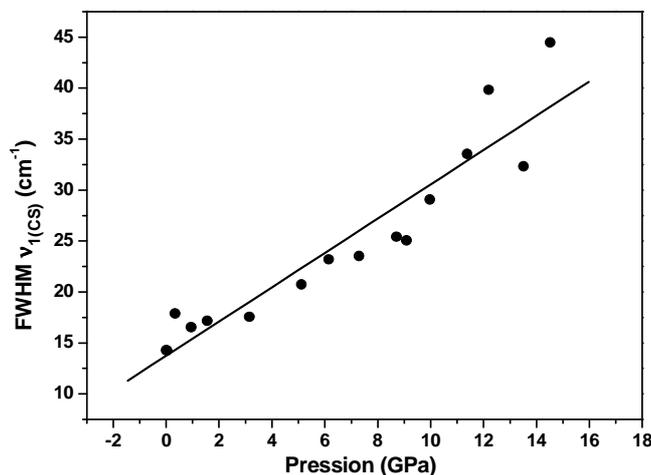


Figure B-39 : Largeurs à mi hauteur du bande $\nu_{1(\text{CS})}$ en fonction de la pression pour l'échantillon $\text{Ag}_{05}(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{95}$.

L'élargissement des bandes observé avec la pression pour les échantillons contenant 5 et 25 % at. d'argent est cohérent et du même ordre de grandeur que ceux observés pour des verres $\text{Ge}_y\text{Se}_{y-1}$ étudiés dans la littérature ⁽⁵⁰⁾.

L'élargissement de la bande $\nu_{1(\text{CS})}$ traduit une augmentation de la distribution angulaire Se-Ge-Se dans les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ sous l'effet de la pression. Nous nous attendons en effet à une grande distorsion des liaisons Ge-Se et des angles Se-Ge-Se dans les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ sous pression.

Un élargissement de la bande $\nu_{\text{Sen}2}$ est aussi observé mais il ne peut être quantifié, la bande étant moins intense et venant se convoluer à la bande $\nu_{1(\text{CS})}$ quand la pression augmente.

La Figure B-40 présente l'évolution du déplacement Raman -mesuré après déconvolution- des bandes principales $\nu_{1(\text{CS})}$ et $\nu_{\text{Sen}2}$ en fonction de la pression. Cette figure montre un déplacement linéaire vers les hautes fréquences de la bande $\nu_{1(\text{CS})}$ associée aux tétraèdres CS et un déplacement vers les basses fréquences de la bande $\nu_{\text{Sen}2}$ associée aux chaînes Se_n avec l'augmentation de la pression et ceci pour les deux compositions. Les pentes des deux droites sont plus importantes pour l'échantillon contenant 25 % at. Ag.

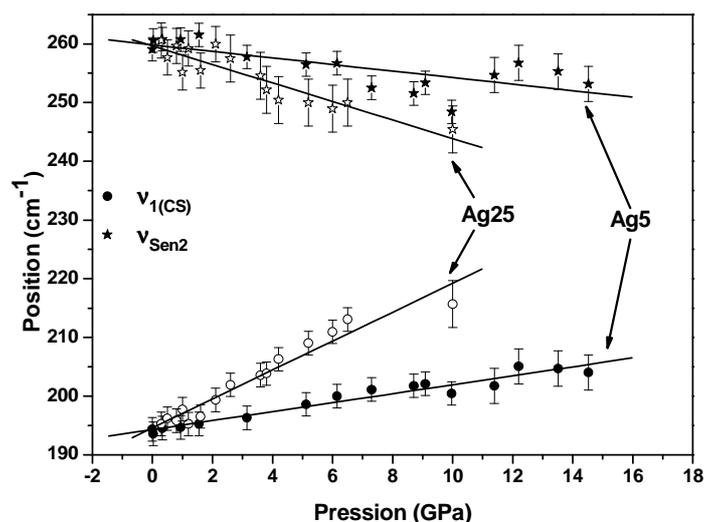


Figure B-40 : Déplacement des bandes $\nu_{1(CS)}$ et ν_{Sen2} en fonction de la pression pour les échantillons $Ag_{05}(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{95}$ et $Ag_{25}(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{75}$.

Les résultats obtenus pour la bande $\nu_{1(CS)}$ peuvent être comparés aux résultats obtenus pour cette même bande lors de mesures Raman en pression effectuées sur le verre $Ge_{0,25}Se_{0,75}$ ^(50, 51) : le déplacement lors d'une variation de pression de 5% est du même ordre de grandeur (5 cm^{-1}) que celui mesuré sur nos échantillons pour la bande $\nu_{1(CS)}$. En revanche, nous n'observons pas de signe de pression seuil pour le déplacement de la bande alors qu'une pression seuil est observée autour de 0,9 GPa par Wang *et al* ^(50, 51). Mais compte tenu des difficultés de mesures à basse pression avec notre cellule nous n'avons que peu de points de mesure dans cette zone. Un déplacement vers les hautes fréquences sous l'effet de la pression est couramment attendu dans les verres contenant des entités tétraédriques comme résultat d'une diminution de l'angle inter-tétraèdres ⁽⁵¹⁾.

La bande ν_{Sen2} se déplace au contraire, linéairement vers les basses fréquences (Figure B-40). Un tel déplacement peut être associé à une variation de la constante de raideur des liaisons Se-Se, et donc à une variation de force de la liaison Se-Se ou à une variation de longueur de liaison. Dans le cas présent, nous proposons un étirement des chaînes Se_n qui sous la pression s'accommode de la réduction de volume attendue, vu la grande rigidité des tétraèdres $GeSe_4$. Un résultat semblable, à savoir une augmentation de la longueur des liaisons Se-Se sous l'effet de la pression, a été observé lors d'une étude faite sur les verres $Ge_{0,2}Se_{0,8}$ ⁽⁵¹⁾.

Cette interprétation permet d'expliquer la grande différence entre les pentes des déplacements des deux compositions. En effet l'échantillon contenant 25 % at. Ag a une

compressibilité plus importante qui est due aux modifications entraînées par l'incorporation d'une quantité d'argent plus importante. En effet suite à l'introduction d'argent, certains tétraèdres « edge sharing » ont disparu ce qui pourrait (cf V-3-c) apporter un peu de « souplesse » au réseau des tétraèdres qui se trouve dès lors plus affecté par l'augmentation de la pression. De plus pour cette composition nous avons mis en évidence la présence de chaînes Se_n plus courtes dues à la dépolymérisation entraînée par l'ajout de l'argent. Ces chaînes plus courtes peuvent évoluer plus facilement sous l'effet de la pression.

Dans la plupart des études de verres chalcogénures tétraédriques sous pression, la variation du rapport des aires des bandes $\nu_{1(CS)}/\nu_{1(ES)}$ avec la pression ou sous l'effet d'une densification permanente est mesurée. L'augmentation de ce rapport avec la pression ⁽⁵²⁾ est expliquée par une diminution du nombre de tétraèdres ES, la disparition de ces entités, plus rigides, permettant de redonner de la « souplesse » à la structure ⁽⁵³⁾. Dans notre cas nous n'observons pas d'augmentation significative du rapport d'aire sous l'effet de la pression, tout comme dans l'étude in-situ des verres $GeSe_2$ menée par Teresedäi ⁽⁵⁴⁾. Par ailleurs après décompression, le spectre Raman obtenu est très semblable à celui de l'échantillon de départ : la bande $\nu_{1(ES)}$ est peu affectée par la compression. Il apparaît donc que si une modification de population des $\nu_{1(ES)}$ a lieu elle ne touche qu'un très faible nombre d'entités.

Comme précisé précédemment, les évolutions constatées sous pression pour les bandes $\nu_{1(CS)}$ et $\nu_{1(ES)}$ sont partiellement réversibles pour ces composés (Figure B-38) tout comme pour le verre $Ge_{0,33}Se_{0,67}$ ayant subi des pressions de 9 GPa ⁽⁵⁴⁾. Par contre l'intensité de la bande des chaînes Se_n , ν_{Sen} , ne reste plus faible après décompression. Cela peut être interprété de deux façons soit l'intensité des bandes associées aux vibrations des tétraèdres a fortement augmenté suite à la disparition d'une distorsion résiduelle (atypique) soit la variation d'intensité se produit au niveau de la vibration ν_{Sen} et implique une disparition d'une partie des chaînes Se_n (ou de leur activité Raman) qui contribuaient à cette bande. La pression entraîne donc une dépolymérisation ou une forte distorsion des chaînes Se_n sans entraîner de changement significatif des tétraèdres $GeSe_{4/2}$.

Les simulations en dynamique moléculaire *ab initio* pour $a-Ge_{0,33}Se_{0,67}$ montrent l'existence d'une transition de phase amorphe-amorphe réversible entre 13 et 20 GPa associée à un changement de coordinence du germanium de 4 vers 6 et donnant lieu à une transition semi-conducteur/métal ⁽⁵⁵⁾. Nos mesures ne laissent supposer aucun changement de régime

pouvant être associé à ce type de transition. Il est vrai que nous n'atteignons probablement pas des pressions suffisamment élevées. D'autre part, les changements de coordinence dans les verres d'oxydes (GeO_2) sont difficilement détectables (sauf peut être à travers la largeur des vibrations des tétraèdres) en spectroscopie Raman ^(51,56).

Ainsi l'étude par spectroscopie Raman sous pression nous a permis d'avancer des hypothèses sur la nature des réorganisations qui affectent les verres Ag5 et Ag25 lorsqu'ils sont soumis à des pressions pouvant atteindre 10 GPa. Il est clair que ce sont les liaisons Se-Se qui sont les plus affectées, les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ étant plus rigide. De plus, nous avons vu que les phénomènes sont plus importants que dans le cas du verre riche en argent contenant moins de tétraèdres partageant une arête et plus dépolymérisé.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos travaux sur la caractérisation de verres massifs $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($0 \leq x \leq 25$ % at. Ag). Nous avons d'abord étudié ces verres par microscopie à émission de champ et microscopie à force électrostatique. Les images obtenues dans les deux cas sont en accord avec la présence d'une séparation de phase avec une phase riche en argent conductrice et une phase pauvre en argent non-conductrice. L'évolution de cette séparation de phase avec la teneur en argent permet de comprendre l'évolution de la conductivité des verres. Pour une teneur en argent d'environ 10 % at. la phase riche en argent devient continue : elle se met à contrôler la conductivité du verre, qui augmente alors de huit ordres de grandeur (de 10^{-13} à 10^{-4} S.cm⁻¹) comme l'avait rapporté avant nous Kawasaki *et al*⁽⁷⁾ et Urena *et al*⁽¹⁴⁾.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes attachés à déterminer les caractéristiques de chaque phase et leurs évolutions avec la teneur en argent en utilisant principalement la microscopie en champ proche et plus particulièrement les techniques EFM et C-AFM.

Au préalable, nous avons tenté de déterminer la composition de chaque phase par microsonde électronique. Cette tentative n'a été couronnée de succès que pour un échantillon contenant 10 % at. Ag. Les deux phases sont de composition $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ où $x = 4,7$ et 20,7 % at. Ag pour la phase pauvre et riche en argent respectivement. Les expériences de microscopie à force électrostatique (EFM) et de microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) présentent une bonne complémentarité pour effectuer une caractérisation électrique à l'échelle nanométrique de verres chalcogénures présentant une séparation de phase. Les études par EFM, à travers un modèle simple de circuit électrique, montrent une augmentation relative de la permittivité de chaque phase avec l'augmentation de la teneur en argent dans les verres. D'un autre côté, les études par C-AFM permettent d'étendre la compréhension du comportement de la phase riche en argent (phase conductrice). Cette phase présente une augmentation de conductivité lorsque la teneur globale en argent augmente dans le verre. Nous pouvons donc proposer que l'augmentation de conductivité des verres Ag-Ge-Se dans la région de haute conduction ionique ($x > 8-10$ % at. Ag) résulte de l'augmentation de conductivité de la phase riche en argent au fur et à mesure que la teneur globale d'argent dans les verres augmente.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation par spectroscopie Raman, infra-rouge et INS des verres Ag-Ge-Se. L'étude Raman a été effectuée avec un soin particulier dans le choix de la longueur d'onde de l'excitatrice et de la puissance du laser. En effet l'argent est un ion très mobile sous l'effet d'une excitation comme la focalisation d'un laser. La puissance de laser doit être contrôlée pour éviter d'éventuelles modifications structurales. Par ailleurs la longueur d'onde du laser doit être choisie de façon à limiter une trop forte absorption de l'échantillon. En fait, nous observons un phénomène d'absorption qui augmente avec la teneur en argent à partir de 10 % at. Ag lorsque nous utilisons une excitatrice de 633 nm. Cette absorption coïncide avec le saut de conductivité et le phénomène de percolation de la phase riche en argent. Malgré les inconvénients occasionnés par cette absorption, cette excitation n'a pas pu être évitée lors des mesures en température et en pression puisqu'elle correspond à la longueur d'onde du laser qui équipe des équipements correspondants.

Globalement l'étude spectroscopique permet de mettre en évidence les modifications du réseau vitreux, induites par l'introduction progressive d'argent dans les verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75})_{100-x}$ ($0 \leq x \leq 25$ % at. Ag). L'introduction d'argent entraîne la dépolymérisation des chaînes Se_n tandis que se forment des liaisons ioniques Ag-Se. Dans le même temps le nombre de tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ partageant une arête diminue. Cette évolution permet un « assouplissement » de la structure qui peut alors s'accommoder de l'introduction d'atomes d'argent en son sein.

L'étude *in-situ* en température des verres contenant 5 et 25 % at. Ag permet de mettre en évidence les « perturbations » structurales qui se produisent dans le verre lors de la transition vitreuse puis à plus haute température lors de la recristallisation du verre. Dans ce cas, nous avons pu observer la cristallisation du composé GeSe_2 sous deux formes : $\alpha\text{-GeSe}_2$ (phase basse température) et $\beta\text{-GeSe}_2$ (phase haute température) à côté de la cristallisation de la phase Ag_8GeSe_6 . Finalement les mesures *in-situ* sous pression permettent de comprendre l'évolution structurale des verres Ag5 et Ag25 sous l'effet de la pression. Ce sont surtout les chaînes sélénées qui sont affectées de façon partiellement irréversible. Sans doute s'étirent-elles alors que les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ plus rigides sont tout au plus distordus. Ces résultats sont plus marqués pour le verre Ag25, plus fortement dépolymérisé que le verre à faible teneur en argent, Ag5.

Références

- ⁽¹⁾ Z. U. Borisova, T. S. Rykova, E. Y. Turkina *et al.*
Reaction and vitrification in the Ge-Se-Ag system
Inorganic Materials, 1984, 20, 11, 1558-1562
- ⁽²⁾ E. Bychkov, V. Tsegelnik, Y. Vlasov *et al.*
Percolation transition in Ag-doped germanium chalcogenide-based glasses: Conductivity and silver diffusion results
Journal Of Non-Crystalline Solids, 1996, 208, 1-2, 1-20
- ⁽³⁾ T. Kawaguchi, S. Maruno and S. R. Elliott
Optical, electrical, and structural properties of amorphous Ag-Ge-S and Ag-Ge-Se films and comparison of photoinduced and thermally induced phenomena of both systems
Journal Of Applied Physics, 1996, 79, 12, 9096-9104
- ⁽⁴⁾ R. J. Dejus, S. Susman, K. J. Volin *et al.*
Structure of vitreous Ag-Ge-Se
Journal Of Non-Crystalline Solids, 1992, 143, 2-3, 162-180
- ⁽⁵⁾ R. J. Dejus, D. J. LePoire, S. Susman *et al.*
Dynamics of vitreous Ag-Ge-Se
Physical Review B, 1991, 44, 21, 11705-11713
- ⁽⁶⁾ M. Mitkova, Y. Wang and P. Boolchand
Dual chemical role of Ag an additive in chalcogenide glasses
Physical Review Letters, 1999, 83, 19, 3848-3851
- ⁽⁷⁾ M. Kawasaki, J. Kawamura, Y. Nakamura *et al.*
Ionic conductivity of $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 0.571$) glasses
Solid State Ionics, 1999, 123, 1-4, 259-269
- ⁽⁸⁾ Y. Kawamoto, N. Nagura and Tsuchihara
Properties of Ag-containing sulfide glasses
Journal Of The American Ceramic Society, 1973, 56, 5, 289-290
- ⁽⁹⁾ M. S. Gutenev, N. I. Ivanova and N. S. Pocheptsova
Dielectric penetrability of A(IV)B(VI) compounds in a radiofrequency range
Pisma V Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 1991, 17, 7, 86-90
- ⁽¹⁰⁾ H. Iyetomi, P. Vashishta and R. K. Kalia
Incipient phase separation in Ag/Ge/Se glasses: clustering of Ag atoms
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2000, 262, 1-3, 135-142
- ⁽¹¹⁾ E. Bychkov, J. Olivier-Fourcade and J. C. Jumas
Silver diffusion anomaly in Cu-Ag-As-Se glasses: a chalcogen site analysis using Te-125-Mossbauer spectroscopy
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2002, 298, 2-3, 109-115

- (12) A. Pradel, N. Kuwata and M. Ribes
Ion transport and structure in chalcogenide glasses
Journal Of Physics-Condensed Matter, 2003, 15, 16, S1561-S1571
- (13) A. Piarristeguy, M. Ramonda, N. Kuwata *et al.*
Microstructure of $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ glasses
Solid State Ionics, 2006, 177, 35-36, 3157-3160
- (14) M. A. Urena, A. A. Piarristeguy, M. Fontana *et al.*
Ionic conductivity (Ag^+) in AgGeSe glasses
Solid State Ionics, 2005, 176, 5-6, 505-512
- (15) Y. Wang, M. Mitkova, D. G. Georgiev *et al.*
Macroscopic phase separation of Se-rich ($x < 1/3$) ternary $\text{Ag}_y(\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x})_{(1-y)}$ glasses
Journal Of Physics-Condensed Matter, 2003, 15, 16, S1573-S1584
- (16) M. A. Urena, M. Fontana, B. Arcondo *et al.*
Crystallization processes of Ag-Ge-Se superionic glasses
Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 320, 151-167
- (17) V. Balan, A. Piarristeguy, M. Ramonda *et al.*
Phase separation and ionic conductivity: an electric force microscopy investigation of silver chalcogenide glasses
Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials, 2006, 8, 6, 2112-2116
- (18) A. Piarristeguy, M. Ramonda, A. Urena *et al.*
Phase separation in Ag-Ge-Se glasses
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2007, 353, 13-15, 1261-1263
- (19) B. Arcondo, M. A. Urena, A. Piarristeguy *et al.*
Homogeneous-inhomogeneous models of $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_{(100-x)}$ bulk glasses
Physica B-Condensed Matter, 2007, 389, 1, 77-82
- (20) B. Arcondo, M. A. Urena, A. Piarristeguy *et al.*
Nanoscale intrinsic heterogeneities in Ag-Ge-Se glasses and their correlation with physical properties
Applied Surface Science, 2007, 254, 1, 321-324
- (21) J. Kawamura, N. Kuwata and T. Tanji
Heterogeneous structure and ionic transport properties of silver chalcogenide glasses
Complex Systems, 2008, 982, 135-138
- (22) A. Piarristeguy, J. M. C. Garrido, M. A. Urena *et al.*
Conductivity percolation transition of $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_{(100-x)}$ glasses
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2007, 353, 32-40, 3314-3317
- (23) G. J. Cuello, A. A. Piarristeguy, A. Fernandez-Martinez *et al.*
Structure of chalcogenide glasses by neutron diffraction
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2007, 353, 8-10, 729-732

- (²⁴) V. Cristiglio, G. J. Cuello, A. Piarristeguy *et al.*
The coordination number calculation from total structure factor measurements
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2009, 355, 1811-1814
- (²⁵) A. A. Piarristeguy, G. J. Cuello, P. G. Yot *et al.*
Neutron thermodiffraction study of the crystallization of Ag-Ge-Se glasses: evidence of a new phase
Journal Of Physics-Condensed Matter, 2008, 20, 15, 155106
- (²⁶) A. Piarristeguy, M. Mirandou, M. Fontana *et al.*
X-ray analysis of GeSeAg glasses
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2000, 273, 1-3, 30-35
- (²⁷) S. R. Elliott
Medium-range structural order in covalent amorphous solids
Nature, 1991, 354, 6353, 445-452
- (²⁸) K. Inoue, O. Matsuda and K. Murase
Raman spectra of tetrahedral vibrations in crystalline germanium dichalcogenides, GeS₂ and GeSe₂, in high and low temperature forms
Solid State Communications, 1991, 79, 11, 905-910
- (²⁹) O. Matsuda, H. Takeuchi, Y. Wang *et al.*
Structural changes during photo-induced and thermal crystallisation processes in evaporated amorphous GeSe₂ films by Raman scattering
Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 232-234, 554-559
- (³⁰) A. Pradel, N. Kuwata and M. Ribes
Ion transport and structure in chalcogenide glasses
Xiiiith International Symposium On Non-Oxide Glasses And New Optical Glasses Pts 1 And 2, 2002, 98-101
- (³¹) E. Bychkov
Tracer diffusion studies of ion-conducting chalcogenide glasses
Solid State Ionics, 2000, 136, 1111-1118
- (³²) P. De Wolf, E. Brazel and A. Erickson
Electrical characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe microscopy
Materials Science In Semiconductor Processing, 2001, 4, 1-3, 71-76
- (³³) E. Bychkov, A. Bychkov, A. Pradel *et al.*
Percolation transition in Ag-doped chalcogenide glasses: comparison of classical percolation and dynamic structure models
Solid State Ionics, 1998, 113, 691-695
- (³⁴) M. Frumar and T. Wagner
Ag doped chalcogenide glasses and their application
Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2003, 7, 117-126

- (35) T. Wagner and M. Frumar
Optically-Induced diffusion and dissolution of metals in amorphous chalcogenides
Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors, 2003, 160-177
- (36) K. Inoue, T. Katayama, K. Kawamoto *et al.*
Electronic structures of GeSe₂ in crystalline, amorphous and Ag-photodoped amorphous phases studies by photoemission and optical spectra
Physical Review B, 1987, 35, 14, 7496-7504
- (37) K. Jackson, A. Briley and G. Grossman
Raman-active of a-GeSe₂ and a-GeS₂: A first-principles study
Physical Review B, 1999, 60, 22, R14985-14989
- (38) X. Feng, W. J. Bresser and P. Boolchand
Direct evidence for stiffness threshold in chalcogenide glasses
Physical Review Letters, 1997, 78, 23, 4422-4425
- (39) P. Boolchand, X. Feng and W. J. Bresser
Rigidity transitions in binary GeSe glasses and intermediate phase
Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 293-295, 348-356
- (40) P. Boolchand, M. Jin, D. I. Novita *et al.*
Raman scattering as a probe of intermediate phases in glassy networks
Journal of Raman Spectroscopy, 2007, 38, 660-672
- (41) G. Lucovsky, A. Mooradian, W. Taylor *et al.*
Identification of fundamental vibrational modes of trigonal, alpha-monoclinic and amorphous selenium
Solid State Communications, 1967, 5, 113-117
- (42) S. Sugai
Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses
Physical Reviews B, 1987, 35, 3, 1345-1361
- (43) Y. Wang, O. Matsuda, K. Inoue *et al.*
A Raman scattering investigation of structure of glassy and liquid GeSe
Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 232-234, 702-707
- (44) P. Tronc, M. Bensoussan and A. Brenac
Optical-Absorption edge and raman scattering in Ge_xSe_{1-x} glasses
Physical Review B, 1973, 8, 12, 5947-5956
- (45) P. K. Dwivedi, S. K. Tripathi, A. Pradhan *et al.*
Raman study of ion irradiated GeSe films
Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 266-269, 924-928
- (46) A. Rahmani, M. Benoit and C. Benoit
Signature of small rings in the Raman spectra of normal and compressed amorphous silica: A combined classical and ab initio study
Physical Review B, 2003, 68, 184202

- (47) L. Giacomazzi and A. Pasquarello
Vibrational spectra of vitreous SiO₂ and vitreous GeO₂ from first principles
Journal Of Physics-Condensed Matter, 2007, 19, 41,
- (48) A. A. Piarristeguy, G. J. Cuello, P. G. Yot *et al.*
Neutron thermodiffraction study of the crystallization of Ag-Ge-Se glasses: evidence of a new phase
Journal of Physics.: Condensed Matter, 2008, 20, 155106
- (49) H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner *et al.*
Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar
Journal of Applied Physics, 1978, 49, 3, 3276
- (50) F. Wang, S. Mamedov, P. Boolchand *et al.*
Pressure Raman effects and internal stress in network glasses
Physical Review B, 2005, 71, 174201
- (51) T. Rouxel, H. Ji, T. Hammouda *et al.*
Poisson's ratio and the densification of glass under high pressure
Physical Review Letters, 2008, 100, 225501
- (52) Y. Wang, M. Nakamura, O. Matsuda *et al.*
Temperature dependence of Raman spectra in amorphous, crystalline and liquid GeSe₂
Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 198-200, 753-757
- (53) S. M. Antao, C. J. Benmore, B. Li *et al.*
Network rigidity in GeSe₂ glass at high pressure
Physical Review Letters, 2008, 100, 115501
- (54) P. V. Teredesai
High pressure Raman spectroscopy of GeSe₂ glass
Physics and chemistry of glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B, 2006, 47, 2, 240-243
- (55) M. Durandurdu and D. A. Drabold
Simulation of pressure-induced polyamorphism in a chalcogenide glass GeSe₂
Physical Review B, 2002, 65, 104208
- (56) Q. Mei, P. V. Teredesai, C. J. Benmore *et al.*
The structure of permanently densified GeSe₂ glasses
Physics and Chemistry of Glasses, 2005, 46, 4, 483-486

Chapitre C

Caractérisation des films minces

**Ag-Ge-Se pour applications dans les
mémoires électriques**

Introduction	105
I- Etat de l'art	106
I-1- Les films Ag-Ge-Se.....	106
I-1-a- Elaboration des films Ag-Ge-Se	106
I-1-b- Caractérisation	107
I-1-b-i- Techniques de caractérisation.....	107
I-1-b-ii- Mécanisme de photo-dissolution.....	107
I-1-b-iii- Caractérisations structurales.....	109
I-2- Applications : Dispositifs « PMC ».....	110
I-2-a- Systèmes $\text{Ge}_y\text{Se}(\text{S})_{1-y}/\text{Ag}(\text{Cu})_x$	110
I-2-b- Autres types de systèmes	111
II- Elaboration des films minces	113
II-1- Etape 1 : Elaborations des multi-couches $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}/\text{Ag}$	113
II-2- Etape 2 : Attaque chimique.....	114
III- Caractérisation des films	115
III-1- Nature des films	115
III-2- Etude de la composition	116
III-3- Etude de la morphologie.....	118
III-4- Etude de la structure	121
III-4-a- Modes de vibrations des systèmes Ag-Ge-Se	122
III-4-b- Etude de l'effet de la puissance.....	123
III-4-c- Mesure à faible puissance.....	128
IV- Commutation électrique par microscopie à force atomique conductrice	132
IV-1- Protocole.....	133
IV-2- Films minces testés.....	134
IV-2-a- Multi-couche $\text{Ag}/\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ (avec excès d'argent)	134
IV-2-b- Film mince $\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$ (sans excès d'argent).....	134
IV-3- Résultats	134
IV-3-a- Multi-couche $\text{Ag}/\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$, présence de commutation électrique.....	134
IV-3-b- Film mince $\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$, pas de commutation électrique	140
IV-3-c- Discussion	141
Conclusion.....	143
Références	145

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés aux verres massifs Ag-Ge-Se. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à ce même type de matériaux mais sous forme de films minces. En effet c'est sous cette forme que les verres chalcogénures dopés à l'argent peuvent être utilisés pour développer les dispositifs de « cellules à métallisation programmable (PMC) ».

De nombreuses études ont déjà été réalisées sur les films Ag-Ge-Se à l'aide de différentes techniques de caractérisation et pour plusieurs compositions. Toutefois peu d'études concernent des films dont la matrice hôte est élaborée par pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF), les films étant le plus souvent déposés par évaporation thermique. La pulvérisation cathodique RF permettant un meilleur contrôle de la stœchiométrie des films déposés, c'est vers cette technique que nous nous sommes orientés pour élaborer des couches hôtes Ge-Se dont le rapport Ge/Se pouvait être modulé de façon précise. L'incorporation d'argent par photodiffusion dans les matériaux hôtes obtenues a alors été étudiée.

Après avoir défini le taux de saturation d'argent selon la teneur en sélénium dans le film hôte, nous avons effectué une étude des films ternaires par spectroscopie Raman pour bien comprendre l'effet de l'incorporation de l'argent sur la structure du matériau hôte Ge-Se.

Comme dans l'étude des matériaux massifs, un soin particulier a été apporté aux conditions d'expérience ; en particulier, nous avons veillé à bien analyser le rôle du laser sur la structure locale et les éventuelles perturbations qu'il y induisait.

Dans un deuxième temps, nous avons mis en œuvre la microscopie à force atomique conductrice pour apporter des éclairages sur les mécanismes de diffusion qui permettent la commutation d'un état ON à un état OFF dans les structures de type « PMC ».

Dans ce chapitre, nous faisons dans un premier temps un point sur l'état de l'art des films minces Ag-Ge-Se et du dispositif « PMC ». Ensuite nous présenterons l'élaboration des films et leurs caractérisations. Pour finir nous présenterons les expériences réalisées par la méthode originale qu'est la microscopie à force atomique conductrice, afin de mieux comprendre le mécanisme de commutation observé dans les structures de type « PMC ».

I- Etat de l'art

I-1- Les films Ag-Ge-Se

I-1-a- Elaboration des films Ag-Ge-Se

Les études consacrées aux films minces Ag-Ge-Se ont commencé dans les années 80. Plusieurs méthodes de dépôts sont utilisées pour préparer les films minces $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$: l'évaporation thermique ⁽¹⁻³⁾, l'évaporation flash ^(4, 5), la pulvérisation cathodique radio-fréquence ⁽⁶⁾ et le dépôt par voie chimique (CVD) ⁽⁴⁾. Contrairement à la pulvérisation cathodique qui permet de former des films minces de stœchiométrie comparable à celle de la cible de départ, l'évaporation thermique conduit à des couches présentant des écarts de composition par rapport à la poudre de départ. Cependant, l'évaporation thermique est préférentiellement utilisée pour l'élaboration des films chalcogénures ($\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$) : il est plus facile de faire varier les compositions et la vitesse de dépôt est nettement plus élevée que la vitesse de dépôt par pulvérisation cathodique.

L'insertion d'argent dans les films peut être obtenue de deux façons, par immersion dans une solution aqueuse contenant de l'argent (ex : $\text{KAg}(\text{CN})_2$, AgNO_3) ⁽⁵⁻⁷⁾ ou par dépôt physique d'un film d'argent sur le film chalcogénure par évaporation thermique ou pulvérisation cathodique ⁽²⁻⁴⁾, généralement suivi d'une photo-diffusion à l'aide d'une lampe UV (ex : lampe de mercure) ^(2, 6).

Lors de dépôts d'argent par immersion, l'épaisseur des films d'argent sur les films chalcogénures est limitée à quelques dizaines de nanomètres ⁽⁸⁾. Les films d'argent sont inhomogènes dû à la formation de Ag_2Se à la surface des films ⁽⁶⁾. Puisque le dépôt est très fin et hétérogène la diffusion d'argent dans les films est très faible. Un autre aspect important est que l'épaisseur des films chalcogénures et celles des films d'argent influe sur l'homogénéité de la diffusion de l'argent, entraînant dans certains cas la présence d'îlots d'argent à la surface des films ⁽²⁾.

Les dépôts physiques permettent d'obtenir des films d'argent d'épaisseurs plus grandes (≥ 50 nm). De plus, le film est plus homogène que le dépôt d'argent soit fait par évaporation thermique ou pulvérisation cathodique ⁽⁸⁾. Enfin, la quantité d'argent que nous pouvons

introduire dans les films est plus grande, car l'épaisseur des films d'argent est plus élevée et le dépôt plus homogène.

I-1-b- Caractérisation

I-1-b-i- Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées pour étudier la structure, la stabilité thermique, la photo-sensibilité, etc^(1-6, 9, 10). Nous pouvons citer la diffraction des rayons X par réflexion, la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS), la spectroscopie backscattering Rutherford (RBS), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage (MEB), etc.

I-1-b-ii- Mécanisme de photo-dissolution

En 1966 Kostyshin a été le premier à montrer le phénomène de photo-sensibilité des verres oxydes quand ils sont mis en contact avec un métal⁽¹¹⁾. Shimuzu *et al.*⁽¹²⁾ a étendu cette étude aux systèmes « métal/chalcogénure ». Ils ont été les premiers à introduire le mot « photo-dopage » pour décrire la migration des ions métalliques (Ag^+ , Cu^{2+}) dans une matrice vitreuse comme $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ et As_2S_3 . Le photo-dopage conduit à une grande augmentation de la solubilité de l'argent dans les chalcogénures. Ce phénomène a été utilisé pour développer certaines applications comme l'holographie⁽¹³⁾, la photographie⁽¹⁴⁾ et la photo-résistivité⁽¹⁵⁾. Les propriétés électriques, optiques, photo-électriques et physico-chimiques des films photo-dopés et la dissolution de l'argent sous l'action d'autres agents que la lumière sont décrites par Kolobov et Elliott^(16, 17).

Le taux de saturation du dopant (argent) dépend de la composition du film hôte, et augmente avec la teneur en chalcogène⁽¹⁷⁾. Ainsi, dans le cas du système Ge-Se, la teneur en dopant augmente avec la teneur en sélénium^(7, 16, 18). Calas *et al.* trouvent un taux de photodiffusion maximal (~ 30 % at. Ag) pour la composition $\text{Ge}_{0,20}\text{Se}_{0,80}$ ⁽¹⁹⁾.

De façon générale, Leung *et al.*⁽²⁰⁾ ont montré que la diffusion de surface est plus faible que la diffusion de cœur. Dans le système Ag-Ge-Se, Kluge *et al.*⁽⁵⁾ trouvent que la cinétique de diffusion et la quantité d'argent qui diffuse dépendent de la composition de la structure hôte ($\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$). L'argent diffuse dans les films chalcogénures sous la forme de

cation Ag^+ . Dans une structure hôte riche en sélénium, 75-90 % at. Se, le processus de diffusion de l'argent s'amorce quasi-instantanément. Pour des films de composition $\text{Ge}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$ un profil de diffusion par étape a été observé ⁽²¹⁾. La première étape est le transfert des ions argent venant de la couche d'argent métallique déposée sur le film chalcogénure ; puis les ions argent diffusent à travers la région dopée ; enfin l'argent pénètre dans la partie non-dopée.

Au contraire, pour des teneurs plus faibles en sélénium la période d'amorçage croît avec la diminution de la teneur en argent, le procédé est plus lent et suit une distribution approximativement linéaire en fonction du temps ⁽²²⁾. Wagner *et al.* ⁽²³⁾ confirment ces résultats et montrent une différence significative des profils de diffusion de l'argent dans les films amorphes $\text{Ge}_{0,20}\text{Se}_{0,80}$ et $\text{Ge}_{0,40}\text{Se}_{0,60}$. Ils ont constaté une diffusion par étape pour le verre riche en sélénium et une diffusion linéaire pour les verres riches en germanium.

En considérant les différents résultats, Kawaguchi *et al.* ⁽²⁴⁾ propose un modèle schématique de l'évolution de la structure des verres chalcogénures durant la diffusion de l'argent donnant lieu à la formation de deux phases (Figure C-1).

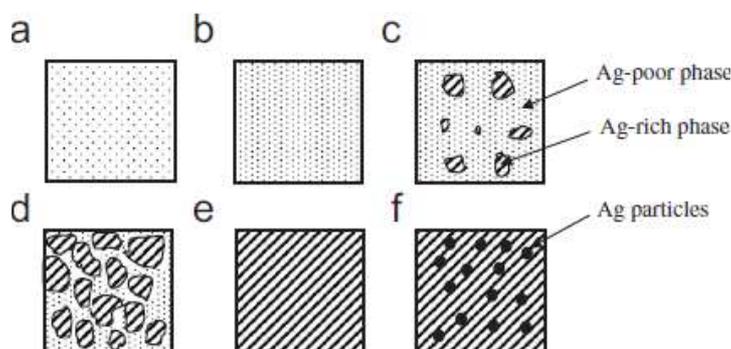


Figure C-1: Illustration schématique du changement de structure des films $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Se}(\text{S})_{1-y})_{100-x}$ avec l'augmentation de la teneur en argent : (a) verre initial avec une quantité d'argent qui augmente graduellement (b)-(e) jusqu'à une séparation de phases avec des particules d'argent (f) ⁽²⁴⁾.

Dernièrement de nouvelles recherches sont faites sur la photo-diffusion de l'argent dans des films amorphes chalcogénures ($\text{Ag}/\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$) et sur sa dépendance par rapport à l'épaisseur des films mais aussi par rapport aux conditions d'exposition du film ⁽²⁵⁾.

I-1-b-iii- Caractérisations structurales

Les études structurales des films $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ dopés par voie chimique révèlent la formation de structure hétérogène après photo-diffusion. La formation des phases $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$, Ag_2SeO_4 et des petites quantités de $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ est observée lorsque l'argent diffuse dans les verres riches en germanium $\text{Ge}_{0,33}\text{Se}_{0,67}$ ⁽²⁶⁾. La formation de la phase Ag_2Se dans les films $\text{Ge}_{0,33}\text{Se}_{0,67}/\text{Ag}$ est aussi proposée par Zembutsu *et al.* ⁽⁶⁾. Dans les verres $\text{Ge}_{0,10}\text{Se}_{0,90}$ la phase Ag_2Se et des traces d'argent pur sont formées ⁽¹⁾.

Le groupe de Mitkova et Kozicki a beaucoup travaillé sur le système $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}/\text{Ag}$ élaboré par évaporation thermique et photo-diffusion par exposition à la lumière UV. Ils ont étudié les produits issus de la diffusion de l'argent et leur croissance lors de différents traitements thermiques. Cette étude a été réalisée pour différentes compositions des films hôtes $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ où $y=0,20, 0,30, 0,33$ et $0,40$. Les techniques de caractérisation utilisées sont la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. Après photo-diffusion de l'argent dans les films riches en germanium, il est obtenu un film amorphe pauvre en sélénium dans lequel sont dispersées des régions nanocristallines riches en sélénium : Ag_2Se et Ag_8GeSe_6 . Par exemple les phases : $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$, $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ et Ag_8GeSe_6 sont trouvées dans les films contenant 33 % at. Ag et une haute concentration en germanium. Dans le cas d'un film riche en sélénium, seul le composé Ag_2Se est mis en évidence. Une croissance lente et limitée des clusters Ag_2Se et une croissance homogène des clusters Ag_8GeSe_6 sont observées lorsque les films sont soumis à des traitements thermiques à des températures modérées ⁽²⁶⁻²⁸⁾. Selon Mitkova *et al.* ces différences sont dues au fait que la diffusion de l'argent dépend de l'espace des verres hôtes ⁽²⁹⁾.

Des travaux plus récents par spectroscopie Raman en profondeur (c'est-à-dire à différentes épaisseurs du film) sur des films $\text{Ge}_{0,30}\text{Se}_{0,70}/\text{Ag}$ ont montré qu'une forte irradiation entraîne la formation du composé Ag_8GeSe_6 « amorphe » à l'interface $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}/\text{Ag}$. Mais aussi que l'argent pénètre en profondeur dans le film devenu déficient en sélénium avec la formation de liaison Ag-Se. La diffusion de l'argent s'avère hétérogène, ce qui est confirmée par l'observation des films par microscopie optique ⁽³⁰⁾.

De plus, une étude par XPS ⁽³¹⁾ sur des films $\text{Ag}/\text{Ge}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$ a mis en évidence la présence d'une phase ternaire Ag-Ge-Se contenant 30 % at. Ag et composé d'unités Ge_2Se_6 après diffusion de l'argent. Ces mesures n'ont pas détecté la présence de la phase Ag_2Se obtenue dans les précédentes études ⁽²⁹⁾.

Des études similaires ont été aussi effectuées sur les systèmes sulfures $\text{Ge}_y\text{S}_{1-y}/\text{Ag}$ pour le même type d'application, les dispositifs PMC ^(29, 32).

I-2- Applications : Dispositifs « PMC »

I-2-a- Systèmes $\text{Ge}_y\text{Se}(\text{S})_{1-y}/\text{Ag}(\text{Cu})_x$

Comme nous l'avons déjà signalé en introduction, les verres chalcogénures dopés à l'argent peuvent être utilisés pour développer des dispositifs appelés « cellules à métallisation programmable (PMC) ». Ces dispositifs sont des mémoires électriques comportant des structures verticales composées d'un film mince d'électrolyte solide (50 nm ou moins d'épaisseur) placé en sandwich entre une anode oxydable et une cathode inerte électrochimiquement comme le tungstène (Figure C-2). Les matériaux utilisés pour les dispositifs « PMC » sont des électrolytes solides tels que des verres de chalcogénures (As-S(Se), Ge(Te)-Se(S)) dans lesquels un métal (Ag, Cu) est introduit par photo-diffusion. L'électrolyte solide le plus couramment utilisé de composition $\text{Ag}_{33}(\text{Ge}_y\text{Se}(\text{S})_{1-y})_{67}$ est un verre de chalcogénure $\text{Ge}_y\text{Se}(\text{S})_{1-y}$ où $y=0,25$ et $0,30$ dans lequel l'argent est introduit par photo-dissolution ⁽³³⁻³⁶⁾. Ces matériaux sont hautement stables, présentent une résistance élevée (100 Ω ou plus) et l'ion argent peut s'y déplacer très aisément (mobilité ionique $\sim 10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) ^(3, 24, 35). Les sélénures sont stables jusqu'à des températures voisines à 200 °C, alors que les sulfures peuvent être utilisés jusqu'à 400 °C. Par contre les sélénures présentent d'autres avantages sur les sulfures : l'argent s'y déplace plus facilement (mobilité ionique 10 fois plus grande), le contrôle de la stœchiométrie du film est facile grâce à une plus faible différence de pression de vapeur saturante entre le germanium et le sélénium. La quantité d'argent diffusée dépend aussi du verre de base, elle est plus importante dans le cas des sélénures ^(3, 24). Les systèmes sulfures dopés par le cuivre $\text{Ge}_y\text{S}_{1-y}/\text{Cu}_x$ sont aussi étudiés dans le cadre de l'application des dispositifs « PMC ». Ils présentent certains comportements similaires à ceux des systèmes $\text{Ge}_y\text{S}_{1-y}/\text{Ag}_x$ comme une même dépendance des propriétés physiques avec la composition (y). Par contre les systèmes au cuivre ne sont pas des conducteurs purement ioniques. La diffusion du cuivre dans l'électrolyte est moins importante que celle de l'argent pour une même matrice hôte ⁽³⁷⁻³⁹⁾.

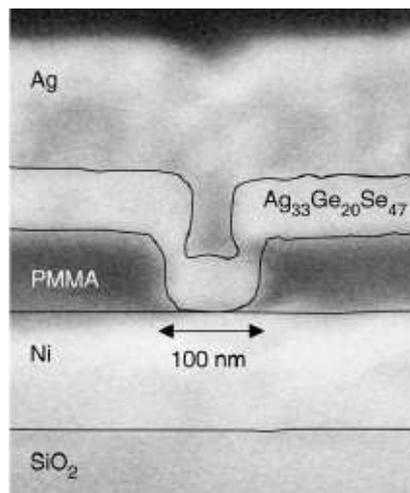


Figure C-2 : Image d'une coupe par microscopie électronique à balayage d'une cellule « PMC » fabriquée avec du PMMA comme matériau diélectrique. L'électrolyte Ag-Ge-Se et l'anode d'Ag sont formés sur 100 nm à l'aide des diélectrique⁽³³⁾.

Une explication du fonctionnement du dispositif PMC est donnée par Kozicki *et al.*⁽³⁵⁾. Quand une tension (0,2 V) est appliquée au dispositif, les ions argent sont réduits à la cathode créant ainsi un lien conducteur métallique qui peut s'étendre jusqu'à l'anode. La résistance diminue alors de plusieurs ordres de grandeur ($10^7 \Omega$ à $10^4 \Omega$), il y a une conductivité métallique (état ON). Si la polarisation est inversée le lien se dissout et l'état résistif d'origine est rétabli (état OFF). Les chemins de conduction sont supposés avoir une taille nanométrique ($< 20 \text{ nm}$). La cyclabilité de programmation entre les états ON/OFF des dispositifs est d'environ 10^{10} cycles et dépend du diamètre du dispositif et de la tension appliquée^(36, 37).

Cette technique de « programmation » par formation de chemins conducteurs a été aussi utilisée pour des applications dans des circuits intégrés, le réglage microélectromécanique de résonateurs et le contrôle de débit des fluides dans des micro-canaux⁽³⁵⁾.

I-2-b- Autres types de systèmes

D'autres électrolytes solides à base de verres chalcogénures dopés à l'argent sont étudiés pour une application dans les dispositifs « PMC ». Le groupe Lee *et al.* a fait des études sur les verres tellurures avec $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Te}_{1-y})_{100-x}$ où $y=0,30$ et $0,45$ qui commutent pour une tension appliquée de 0,5 V et présentent une cyclabilité d'environ 100 cycles^(40, 41). Afin d'augmenter la température de recristallisation ($\geq 400 \text{ }^\circ\text{C}$) des couches Ag-Ge-Te et ainsi obtenir des systèmes plus stables thermiquement, les couches Ge-Te ont été dopées à l'azote,

$(\text{Ge}_{45}\text{Te}_{55})_{0,7}\text{N}_{0,3}/\text{Ag}_x$ ^(42, 43), mais cela réduit les performances du système puisque la tension de commutation est alors plus élevée (1,2 V) et la cyclabilité réduite (5 cycles uniquement). Dans les deux cas, le mécanisme supposé est le même que celui déjà présenté pour le système Ag-Ge-Se. Dernièrement des études ont été faites pour tenter d'améliorer la stabilité de l'électrolyte solide en remplacent l'argent par le cuivre dans les couches tellurures $\text{Ge}_y\text{Te}_{1-y}\text{N}/\text{Cu}_x$ ⁽⁴⁴⁾. Pour finir, le système Ag- $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75-y}\text{Te}_y$ ($y=0,25$) est étudié et se montre un bon candidat pour une application dans les « PMC » ⁽³⁹⁾. Un système de commutation électrique est aussi observé dans les verres chalcogénures $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ avec la formation de marques cristallines ⁽⁴⁵⁾. Le système $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ ⁽⁴⁶⁾ est aussi utilisé et donne une conduction super-ionique due à une grande concentration de métal dissout dans le verre.

D'autres types de matériaux chalcogénures comme Cu- Cu_2S ⁽⁴⁷⁾, $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_4$ ⁽⁴⁸⁾ et Ag- Ag_2S ^(49, 50) utilisant des principes similaires sont aussi étudiés dans le domaine des mémoires électriques. Des systèmes à bases d'oxydes comme Cu- WO_3 ^(34, 51), Cu- SiO_2 ⁽⁵²⁾ et ZnO/Ag ⁽⁵³⁾ sont aussi de bons candidats.

II- Elaboration des films minces

Les films minces $Ag_x(Ge_ySe_{1-y})_{100-x}$ sont préparés en plusieurs étapes. Tout d'abord, un film mince Ge_ySe_{1-y} puis un film mince d'argent sont déposés sur un substrat, nous avons obtenu ainsi des multi-couches Ge_ySe_{1-y}/Ag . Ensuite une illumination par une lampe UV suivie d'une attaque chimique des multi-couches est effectuée afin d'obtenir des films minces $Ag_x(Ge_ySe_{1-y})_{100-x}$.

Les multi-couches Ge_ySe_{1-y}/Ag sont élaborées en collaboration avec le LETI (CEA Grenoble).

II-1- Etape 1 : Elaborations des multi-couches Ge_ySe_{1-y}/Ag

Les multi-couches Ge_ySe_{1-y}/Ag où y est le pourcentage atomique du germanium sont obtenues en deux étapes. Le substrat utilisé est un wafer Si/SiO₂ qui permet une très bonne adhésion de la couche mais aussi limite la rugosité des films. Un film Ge_ySe_{1-y} de 55 nm d'épaisseur est déposé par co-pulvérisation cathodique radiofréquence à l'aide de deux cibles, une de $Ge_{15}Se_{85}$ et une autre de germanium. Pour obtenir différentes compositions Ge_ySe_{1-y} , nous avons fait varier l'intensité du courant appliqué sur le cible de Ge : l'absence de courant ($I=0$ mA) donne les films hôtes pauvres en germanium, un courant d'intensité moyenne ($I=30$ mA) donne des films hôtes ayant une teneur intermédiaire en germanium et une forte intensité ($I=60$ mA) donne des films hôtes riches en germanium.

Nom	Epaisseur film Ag (nm) $I=200$ mA	Caractéristiques du dépôt Ge_xSe_{1-x} $p=6.10^{-3}$ mbar	Teneur en Ge
Ag_{200nm}/Ge_{0mA}	200	$P=75$ W $Ge_{15}Se_{85}$	Pauvre
Ag_{15nm}/Ge_{30mA}	15	$P=75$ W $Ge_{15}Se_{85}$ + 30 mA Ge	Intermédiaire
Ag_{100nm}/Ge_{30mA}	100	$P=75$ W $Ge_{15}Se_{85}$ + 30 mA Ge	
Ag_{200nm}/Ge_{30mA}	200	$P=75$ W $Ge_{15}Se_{85}$ + 30 mA Ge	
Ag_{100nm}/Ge_{60mA}	100	$P=75$ W $Ge_{15}Se_{85}$ + 60 mA Ge	Riche
Ag_{200nm}/Ge_{60mA}	200	$P=75$ W $Ge_{15}Se_{85}$ + 60 mA Ge	

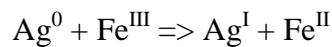
Tableau C-1 : Caractéristiques des dépôts des films Ge_ySe_{1-y} et Ag.

Une couche d'argent a été ensuite déposée sur le film hôte Ge_ySe_{1-y} par pulvérisation cathodique radiofréquence d'une cible d'argent. Les conditions de dépôt ont toujours été les mêmes ($I=200$ mA) mais la variation du temps de dépôt a permis d'obtenir des couches

d'épaisseurs différentes. Ainsi trois épaisseurs ont été obtenues (15, 100 et 200 nm). Les caractéristiques de ces multi-couches $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}/\text{Ag}$ sont répertoriées dans le Tableau C-1. Ensuite, ces couches ont été illuminées avec une lumière UV (lampe Hg, 30 min) afin de permettre la photo-diffusion de l'argent dans le film hôte $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$.

II-2- Etape 2 : Attaque chimique

De premières analyses ont montré la présence d'un excès d'argent à la surface des multi-couches $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}/\text{Ag}$ sur lesquelles a été déposées des films d'argent de 100 et 200 nm d'épaisseur, même après photo-diffusion. Afin d'éliminer l'argent excédentaire nous avons procédé à des attaques chimiques. L'attaque chimique consiste à immerger les échantillons dans une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ à 10 %vol. Ce choix résulte d'une analyse bibliographique. Ainsi c'est cette solution qui est généralement utilisée par Mitkova *et al.* lorsque ils souhaitent dissoudre l'excès d'argent à la surface de films Ag-Ge-Se⁽⁵⁴⁾. L'attaque résulte de la réaction d'oxydo-réduction suivante :



Plusieurs temps d'immersion (1, 2, 5, 10 et 20 min) ont été testés afin d'optimiser l'attaque, c'est-à-dire d'obtenir une dissolution totale de l'excès d'argent sans altérer les films.

III- Caractérisation des films

Dans cette partie nous allons étudier l'influence de la couche hôte $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ sur la photo-diffusion de l'argent, en particulier sur le taux de saturation en argent et sur les changements structuraux et morphologique qui se produisent dans les films minces $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ après photo-diffusion de l'argent. Pour cela, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation : la microsonde électronique pour déterminer la composition des films minces, la microscopie électronique à balayage pour étudier la morphologie de la surface des films et la spectroscopie micro-Raman pour analyser les entités vibrationnelles existant dans les films minces.

En raison de la grande sensibilité des matériaux étudiés aux rayonnements énergétique, nous avons généralement travaillé à basse énergie, que le rayonnement soit un faisceau d'électrons (microsonde électronique et microscopie électronique), ou un faisceau laser (spectroscopie Raman). Une forte intensité ou tension de la source peut en effet provoquer des modifications des échantillons, comme la diffusion de l'argent.

III-1- Nature des films

La nature amorphe des films minces après attaque chimique est étudiée par diffraction des rayons X en incidence rasante (GAXRD). A cause de la profondeur de pénétration des rayons, la configuration classique (Bragg-Brentano) n'est pas adaptée à l'étude des films minces. Les pics du substrat viennent masquer le signal provenant du film. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'utiliser la configuration en incidence rasante. La profondeur moyenne des rayons diffractés est fortement réduite. Dans notre cas, nous avons par ailleurs fixé l'angle d'incidence ω (correspondant à θ en Bragg-Brentano) à une valeur constante comprise entre 0 et 10 ° pour maintenir une profondeur constante de pénétration des rayons X. L'incidence contrôlée en configuration asymétrique permet d'augmenter le volume d'analyse. Les mesures sont effectuées sur les films par diffraction des rayons X en incidence rasante et fixe (Panalytical X-Pert MRD θ -2 θ). Le rayonnement utilisé est la raie $K\alpha$ du cuivre, la tension appliquée 45 kV et le courant 35 mA. L'angle d'incidence, ω a été fixé à 0,1 ° permet de s'affranchir de la contribution du substrat de silicium.

Les diffractogrammes des échantillons ont tous le même aspect qui indiquent un matériau majoritairement amorphe avec toutefois la présence de quelques raies de diffraction. Ces raies sont celles de l'oxyde Se_2O_5 . Il s'avère que l'attaque chimique permettant d'éliminer l'excès d'argent à la surface des films entraîne l'oxydation de cette surface. Des échantillons mesurés un an après l'attaque chimique présentent le même diffractogramme ce qui démontre la stabilité des films dans le temps. Les analyses ne montrent pas la présence de cristallites Ag_8GeSe_6 et Ag_2Se qui sont observés dans certains cas dans ce type d'échantillon (26, 54).

III-2- Etude de la composition

Les analyses de la composition des multi-couches avant et après attaque chimique sont effectuées par microsonde électronique (instrument CAMECA SX-100). La tension appliquée est de 20-25 kV, l'intensité de faisceau de 10 nA et les raies analysées sont les raies $\text{K}\alpha$ du germanium et du sélénium et les raies $\text{L}\alpha$ de l'argent. Nous avons effectué cinq points de mesure sur chaque échantillon pour vérifier l'homogénéité des films. Nous retrouvons la même composition, les cinq points sont utilisés pour obtenir une valeur moyenne. Puisque les films analysés font 55 nm d'épaisseur et que la poire d'analyse fait $1\ \mu\text{m}^3$, le substrat Si/SiO_2 est lui aussi pris en compte lors de l'analyse. Une méthode numérique décrite en Annexe B-1 est utilisée pour éliminer la très forte contribution du substrat (80%).

Les résultats montrent qu'une attaque chimique de cinq minutes est suffisante pour éliminer la totalité de l'excès d'argent à la surface des multi-couches. De plus, les compositions des films minces ne sont pas altérées par les attaques chimiques plus longues (10 et 20 min). Par conséquent, nous ne rapporterons ici que les résultats obtenus sur les multicouches $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}/\text{Ag}$ avant attaque chimique et sur les films minces $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{100-x}$ ayant subi une attaque chimique de 5 minutes (Tableau C-2).

Nous constatons une très bonne reproductibilité des compositions en pulvérisation cathodique. En effet pour les mêmes conditions de dépôt il est obtenu la même composition $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$, ce qui est un avantage sur la méthode d'évaporation thermique qui elle conduit à des écarts de stœchiométrie et donc des problèmes de reproductibilité en composition.

Echantillon	Couche hôte	Epaisseur initiale d'Ag	Attaque chimique	Ag (% at.)	Ge (y)	Se (1-y)
Ag _{200nm} /Ge _{0mA}	Pauvre en Ge	200 nm	avant	85±3	0,15±0,05	0,85±0,06
			Après 5 min	54±1	0,13±0,01	0,87±0,02
Ag _{15nm} /Ge _{30mA}	Intermédiaire en Ge	15 nm	avant	27,7±0,7	0,31±0,01	0,69±0,01
			Après 5 min	32±2	0,33±0,01	0,67±0,03
Ag _{100nm} /Ge _{30mA}	Intermédiaire en Ge	100 nm	avant	75±2	0,30±0,04	0,70±0,05
			Après 5 min	39±1	0,31±0,01	0,69±0,01
Ag _{200nm} /Ge _{30mA}	Intermédiaire en Ge	200 nm	avant	87±2	0,30±0,05	0,70±0,06
			Après 5 min	40,7±0,9	0,31±0,01	0,69±0,01
Ag _{100nm} /Ge _{60mA}	Riche en Ge	100 nm	avant	74±1	0,43±0,04	0,57±0,05
			après 5 min	30,9±0,7	0,37±0,01	0,63±0,01
Ag _{200nm} /Ge _{60mA}	Riche en Ge	200 nm	avant	88±2	0,44±0,05	0,56±0,05
			après 5 min	34±2	0,37±0,02	0,63±0,02

Tableau C-2 : Composition des multicouches Ge_ySe_{1-y}/Ag_x avant attaque chimique et des films minces Ag_x(Ge_ySe_{1-y})_{100-x} après cinq min d'attaque chimique.

Les échantillons Ag_{100nm}/Ge_{30mA} et Ag_{200nm}/Ge_{30mA} dont les couches hôtes ont été déposées dans des conditions similaires ont des compositions très voisines après cinq minutes d'attaque chimique (cf Tableau C-2). Une remarque similaire peut être faite pour les échantillons Ag_{100nm}/Ge_{60mA} et Ag_{200nm}/Ge_{60mA}. Donc une couche d'argent de 100 nm d'épaisseur, déposée sur la couche chalcogénure Ge_ySe_{1-y} de 55 nm d'épaisseur, est suffisante pour conduire à la saturation du film. Par contre l'échantillon Ag_{15nm}/Ge_{30mA}, correspondant à un dépôt d'argent d'épaisseur 15 nm, n'est pas saturé puisque nous ne constatons pas de changement sensible de la composition avant et après attaque chimique. Le résultat obtenu sur les échantillons Ag_{100nm}/Ge_{30mA} et Ag_{200nm}/Ge_{30mA} indique en effet que le taux de saturation pour un film Ge_{0,33}Se_{0,67} est voisin de 40 % at. en Ag.

La teneur en argent dépend fortement de la composition du film hôte Ge_ySe_{1-y} (Tableau C-2). Les compositions que nous avons obtenues pour les 3 différents types de films minces Ag_x(Ge_ySe_{1-y})_{100-x} sont : Ag₅₄(Ge_{0,13}Se_{0,87})₄₆ pour une couche hôte pauvre en germanium, Ag₄₀(Ge_{0,31}Se_{0,69})₆₀ pour une couche hôte intermédiaire en germanium et Ag₃₂(Ge_{0,37}Se_{0,63})₆₈ pour une couche riche en germanium. Ces résultats montrent que la quantité d'argent pouvant être incorporée dans la couche hôte diminue avec l'augmentation de la teneur en germanium dans le film hôte, ce qui est en accord avec la littérature. Cette tendance s'explique en partie par le fait que l'argent forme des liaisons ioniques avec le sélénium donc plus il y a de sélénium dans le film hôte plus l'argent pourra se lier⁽²⁶⁾. Les

compositions des films minces $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{100-x}$ après attaque chimique sont comparables à celles trouvées par Mitkova *et al.* ⁽⁵⁵⁾ (Figure C-3). Dans notre cas les films $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ sont élaborés par pulvérisation cathodique radio-fréquence alors que les films étudiés par Mitkova *et al.* sont eux élaborés par évaporation thermique ⁽⁵⁵⁾. Il apparaît donc que la méthode de dépôt n'influence pas le taux d'argent qui peut diffuser. Dans un film hôte de composition donnée la morphologie des films produits diffère d'une méthode à l'autre.

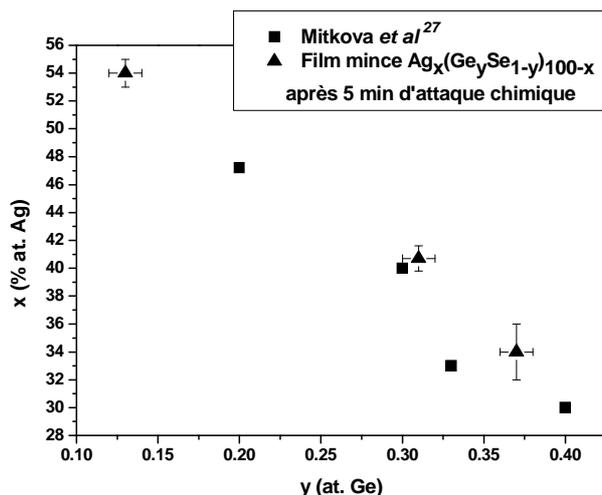


Figure C-3 : Evolution de la teneur en argent après photo-diffusion en fonction de la teneur en germanium dans les couches minces $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{100-x}$ obtenues par pulvérisation cathodique radio-fréquence (nos travaux) et évaporation thermique ⁽²⁶⁾

III-3- Etude de la morphologie

Les surfaces des multi-couches avant attaque chimique et des films minces après 5 minutes d'attaque chimique sont observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les mesures ont été effectuées avec un instrument HITACHI S-4500 en appliquant une tension d'accélération comprise entre 10-20 kV et un agrandissement de l'ordre de x2500-20000. Afin de s'affranchir du phénomène d'effet de charge les échantillons sont métallisés par un film mince de platine (5 Å).

Les images montrent que la morphologie des dépôts avant et après 5 minutes d'attaque chimique dépend fortement de la teneur relative Ge/Se dans la couche hôte.

Dans le cas des films pauvres en germanium ($\text{Ag}_{200\text{nm}}/\text{Ge}_{0\text{mA}}$) nous observons des surfaces inhomogènes avec la présence de cônes d'argent avant attaque chimique. De petites auréoles

d'argent restent présentes à la surface même après de longues attaques chimiques (Figure C-4).

Les Figure C-5 et Figure C-6 présentent les images obtenues pour les dépôts correspondant à des films hôtes où la teneur en germanium est intermédiaire, $\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69}$ (films $\text{Ag}_{100\text{nm}}/\text{Ge}_{30\text{mA}}$ et $\text{Ag}_{200\text{nm}}/\text{Ge}_{30\text{mA}}$ du Tableau C-2). Les images des dépôts avant attaque chimique (Figure C-5-a et Figure C-6-a) montrent une granulométrie due à l'excès d'argent à la surface. La surface des films après attaque chimique est homogène et présente une granulométrie d'environ 30-40 nm (Figure C-5-b et Figure C-6-b).

Les Figure C-7 et Figure C-8 montrent les images MEB des dépôts dont la couche hôte est riche en germanium, $\text{Ge}_{0,37}\text{Se}_{0,63}$ (films $\text{Ag}_{100\text{nm}}/\text{Ge}_{60\text{mA}}$ et $\text{Ag}_{200\text{nm}}/\text{Ge}_{60\text{mA}}$ du Tableau C-2). Les images des dépôts avant attaque chimique montrent une granulométrie très importante. Par contre, après attaque chimique les surfaces sont homogènes et présentent une faible granulométrie.

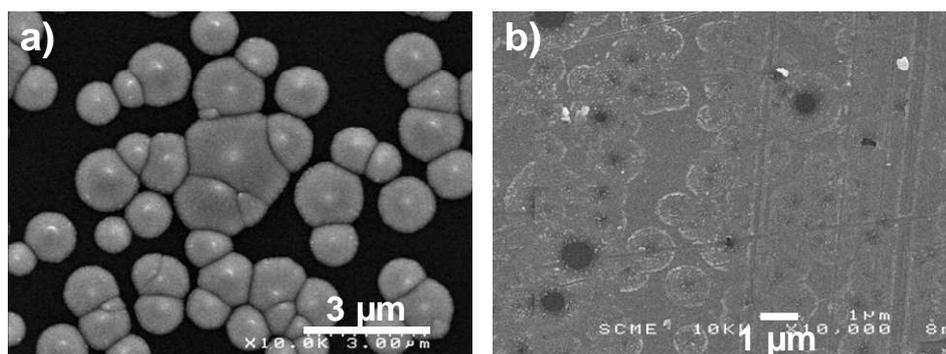


Figure C-4 : Images MEB de l'échantillon $\text{Ag}_{200\text{nm}}/\text{Ge}_{0\text{mA}}$ (a) avant attaque chimique : multi-couche $\text{Ge}_{0,15}\text{Se}_{0,85}/\text{Ag}$, (b) après 5 minutes d'attaque chimique : film mince $\text{Ag}_{54}(\text{Ge}_{0,13}\text{Se}_{0,87})_{46}$.

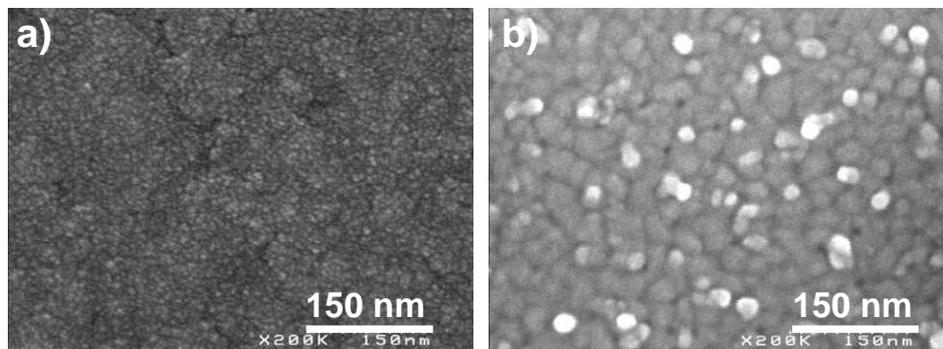


Figure C-5 : Images MEB de l'échantillon $\text{Ag}_{100\text{nm}}/\text{Ge}_{30\text{mA}}$ (a) avant attaque chimique : multi-couche $\text{Ge}_{0,30}\text{Se}_{0,70}/\text{Ag}$, (b) après 5 minutes d'attaque chimique : film mince $\text{Ag}_{39}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{61}$.

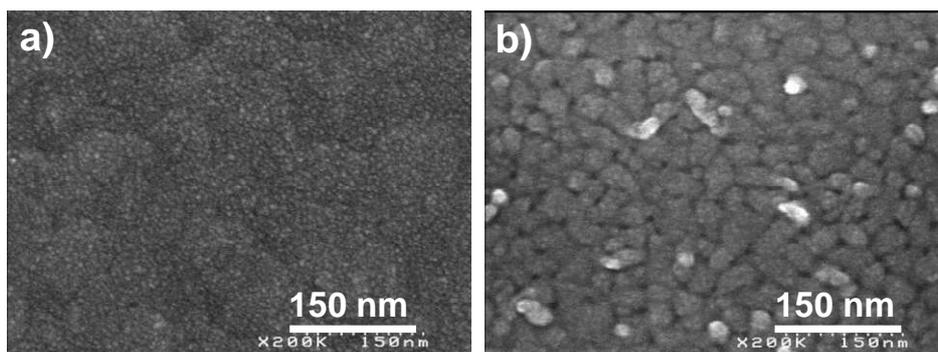


Figure C-6 : Images MEB de l'échantillon Ag_{200nm}/Ge_{30mA} (a) avant attaque chimique : multicouche $Ge_{0,30}Se_{0,70}/Ag$, (b) après 5 minutes d'attaque chimique : film mince $Ag_{41}(Ge_{0,31}Se_{0,69})_{59}$.

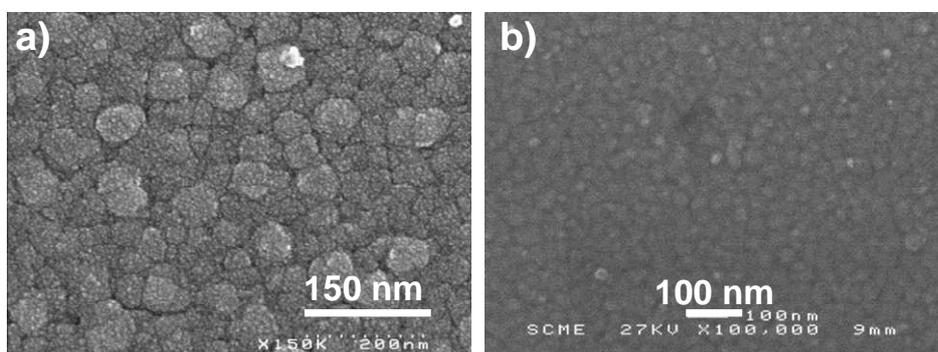


Figure C-7 : Images MEB de l'échantillon Ag_{100nm}/Ge_{60mA} (a) avant attaque chimique : multicouche $Ge_{0,44}Se_{0,56}/Ag$, (b) après 5 minutes d'attaque chimique : film mince $Ag_{31}(Ge_{0,37}Se_{0,63})_{69}$.

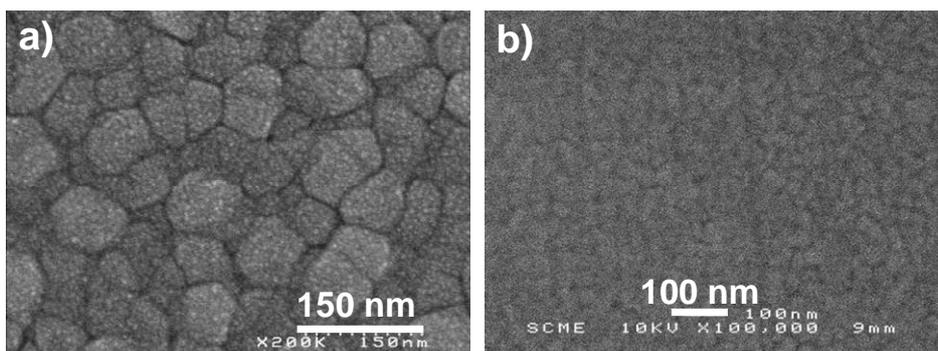


Figure C-8 : Images MEB de l'échantillon Ag_{200nm}/Ge_{60mA} (a) avant attaque chimique : multicouche $Ge_{0,37}Se_{0,63}/Ag$, (b) après 5 minutes d'attaque chimique : film mince $Ag_{33}(Ge_{0,37}Se_{0,63})_{66}$.

En conclusion, les images MEB (Figure C-4 à C-8) montrent deux comportements différents de la morphologie de surface qui dépend fortement de la composition du film hôte Ge_ySe_{1-y} . Dans le cas des films pauvres en germanium ($Ag_{54}(Ge_{0,13}Se_{0,87})_{46}$) la surface

présente réellement des hétérogénéités. Les films plus riches en germanium sont au contraire homogènes avec une granulométrie d'autant plus faible que le film est riche en germanium. L'hétérogénéité des films pauvres en germanium peut s'expliquer par une diffusion préférentielle de l'argent due à une hétérogénéité initiale de la couche hôte $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ et par un dépôt hétérogène de la couche d'argent en surface.

III-4- Etude de la structure

Des analyses micro-Raman ont été effectuées afin de déterminer le type d'unités structurales existant dans les films minces $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{100-x}$ et leurs évolutions pour différentes compositions en x et y.

De nombreux travaux portent sur l'étude Raman des composés Ge-Se et Ag-Ge-Se. Les modes de vibrations caractéristiques ont déjà été répertoriés. Nous allons les rappeler avant de présenter nos résultats.

Les mesures sont effectuées avec un appareil labram Aramis (Horiba Jobin Yvan) en mode micro-Raman et le logiciel utilisé est labSpec. Les conditions expérimentales sont : 633 nm de longueur d'onde avec un laser He-Ne, 17 mW de puissance à la sortie du laser, 1000 μm de résolution en hauteur, 100 μm de diamètre de faisceau, fenêtre spectrale entre 50 et 600 cm^{-1} . Le temps d'accumulation varie selon la mesure. Afin de réduire la puissance au niveau de l'échantillon et le phénomène d'échauffement sur l'échantillon nous avons utilisé un filtre : $/10^3$. Dans ce cas la puissance réelle vue par l'échantillon a été mesurée. Elle est égale à : 6 mW pour les mesures effectuées sans filtre et 760 μW pour les mesures effectuées avec un filtre $/10^3$. Pour chaque échantillon, nous avons mesuré trois points qui permettent de vérifier l'homogénéité des échantillons.

Nous avons effectué les mesures sur les films avant et après 5 minutes d'attaque chimique, ce qui nous a permis de confirmer la présence ou l'absence d'un excès d'argent à la surface des multi-couches $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}/\text{Ag}$ (Tableau C-2). Dans le cas de l'échantillon $\text{Ag}_{15\text{nm}}/\text{Ge}_{30\text{mA}}$, $\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69}/\text{Ag}$, nous ne constatons pas d'excès d'argent puisque les spectres des couches avant et après attaque chimique sont identiques. Ceci est en accord avec le fait que le film $\text{Ag}_{32}(\text{Ge}_{0,33}\text{Se}_{0,69})_{68}$ n'est pas saturé en Ag (Figure C-9-a). La totalité de l'argent en surface a diffusé au sein de la couche lors de l'étape de photo-diffusion. Les spectres Raman des échantillons $\text{Ag}_{200\text{nm}}/\text{Ge}_{0\text{mA}}$ ($\text{Ge}_{0,15}\text{Se}_{0,85}/\text{Ag}_{85}$), $\text{Ag}_{100\text{nm}}/\text{Ge}_{30\text{mA}}$ ($\text{Ge}_{0,30}\text{Se}_{0,70}/\text{Ag}_{75}$),

Ag_{200nm}/Ge_{30mA} ($Ge_{0,30}Se_{0,70}/Ag_{87}$), Ag_{100nm}/Ge_{60mA} ($Ge_{0,43}Se_{0,57}/Ag_{74}$) et Ag_{200nm}/Ge_{60mA} ($Ge_{0,44}Se_{0,56}/Ag_{88}$) avant attaque chimique sont de très mauvaise qualité. Le résultat peut s'expliquer par l'excès d'argent à la surface des multi-couches. L'argent est un élément très absorbant et masque les vibrations des unités structurales chalcogénures (Figure C-9-b). Après attaque chimique, les spectres Raman observés sont de bonne qualité sans phénomène d'absorption, ce qui est en accord avec l'élimination de l'excès d'argent en surface lors d'une attaque chimique de 5 minutes.

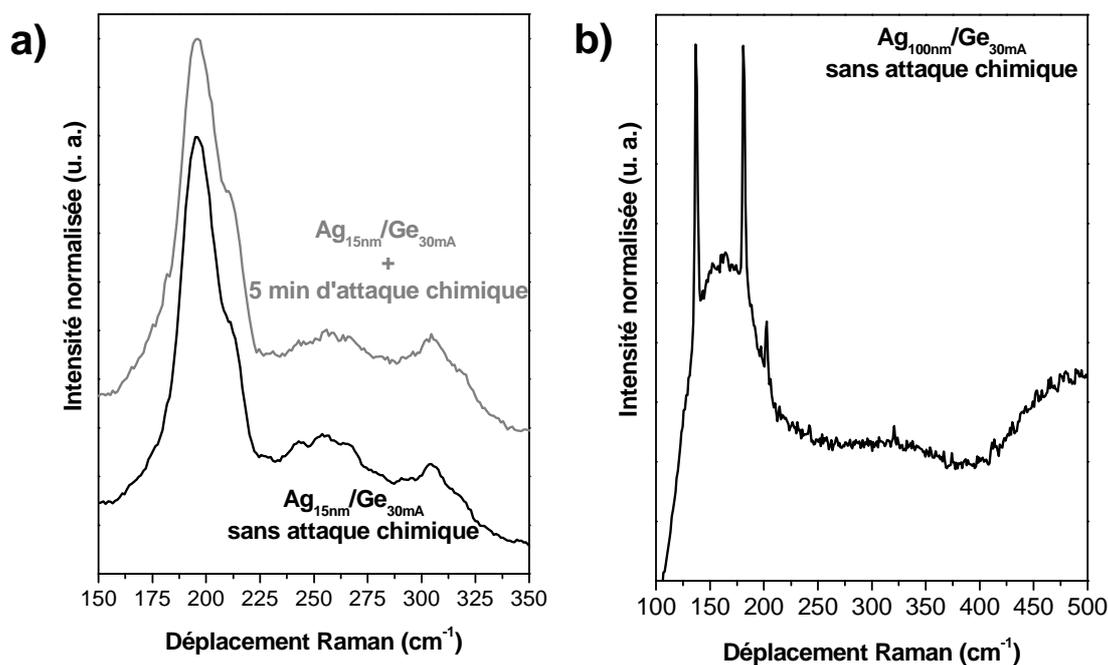


Figure C-9 : Spectres Raman a) multi-couche Ag_{15nm}/Ge_{30mA} sans attaque chimique et après 5 min d'attaque chimique et b) multi-couche Ag_{100nm}/Ge_{30mA} sans attaque chimique.

III-4-a- Modes de vibrations des systèmes Ag-Ge-Se

Comme nous l'avons vu pour l'étude vibrationnelle des verres Ag-Ge-Se massifs (cf Chapitre B-III) les modes de vibrations de Ag-Ge-Se sont définis dans la littérature ^(27, 56). La littérature référence cinq modes de vibrations caractéristiques des composés analysés (Figure C-10-a) :

- ν_{Ge-Ge} : 175 cm^{-1} , modes d'étirement des liaisons Ge-Ge dans une unité du type éthane Ge_2Se_6

- $\nu_{1(\text{CS})}$: 194 cm^{-1} , modes de respiration des liaisons Ge-Se dans les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ partageant un sommet
- $\nu_{1(\text{ES})}$: 206 cm^{-1} , modes de respiration des liaisons Ge-Se dans les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ partageant une arête
- $\nu_{\text{Sen}1}$: 240 cm^{-1} , modes d'étirements asymétriques des liaisons Se-Se dans les chaînes Se_n
- $\nu_{\text{Sen}2}$: 250 cm^{-1} , modes d'étirements symétriques des liaisons Se-Se dans les chaînes Se_n .

Dans notre cas nous avons utilisé un wafer Si/SiO₂ comme substrat, il s'avère que ce substrat possède une contribution Raman à 300 cm^{-1} attribué aux vibrations de Si et SiO₂ ($\nu_{\text{Si/SiO}_2}$). Cette contribution est clairement observée sur le spectre du substrat seul (Figure C-10-b) et puisque les films analysés sont très minces ($\sim 55 \text{ nm}$) ce mode de vibration est visible sur les spectres Raman des films étudiés.

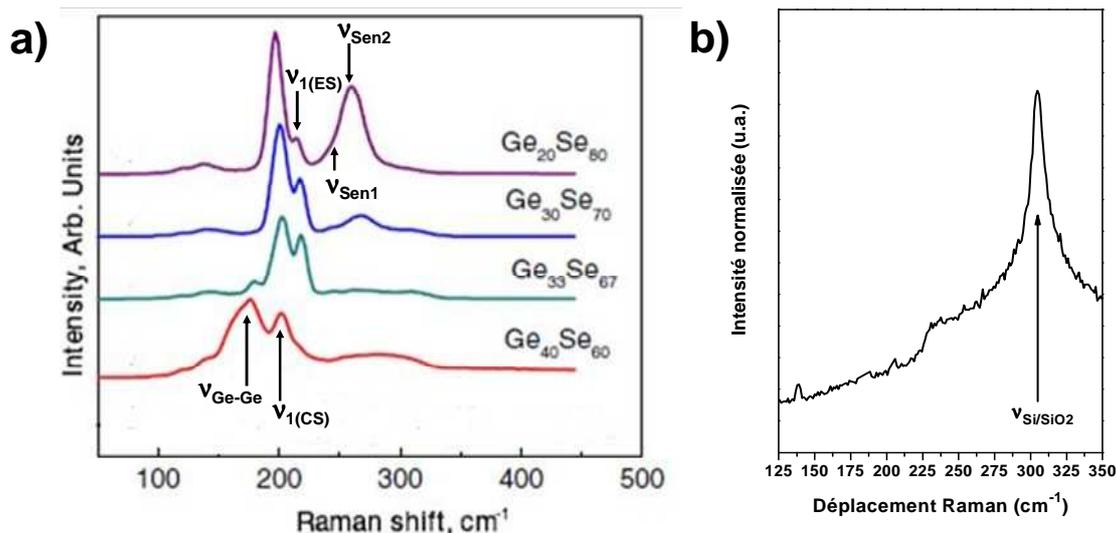


Figure C-10 : a) Spectres Raman des verres massifs $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$, non-dopés ⁽²⁶⁾
 b) Spectre Raman du wafer Si/SiO₂ vierge.

III-4-b- Etude de l'effet de la puissance

Tout d'abord, nous avons procédé à des mesures par spectroscopie micro-Raman afin d'étudier l'effet de la puissance du laser utilisé sur les films minces $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{100-x}$ qui avaient subi des attaques chimiques de 5 minutes. Nous comparons les spectres obtenus pour une puissance de $760 \mu\text{W}$ et 90 s ou 180 s d'accumulation et les spectres obtenus pour une puissance de 6 mW et deux temps d'accumulation (10 s et 30 s).

De façon générale, nous remarquons que les spectres obtenus avec la plus faible puissance sont plus bruités.

Les spectres Raman de l'échantillon Ag_{200nm}/Ge_{0mA} , $Ag_{54}(Ge_{0,13}Se_{0,87})_{46}$, pauvre en germanium et saturé en argent sont présentés sur la Figure C-11. Quels que soient la puissance du faisceau laser sur l'échantillon et le temps d'accumulation du signal, nous observons les mêmes modes de vibrations : $\nu_{1(CS)}$, ν_{Sen1} et ν_{Sen2} . La puissance ainsi que le temps d'accumulation n'ont donc pas d'influence sur la nature des états vibrationnels du film. Nous constatons par contre que la contribution des chaînes de sélénium ν_{Sen2} est plus importante pour les spectres obtenus avec une puissance plus grande (6 mW).

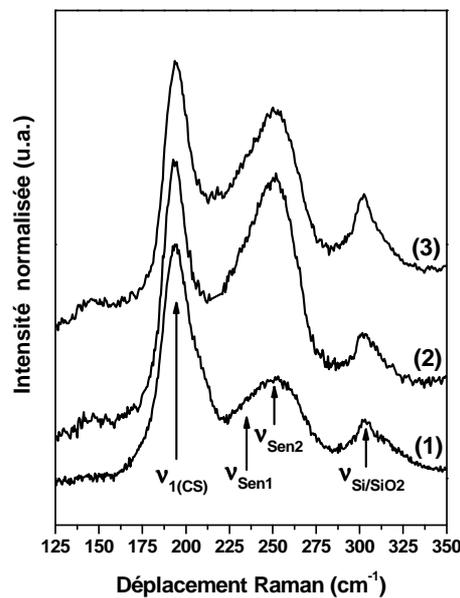


Figure C-11 : Spectres Raman du film mince $Ag_{54}(Ge_{0,13}Se_{0,87})_{46}$ (échantillon Ag_{200nm}/Ge_{0mA}) après 5 minutes d'attaque chimique : (1) $P=760 \mu W$, 180 s ; (2) $P=6 mW$, 10 s et (3) $P=6 mW$, 30 s.

L'échantillon Ag_{15nm}/Ge_{30mA} , $Ag_{32}(Ge_{0,33}Se_{0,67})_{68}$, caractérisé par une teneur intermédiaire en germanium et pas saturé en argent (Figure C-12) présente lui aussi des modes de vibrations similaires : $\nu_{1(CS)}$, $\nu_{1(ES)}$, ν_{Sen1} et ν_{Sen2} pour les différentes conditions de mesures. Dans ce cas aussi la contribution des chaînes de sélénium ν_{Sen2} semble légèrement plus importante pour les mesures effectuées avec une puissance plus élevée (6 mW).

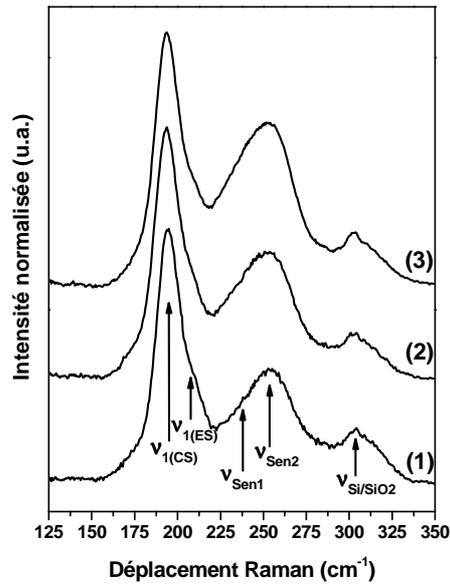


Figure C-12 : Spectres Raman du film mince $Ag_{32}(Ge_{0,33}Se_{0,67})_{68}$ (échantillon Ag_{15nm}/Ge_{30mA}) après 5 minutes d'attaque chimique : (1) $P=760 \mu W$, 90 s ; (2) $P=6 mW$, 10 s et (3) $P=6 mW$, 30 s.

Les spectres des échantillons Ag_{100nm}/Ge_{30mA} ($Ag_{39}(Ge_{0,31}Se_{0,69})_{61}$) et Ag_{200nm}/Ge_{30mA} ($Ag_{41}(Ge_{0,31}Se_{0,69})_{59}$) caractérisés par une teneur intermédiaire en germanium et saturés en argent changent selon la puissance du faisceau laser et le temps d'accumulation (Figure C-13). Les spectres obtenus pour $760 \mu W$ de puissance montrent la présence des modes de vibrations attribués aux liaisons Ge-Ge des unités type éthane Ge_2Se_6 (ν_{Ge-Ge}) et des tétraèdres $GeSe_{4/2}$ partageant un sommet ($\nu_{1(CS)}$). Sur le spectre obtenu avec 6 mW de puissance et 10 s d'accumulation nous observons une diminution de la bande attribuée aux modes de vibrations des liaisons Ge-Ge (ν_{Ge-Ge}) et l'apparition d'une faible bande attribuée aux modes de vibrations des chaînes Se_n (ν_{Sen2}).

Le spectre obtenu avec 6 mW et 30 s d'accumulation présente une diminution plus importante de la contribution du mode de vibration des liaisons Ge-Ge (ν_{Ge-Ge}) et une augmentation aussi plus importante de la contribution du mode de vibration des chaînes Se_n (ν_{Sen2}).

Dans ce cas, nous pouvons conclure que la puissance du faisceau laser et le temps d'accumulation ont une nette influence sur la structure des échantillons.

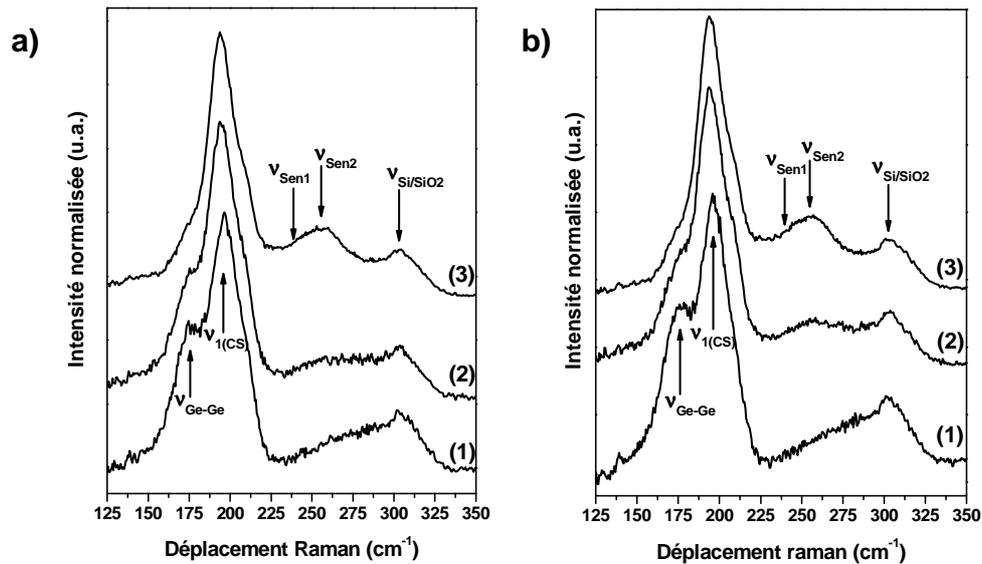


Figure C-13 : Spectres Raman des films minces après 5 minutes d'attaque chimique a) $Ag_{39}(Ge_{0,31}Se_{0,69})_{61}$ (échantillon Ag_{100nm}/Ge_{30mA}) et b) $Ag_{41}(Ge_{0,31}Se_{0,69})_{59}$ (échantillon Ag_{200nm}/Ge_{30mA}) : (1) $P=760 \mu W$, 90 s ; (2) $P=6 mW$, 10 s et (3) $P=6 mW$, 30 s.

Les spectres Raman des échantillons Ag_{100nm}/Ge_{60mA} , $Ag_{31}(Ge_{0,37}Se_{0,63})_{69}$, et Ag_{200nm}/Ge_{60mA} , $Ag_{33}(Ge_{0,37}Se_{0,63})_{67}$, riche en germanium et saturés en argent (Figure C-14), ne montrent pas de changement de la nature des modes de vibrations (v_{Ge-Ge} et $v_{1(CS)}$). Mais comme dans le cas des échantillons Ag_{100nm}/Ge_{30mA} et Ag_{200nm}/Ge_{30mA} les intensités relatives des différentes bandes évolue selon la puissance utilisée.

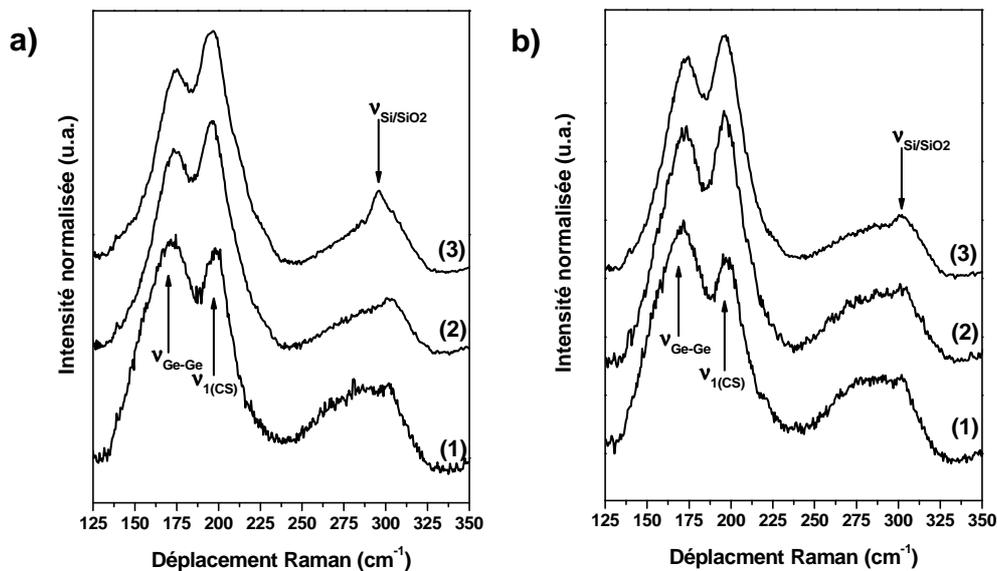


Figure C-14 : Spectres Raman des films minces après 5 minutes d'attaque chimique a) $Ag_{31}(Ge_{0,37}Se_{0,63})_{69}$ (échantillon Ag_{100nm}/Ge_{60mA}) et b) $Ag_{33}(Ge_{0,37}Se_{0,63})_{67}$ (échantillon Ag_{200nm}/Ge_{60mA}) : (1) $P=760 \mu W$, 180 s ; (2) $P=6 mW$, 10 s et (3) $P=6 mW$, 30 s.

Il est connu que l'argent diffuse dans les chalcogénures sous l'effet d'une source d'excitation comme un laser. Nous allons montrer que les résultats que nous avons obtenus sont cohérents avec une diffusion de l'argent hors du spot d'analyse sous l'effet du faisceau laser, diffusion qui serait d'autant plus importante que la puissance du faisceau sur l'échantillon serait importante.

Les différences les plus importantes entre les spectres enregistrés dans des conditions différentes sont observées pour les échantillons $\text{Ag}_{100\text{nm}}/\text{Ge}_{30\text{mA}}$ et $\text{Ag}_{200\text{nm}}/\text{Ge}_{30\text{mA}}$ (Figure C-13), échantillons qui ont une teneur intermédiaire en germanium (31 % at.) et qui sont saturés en argent (~ 40 % at.). Lorsque la puissance du faisceau laser arrivant sur l'échantillon augmente, nous constatons une diminution de la contribution attribuée aux modes de vibrations des liaisons Ge-Ge ($\nu_{\text{Ge-Ge}}$) et une augmentation de celle attribuée aux modes de vibrations des chaînes Se_n (ν_{Se_n}).

Toutes les études Raman sur les composés Ag-Ge-Se⁽⁵⁷⁾ s'accordent pour soutenir l'idée que l'argent se lie aux atomes de séléniums, entraînant ainsi une dépolymérisation des chaînes Se_n lors de l'introduction d'argent dans la structure hôte. Si la quantité d'argent augmente encore, certains tétraèdres libèrent des atomes de sélénium. Le spectre typique des structures déficitaires en sélénium et donc riches en germanium est alors obtenu. Ils présentent des modes de vibrations des liaisons Ge-Ge dans les unités type éthane Ge_2Se_6 ($\nu_{\text{Ge-Ge}}$) et des liaisons Ge-Se dans les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ ($\nu_{\text{I(CS)}}$). C'est le cas des spectres des échantillons $\text{Ag}_{100\text{nm}}/\text{Ge}_{30\text{mA}}$ et $\text{Ag}_{200\text{nm}}/\text{Ge}_{30\text{mA}}$ obtenus à faible puissance. Lorsque la puissance augmente, les zones sondées sont appauvries en argent. Les atomes de sélénium ont alors la possibilité de se polymériser avec des atomes voisins et de former des chaînes Se_n . Cela donne un spectre typique d'une structure plus riche en sélénium caractérisée par une plus forte contribution des chaînes Se_n (ν_{Se_n}) et une diminution voire disparition de la contribution des modes des liaisons Ge-Ge ($\nu_{\text{Ge-Ge}}$). C'est le cas des spectres des échantillons $\text{Ag}_{100\text{nm}}/\text{Ge}_{30\text{mA}}$ et $\text{Ag}_{200\text{nm}}/\text{Ge}_{30\text{mA}}$ à plus forte puissance.

Globalement, si le mécanisme proposé est correct, nous nous attendons à une augmentation des chaînes sélénées et à une diminution des entités éthanes au profit des tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ CS au fur et à mesure de l'augmentation de la puissance du faisceau sondant l'échantillon, quel qu'il soit.

Cette hypothèse est confirmée par les spectres Raman des échantillons Ag_{200nm}/Ge_{0mA} et Ag_{15nm}/Ge_{30mA} , respectivement pauvre en germanium et non saturé en argent qui présentent la signature des chaînes sélénées dès les faibles puissances. L'augmentation de la puissance se traduit comme attendu par une augmentation de la contribution des vibrations attribuées aux chaînes sélénées (ν_{Sen2}).

Les spectres Raman des échantillons Ag_{100nm}/Ge_{60mA} et Ag_{200nm}/Ge_{60mA} riches en germanium présentent la signature des entités éthane Ge_2Se_6 et des tétraèdres $GeSe_{4/2}$. L'appauvrissement en argent de la zone explorée se traduit par diminution relative de la bande attribuée aux entités éthanes au profit de celle attribuées aux tétraèdres. Cette structure est trop pauvre en sélénium pour qu'apparaissent des chaînes sélénées.

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas favorable de l'échantillon Ag_{100nm}/Ge_{30mA} , les évolutions sont beaucoup plus évidentes puisqu'elles se traduisent à la fois par une apparition des chaînes sélénées et une importante diminution des entités éthanes. C'est la composition de la couche, intermédiaire, ni trop riche, ni trop pauvre en sélénium, qui rend cette visualisation possible.

Pour conclure, cette étude permet de montrer que l'utilisation d'un faisceau d'analyse « puissant » (6 mW) se traduit par la diffusion de l'argent hors du spot d'analyse. La signature du phénomène sur les spectres Raman est plus ou moins visible selon la structure du film et par conséquent la nature des modes de vibrations présents.

III-4-c- Mesure à faible puissance

Dans cette partie je vais présenter les spectres obtenus en utilisant un faisceau laser dont la puissance est 760 μ W. La figure 15 permet de comparer les spectres des différents films $Ag_x(Ge_ySe_{1-y})_{100-x}$ (Tableau C-2).

Les modes de vibrations observés sont typiquement ceux observés dans les verres chalcogénures massifs similaires Ag-Ge-Se et Ge-Se^(27, 56) et dans les films minces Ag-Ge-Se⁽⁵⁴⁾ (Figure C-16).

En considérant les films saturés en argent, nous observons que la bande $\nu_{1(CS)}$ est toujours présente et très intense. Elle correspond en effet à un mode de vibration des tétraèdres $GeSe_{4/2}$, unité structurale principale des composés Ge_ySe_{1-y} et sa contribution est

toujours importante. La bande $\nu_{1(ES)}$ attribué aux tétraèdres partageant une arête se présente sous la forme d'un épaulement de la bande $\nu_{1(CS)}$ qui s'atténue quand la couche s'appauvrit en sélénium. La bande ν_{Sen2} attribuée aux chaînes Se_n n'apparaît que pour les films pauvres en germanium. La bande ν_{Ge-Ge} attribuée aux entités éthanes apparaît quand la couche s'appauvrit en sélénium et devient de plus en plus intense au fur et à mesure que le rapport Ge/Se devient important.

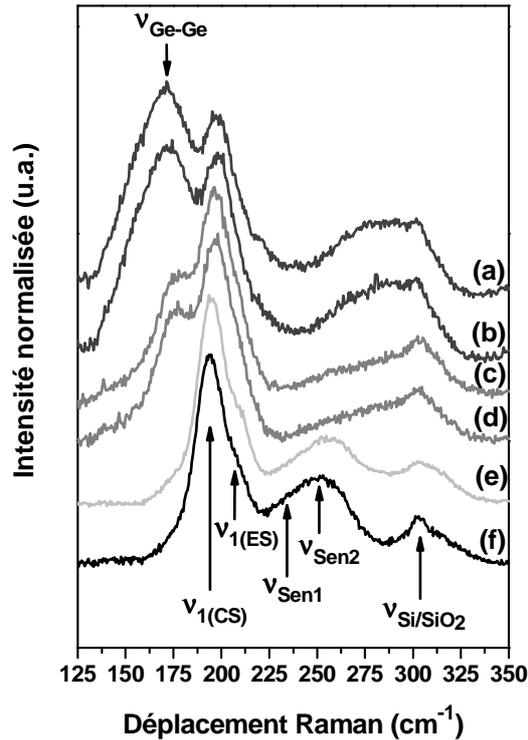


Figure C-15 : Spectres Raman des films minces $Ag_x(Ge_ySe_{1-y})_{100-x}$ après 5 min d'attaque chimique pour les échantillons : (a) $Ag_{33}(Ge_{0,37}Se_{0,63})_{67}$ (échantillon Ag_{200nm}/Ge_{60mA}), (b) $Ag_{31}(Ge_{0,37}Se_{0,63})_{69}$ (échantillon Ag_{100nm}/Ge_{60mA}), (c) $Ag_{41}(Ge_{0,31}Se_{0,69})_{59}$ (échantillon Ag_{200nm}/Ge_{30mA}), (d) $Ag_{39}(Ge_{0,31}Se_{0,69})_{61}$ (échantillon Ag_{100nm}/Ge_{30mA}), (e) $Ag_{32}(Ge_{0,33}Se_{0,67})_{68}$ (échantillon Ag_{15nm}/Ge_{30mA}) et (f) $Ag_{54}(Ge_{0,13}Se_{0,87})_{46}$ (échantillon Ag_{200nm}/Ge_{0mA}).

Comme nous l'avons constaté précédemment (Chapitre B-III), l'introduction de l'argent entraîne la dépolymérisation des chaînes Se_n . Des liaisons ioniques Ag-Se sont alors formées. En effet, l'illumination des films entraîne la formation de paires électrons-trous accompagnée de la formation de chalcogènes (Se) à l'état métastable chargés qui vont réagir spontanément avec les ions Ag^+ voisins ⁽²⁶⁾.

La comparaison du spectre de l'échantillon Ag_{15nm}/Ge_{30mA} , non saturé en argent, avec le spectre de l'échantillon Ag_{100nm}/Ge_{30mA} , saturé en argent, est en accord avec cette

interprétation. Les chaînes Se_n dans la couche hôte $\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69}$ disparaissent au profit des entités éthanes lors de l'introduction de l'argent.

Si nous comparons nos résultats avec des spectres de la littérature (Figure C-16), nous constatons, en accord avec les travaux de Mitkova *et al.*, que le spectre d'un film mince ternaire ressemble toujours au spectre d'un composé binaire plus pauvre en sélénium. Ainsi pour Mitkova *et al.* (Figure C-16) le film $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$ a un spectre semblable à celui du massif $\text{Ge}_{0,40}\text{Se}_{0,60}$. Dans notre cas, c'est particulièrement le cas pour les échantillons $\text{Ag}_{100\text{nm}}/\text{Ge}_{60\text{mA}}$ ($\text{Ag}_{31}(\text{Ge}_{0,37}\text{Se}_{0,63})_{69}$) et $\text{Ag}_{200\text{nm}}/\text{Ge}_{60\text{mA}}$ ($\text{Ag}_{33}(\text{Ge}_{0,37}\text{Se}_{0,63})_{67}$) qui ont des spectres similaires à celui de $\text{Ge}_{0,40}\text{Se}_{0,60}$.

Selon certaines études, la formation de produits de diffusion, Ag_2Se et Ag_8GeSe_6 , dans les films a lieu après la photo-diffusion de l'argent. Ces phases ont été mises en évidence par diffraction des rayons X après traitement thermique modéré des films. Dans le cas des films riches en sélénium les produits de diffusion sont les phases cristallines $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ et $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ et dans le cas des films riches en germanium, les produits de diffusion sont les phases cristallines $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ et Ag_8GeSe_6 ⁽²⁹⁾. L'étude par spectroscopie Raman ne met pas en évidence la présence de phase cristalline. Il n'y a pas de signature caractéristique, pic fin à 197 cm^{-1} et à 240 cm^{-1} , de l'espèce cristalline Ag_8GeSe_6 dans les films riches en germanium par exemple.

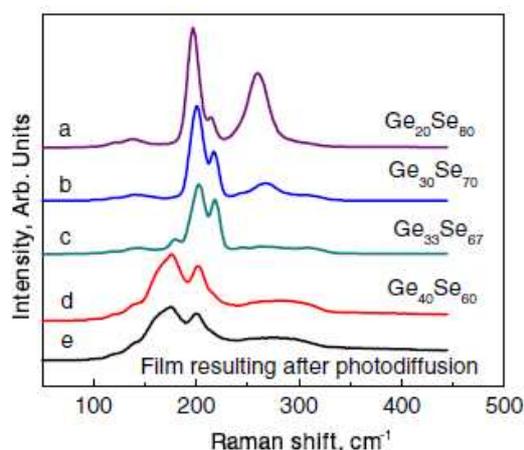


Figure C-16 : Spectres Raman des verres massifs $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ non-dopés et spectre du film photo-diffusé ($\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}/\text{Ag}$) ⁽²⁶⁾.

Il est difficile d'aller plus loin dans la comparaison de nos travaux à ceux répertoriés dans la littérature. En effet les paramètres liés à l'élaboration (technique de dépôt, conditions opératoires) et même ceux utilisés lors de la caractérisation des échantillons (puissance du laser utilisée en Raman par exemple) avec les caractéristiques des films ne sont pas toujours précisées.

IV- Commutation électrique par microscopie à force atomique conductrice

Nous avons réalisé une étude de la commutation électrique *in situ* dans des films minces $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{100-x}$ et des multi-couches $\text{Ag}/\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ par une méthode originale, la microscopie à force atomique conductrice (C-AFM). Notre étude porte plus exactement sur l'obtention d'une commutation électrique au sein des systèmes Ag-Ge-Se et sur les mécanismes responsables de ce phénomène. Une étude comparable a été réalisée par Schindler *et al.* ⁽⁵⁸⁾ sur des films minces $\text{Ag}/\text{Ge}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$. Plusieurs mécanismes de commutation sont proposés mais n'ont pas été démontrés expérimentalement car les méthodes classiques d'observation et de caractérisation entraînent des modifications dans les échantillons. En effet, il est difficile de différencier les phénomènes apparus lors de l'analyse de ce qui se passe lors de la commutation. Une analyse par C-AFM s'avère être une bonne méthode pour une étude locale limitant ainsi l'altération des échantillons.

La méthode de microscopie à force atomique conductrice utilisée dans notre cas est basée sur l'utilisation d'un microscope à force atomique conductrice (C-AFM), Nanoscope Dimension 3100 (Veeco) équipé d'une extension TUNA. Cette méthode permet d'effectuer des mesures en courant lors de l'application d'une tension entre la surface de l'échantillon et la pointe conductrice AFM. Nous obtenons ainsi une image en contraste de courant du domaine balayé qui peut être comparée à l'image topologique obtenue en mode AFM.

Les analyses sont effectuées dans les conditions ambiantes avec une pointe commerciale diamantée, qui a une constante de raideur de 0,17 N/m, un domaine de résistance compris entre 0,01 et 0,02 $\Omega\cdot\text{cm}$. Le domaine de mesure est compris entre 0,5 pA et 1 μA selon la gamme de mesure choisie. Dans notre cas nous avons effectué les mesures avec 2 gammes différentes : 1 nA/V => domaine de -10 nA à 10 nA avec une précision de +/- 1 nA et 10 nA/V => domaine de -1000 nA à 1000 nA avec une précision de +/- 10 nA.

Nous avons effectué les mesures sur deux types d'échantillon : (i) une multi-couche $\text{Ag}/\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ obtenue par dépôt préalable d'une couche d'argent sur le substrat Si/SiO₂ suivi du dépôt de la couche hôte et (ii) le film mince $\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$ (échantillon $\text{Ag}_{200\text{nm}}/\text{Ge}_{30\text{mA}}$). Rappelons que ce dernier est formé d'un film $\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69}$ saturé en argent et dont l'excès d'argent en surface a été retiré par attaque chimique.

IV-1- Protocole

Pour étudier les différentes étapes de la commutation (état conducteur/ état résistif), un protocole de mesures a été mis en place. Il consiste à former une marque conductrice dans le film et à l'effacer ensuite. Des étapes de lecture permettent d'étudier et de visualiser les effets de l'écriture et l'effacement.

- Ecriture :

L'écriture sur une surface de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ est effectuée par balayage de la pointe et application d'une tension de +200 mV. Cette tension est voisine de celle utilisée dans les cellules à commutation électrique « PMC » (300 mV).

L'application d'une tension positive implique que les parties plus claires observées en contraste de courant sont plus conductrices (cf Annexe B-3).

- Lecture :

La lecture est effectuée sur une surface plus grande de $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$ par balayage de la pointe et application d'une tension de -40 mV. Ceci permet de visionner la marque effectuée précédemment. Une très faible tension négative est appliquée afin de définir le contraste du courant sans altérer la marque.

Dans ce cas, où la tension est négative, le contraste est inversé et ce sont les parties foncées qui seront plus conductrices (cf Annexe B-3).

- Effacement :

L'effacement de la marque sur une surface de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ est effectué par balayage de la pointe et application d'une tension de -250 mV. Ce balayage est effectué exactement sur la marque préalablement élaborée. Une tension légèrement plus grande en valeur absolue est appliquée pour assurer l'effacement de la marque.

Pour vérifier que nous avons bien effacé la marque, une lecture sur une surface de $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$ est effectuée par balayage de la pointe et application d'une tension de -40 mV.

IV-2- Films minces testés

IV-2-a- Multi-couche Ag/Ge_{0,25}Se_{0,75} (avec excès d'argent)

Nous avons effectué des mesures C-AFM sur des multi-couches Ag/Ge_{0,25}Se_{0,75} qui présentent un excès d'argent sous le film Ge-Se.

Le substrat utilisé est un wafer conducteur Si/SiO₂ dopé n⁺ afin de permettre une bonne reprise du courant. Tout d'abord nous avons déposé 50 nm d'argent par pulvérisation cathodique d'une cible d'argent. Ensuite sur le film d'argent nous avons déposé 50 nm de Ge_{0,25}Se_{0,75} par pulvérisation cathodique d'une cible Ge_{0,25}Se_{0,75} amorphe préparée par la méthode classique de « fusion-trempe ». Sachant que lors du dépôt du film hôte il se produit une légère photo-diffusion de l'argent au sein du film, aucune photo-diffusion supplémentaire n'a été effectuée après le dépôt. Nous nous assurons ainsi d'avoir toujours un excès d'argent sous le film hôte.

IV-2-b- Film mince Ag₄₁(Ge_{0,31}Se_{0,69})₅₉ (sans excès d'argent)

Les mesures de commutation in-situ par C-AFM ont été réalisées aussi sur un film mince Ag₄₁(Ge_{0,31}Se_{0,69})₅₉ (échantillon Ag_{200nm}/Ge_{30mA}) vu et étudié dans les parties I-2 et I-3. Le film étant déposé sur un wafer Si/SiO₂ conducteur ce dernier sera utilisé comme reprise du courant. Dans ce cas l'échantillon est saturé en argent et l'excès d'argent en surface a été éliminé par attaque chimique.

IV-3- Résultats

IV-3-a- Multi-couche Ag/Ge_{0,25}Se_{0,75}, présence de commutation électrique

La présence d'une commutation électrique est mise en évidence au sein des multi-couches Ag/Ge_{0,25}Se_{0,75}. Lors de la formation de la marque par l'application d'une tension de +200 mV un courant important (1146 nA) est mesuré. Mais il faut tenir compte que nous sommes dans la limite de la gamme de mesure (> 1000 nA), par conséquent l'image est saturée (~ 1200 nA) et nous ne pouvons pas connaître l'intensité exacte. Dès l'étape

d'écriture, nous observons un contraste important en image de courant qui confirme la formation de marques plus conductrices (Figure C-17-b). Ces marques sont aussi visibles en image topologique (Figure C-17-a). En plus de l'effet topologique, nous observons un effet additionnel dû aux charges considéré comme un « artéfact topographique ». Les charges vont interagir électrostatiquement avec le levier ajoutant une force d'appui et donc une déflexion du levier plus importante. Le système de régulation (déflexion constante) l'interprète comme une variation de hauteur positive (bosse).

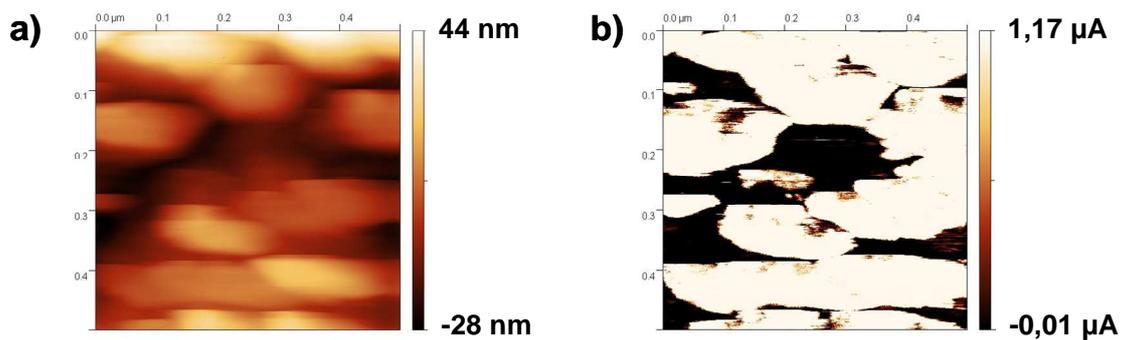


Figure C-17 : Image 500x500 nm² a) topologique et b) en courant C-AFM, V=+200 mV.

Pour mieux visualiser l'effet de l'écriture, une lecture a été faite sur une surface de 2x2 µm². Elle permet de mettre en évidence les marques conductrices sur l'image en courant mais aussi sur l'image topologique (Figure C-18). La différence d'intensité entre les marques et le reste du film est de 680 nA, plus faible que celle mesurée lors de l'élaboration de la marque ce qui est cohérent avec le fait que la tension appliquée lors de la lecture est plus faible que celle appliquée lors de l'écriture. Dans ce cas nous ne sommes pas hors de la gamme de mesure.

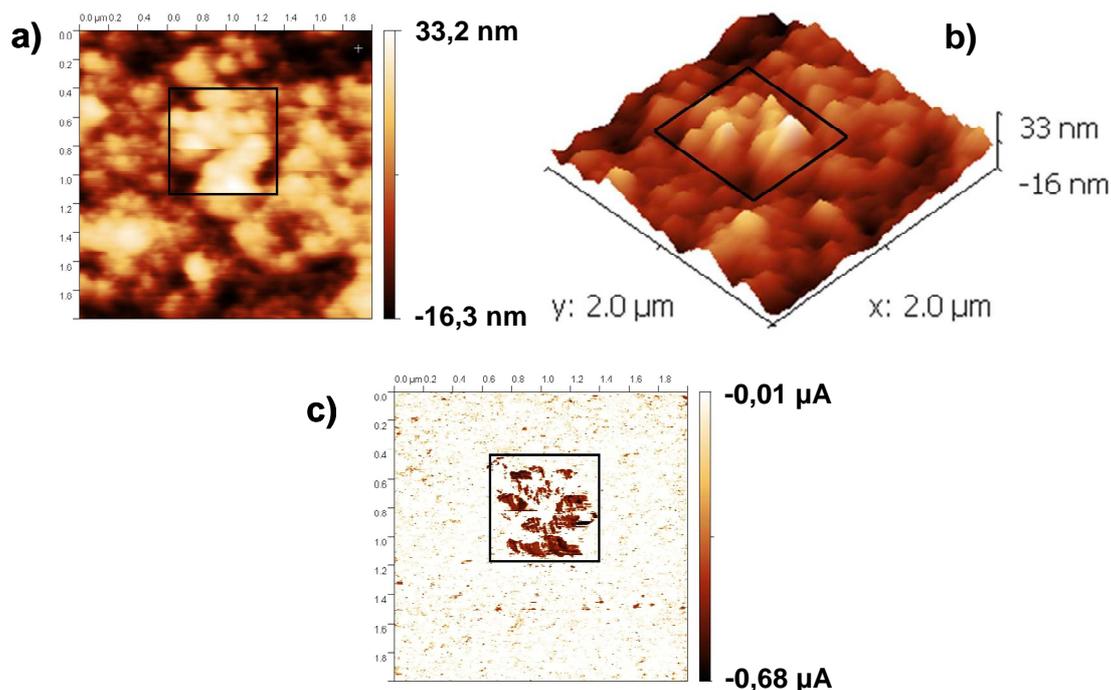


Figure C-18 : Image $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ a) topologique en 2D, b) topographique en 3D et c) en courant C-AFM, $V = -40 \text{ mV}$.

Lors de l'effacement par application d'une tension de -250 mV , un courant très faible est mesuré ($\sim 12 \text{ nA}$) et quelques points de contraste sont observés sur l'image en courant. La marque conductrice faite par l'application d'une tension de $+200 \text{ mV}$ a été effacée en très grande partie (Figure C-19-b). De plus l'image topologique ne montre plus la présence d'une forte rugosité signature de la présence d'une marque (Figure C-19).

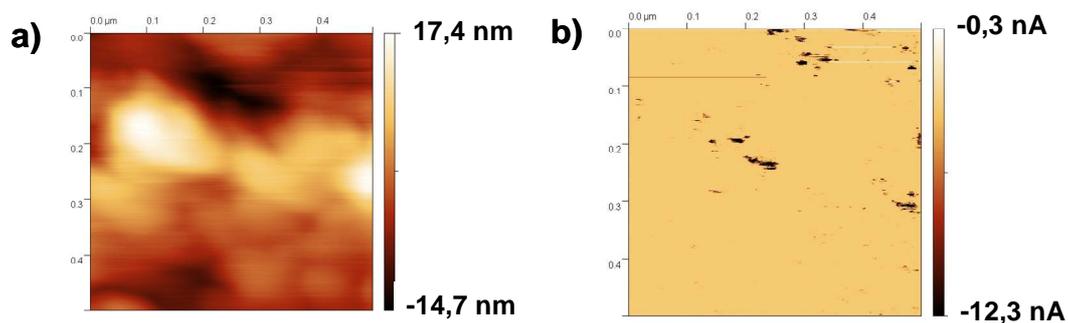


Figure C-19 : Image $500 \times 500 \text{ nm}^2$ a) topologique et b) en courant C-AFM, $V = -250 \text{ mV}$.

Une lecture par application d'une tension de -40 mV sur une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ permet de confirmer la disparition des marques conductrices (Figure C-20). En effet nous

n'observons pas de point plus rugueux en topologie (Figure C-20-a) et pas de contraste significatif en image de courant non plus (Figure C-20-b).

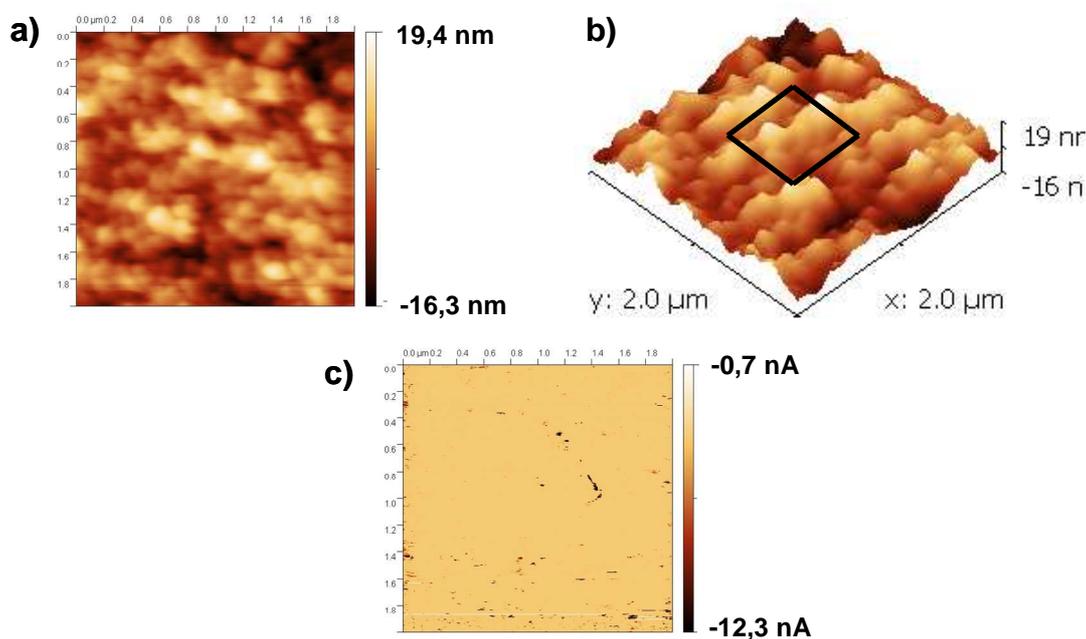


Figure C-20 : Image $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ a) topologique en 2D, b) topographique en 3D et c) en courant C-AFM, $V = -40 \text{ mV}$.

Nous confirmons le phénomène de commutation par des mesures locales intensité-tension (I-V).

La pointe est placée sur le film vierge (Figure C-21-a). Les mesures aller-retour sont faites entre -500 et 500 mV et une fréquence de $0,2 \text{ Hz}$. Au départ aucun courant ne passe. A partir de 200 mV nous observons un faible courant. Puis, il y a une augmentation brutale à 500 mV . Il y a saturation du signal à partir de $1,2 \mu\text{A}$, limite de l'appareil. Lorsque nous diminuons la tension, le signal se met à diminuer pour atteindre une valeur nulle au voisinage d'une tension de quelques mV .

Des mesures comparables ont été faites sur un échantillon marqué au préalable. Dans ce cas les mesures sont réalisées entre -250 et 200 mV (Figure C-21-b). La tension négative permet initialement d'effacer la marque. Au départ quand nous augmentons la tension même pour de faibles tensions positives, aucun courant ne passe. A partir de 190 mV le courant se met à passer. Quand la tension diminue, le courant diminue lui aussi pour finalement s'annuler au voisinage d'une tension nulle.

Dans les deux cas, nous observons une saturation du signal à partir de $1,2 \mu\text{A}$. Il est donc difficile de déterminer l'intensité maximale. Malgré cela nous observons une hystérésis typique d'un comportement de commutation comme l'a montré Kozicki *et al* et Waser *et al* dans les dispositifs « PMC » (Figure C-22)⁽³⁴⁾. Ces courbes I-V peuvent être décrites par différents processus en quatre étapes : étape (1) = écriture de la marque conductrice, étape (2) = état ON, étape (3) = effacement de la marque et étape (4) = état OFF (Figure C-21).

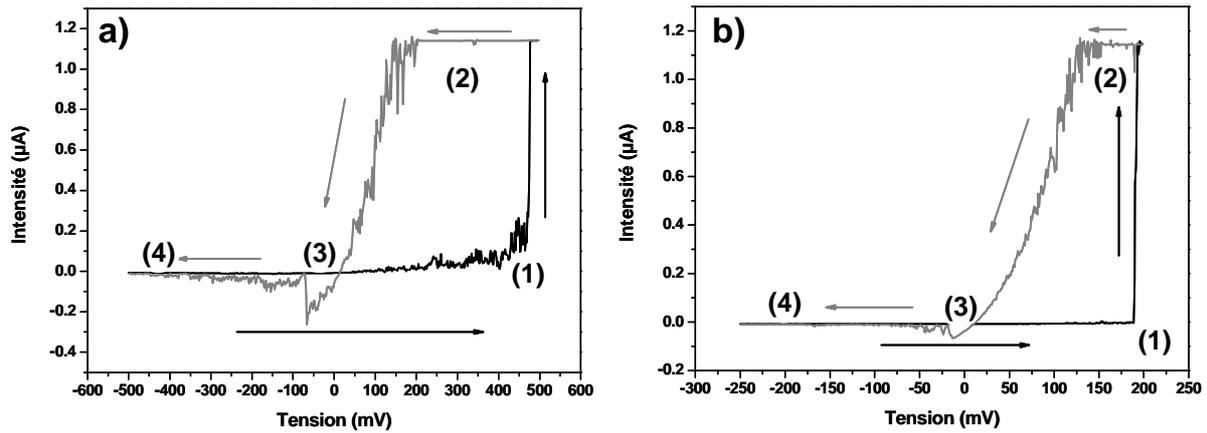


Figure C-21 : Courbe intensité-tension mesurée a) entre -500 et 500 mV sur le film vierge et b) entre -250 et 200 mV sur un spot conducteur.

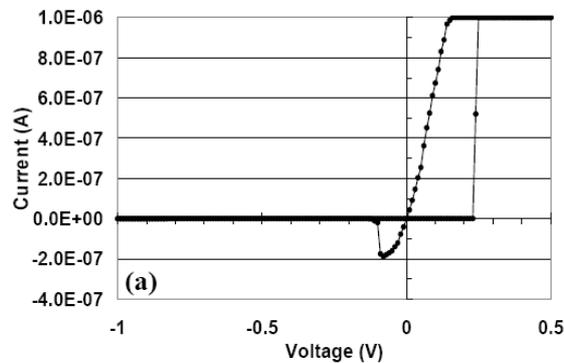


Figure C-22 : Courbe courant-tension (I-V) entre -1 V et +0,5 V d'un dispositif Ag-Ge-Se. Tension seuil d'écriture approximativement de 0,24 V.⁽³⁴⁾

Dans le cas du film vierge la tension nécessaire pour l'écriture est plus grande (500 mV) que celle nécessaire pour écrire sur une zone qui a déjà été marquée au préalable (200 mV). Cela indique qu'il existe un effet de mémoire et probablement une formation de chemins conducteurs prédéfinie.

Lors de la formation de la marque conductrice (Figure C-18) nous remarquons que toute la zone balayée n'est pas devenue conductrice. Nous observons des spots plus conducteurs qui correspondent à une rugosité plus importante sur l'image topographique. La réalisation de deux cycles successifs écriture (200 mV)/lecture (-40 mV)/effacement (-250 mV)/lecture (-40 mV), nous permet de conclure que le phénomène de commutation est reproductible. Par contre les spots n'apparaissent pas au même endroit lors de la deuxième écriture comme nous pouvons le voir sur la Figure C-23. Les chemins conducteurs sont créés aléatoirement d'une fois sur l'autre.

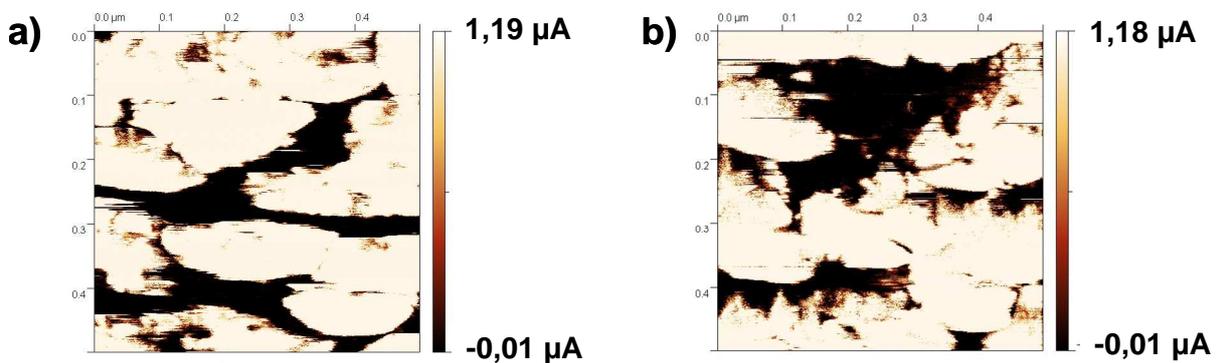


Figure C-23 : Image 500x500 μm^2 , $V=200\text{ mV}$: a) passage 1 et b) passage 2.

Nous avons alors fait une marque en utilisant une tension plus forte de 400 mV, puis nous avons procédé à la lecture de cette marque en utilisant une tension de -40 mV (Figure C-24). La zone correspondant aux spots conducteurs (zone foncée) est plus étendue même si elle est encore incomplète. L'intensité mesurée (317 nA) est aussi plus élevée que celle obtenue lorsque la tension appliquée est de 200 mV. Plus la tension appliquée est grande plus le nombre de chemins conducteurs est élevé et plus le courant mesuré est important.

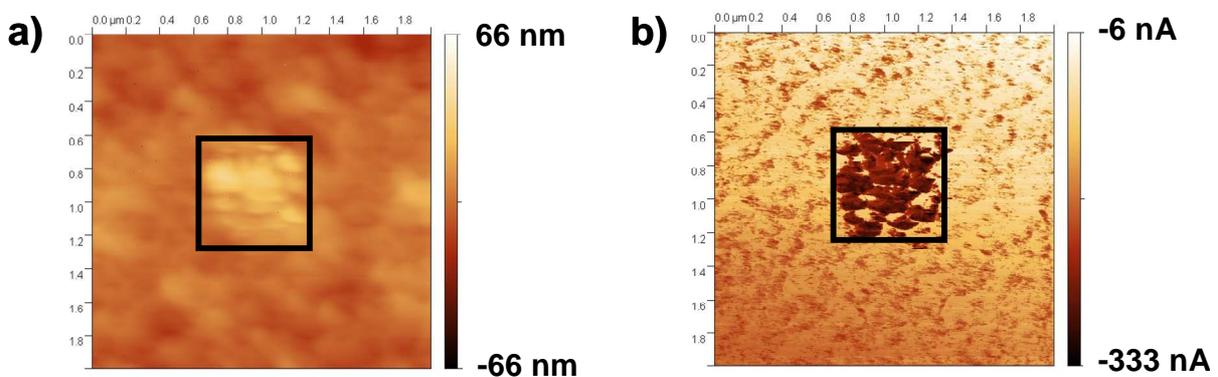


Figure C-24 : Image 2x2 μm^2 a) topologique, b) en courant C-AFM, $V = -40\text{ mV}$

IV-3-b- Film mince $\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$, pas de commutation électrique

La deuxième série de mesures est effectuée sur des films $\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$ saturé en argent mais sans excès d'argent en surface.

Lors du balayage avec une tension de 200 mV (étape d'écriture) aucun courant n'est mesuré contrairement au cas précédent ($\text{Ag}/\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$). Il n'y a ni conduction au sein du film ni formation de marque conductrice avec cette tension. La tension appliquée est augmentée progressivement jusqu'à 2 V. Un courant très faible (15 nA) est alors mesuré mais il n'y a pas de formation de marque comme le témoigne la Figure C-25. Une lecture à $V=0\text{V}$ et $V=-40\text{ mV}$ permet de le confirmer. Aucune marque n'est observée que ce soit sur l'image topologique ou en courant (Figure C-26). Contrairement au cas précédent $\text{Ag}/\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$, il n'y a pas de commutation électrique par application d'une tension.

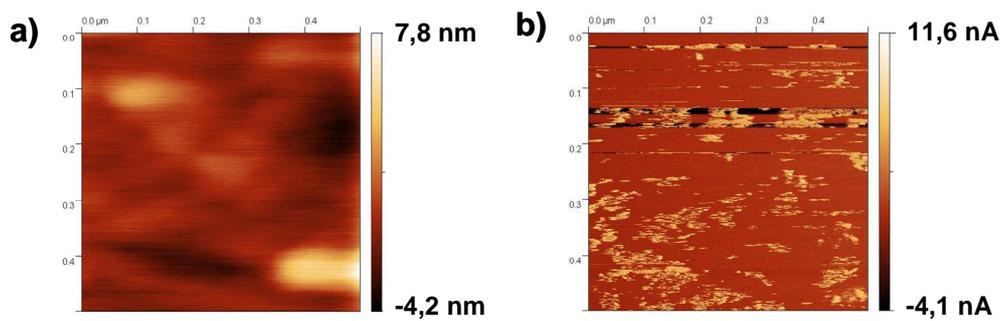


Figure C-25 : Image $500 \times 500 \text{ nm}^2$ a) topologique et b) en courant C-AFM, $V=2 \text{ V}$.

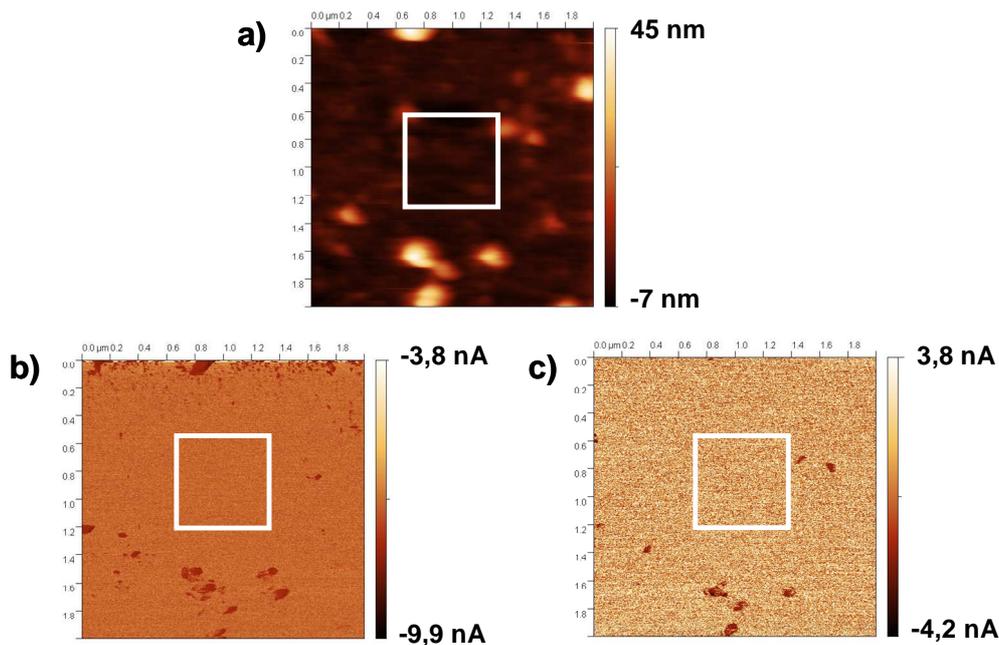


Figure C-26 »' : Image $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ a) topologique b) en courant C-AFM, $V=0 \text{ V}$ et c) -40 mV .

IV-3-c- Discussion

Schindler *et al.* ^(58, 59), qui se sont basés sur des travaux effectués sur des oxydes ⁽⁶⁰⁾, ont étudié le comportement des filaments conducteurs (croissance et dimension) responsable de la commutation électrique dans les films Ag/Ge_{0,3}Se_{0,7} avec un microscope à force atomique conducteur (C-AFM). Ils ont montré que les changements de la conductivité locale sont directement liés aux changements topologiques. Ils expliquent que le transport dans le matériau est dû à la migration des ions d'argent et à la croissance de filaments conducteurs qui sont immédiatement visibles, mais aussi que le mécanisme de conduction est indépendant des défauts du film. Si nous comparons ces travaux à notre étude nous constatons plusieurs similitudes. En effet la formation de la marque conductrice est liée à la formation de spots en topologie (Figure C-18). Et ce spot conducteur se dissout lorsque la polarisation est inversée (Figure C-20).

Les chemins utilisés au sein du film hôte GeSe par les ions Ag⁺ ne sont pas toujours les mêmes puisque les spots d'argent n'apparaissent pas au même endroit lors de balayages successifs. La migration des ions Ag⁺ se fait donc de manière aléatoire au sein de la matrice vitreuse et non sur des endroits où le passage serait privilégié (canaux).

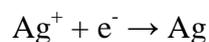
Nous obtenons une commutation électrique uniquement avec les films Ag/Ge_{0,25}Se_{0,75} présentant un excès d'argent en surface. C'est donc l'argent en excès qui pénètre au sein du film et permet la commutation électrique par la formation de chemin conducteur.

En nous appuyant sur une étude faite sur la conduction au sein des systèmes Ag/ZnO/Pt ⁽⁵³⁾ et Ag/Ag-Ge-Se/Pt ⁽⁶¹⁾, nous proposons le mécanisme de commutation suivant (Figure C-27) :

Dans notre cas, l'argent en excès sous le film et la pointe de la sonde C-AFM jouent le rôle des électrodes. Quand la tension positive est appliquée sur l'électrode d'argent (cathode) il se produit une oxydation du matériau actif électrochimiquement produisant des cations Ag⁺ (a) selon la réaction :



Les cations Ag⁺ mobiles migrent à travers le matériau hôte Ge_{0,25}Se_{0,75} et sont réduits par des électrons à la surface (b) selon la réaction :



Il y a alors précipitation des atomes d'argent métallique menant à la croissance de filaments d'argent qui forment ainsi des chemins conducteurs (c), nous sommes à état ON. Quand la polarité est inversée, une dissolution électrochimique va se produire le long du filament (d), jusqu'à disparition complète, état OFF.

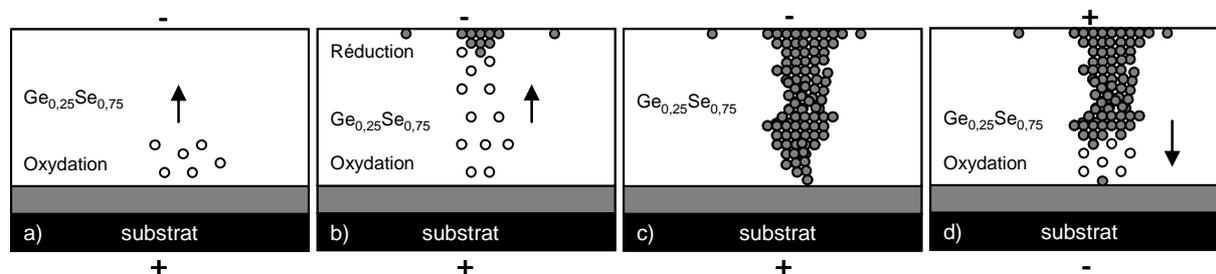


Figure C-27 : Mécanisme de commutation dans les films Ag/Ge_{0,25}Se_{0,75}. a) Oxydation de l'argent, b) Migration des cations Ag⁺ à travers le film et réduction en Ag, c) Précipitations des atomes métalliques d'argent et formation du filament et d) Inversion de la polarité de la tension et dissolution des filaments d'argent. ○ : Ag⁺, ● : Ag

Cette hypothèse est compatible avec la présence de spots aléatoires lors du passage à l'état ON et l'impossibilité de commuter en l'absence de l'électrode active d'argent.

Cette hypothèse est renforcée par une étude faite sur la commutation électrique bipolaire dans des cellules Pt/H₂O/Ag⁽⁶²⁾. En effet, lorsqu'une tension est appliquée dans cellule composée d'une électrode d'argent et d'une électrode de platine plongées dans de l'eau il y a formation de filaments conducteurs entre les électrodes. Et lorsqu'une tension inverse est appliquée il y a dissolution électrochimique des filaments.

Conclusion

Trois types de films hôtes $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ ont été élaborés par co-pulvérisation cathodique radio-fréquence. L'introduction d'argent dans les films par photo-diffusion a permis l'élaboration de trois types des films saturés en argent : $\text{Ag}_{54}(\text{Ge}_{0,13}\text{Se}_{0,87})_{46}$, $\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$ et $\text{Ag}_{33}(\text{Ge}_{0,37}\text{Se}_{0,63})_{67}$. La quantité d'argent dans le film est d'autant plus élevée que sa teneur en chalcogène (Se) est grande (54 % at. Ag pour le film le plus riche en sélénium). Cependant ce film est aussi le plus hétérogène. Les films plus riches en germanium sont beaucoup plus homogènes. Le film $\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$ a une composition très voisine du film retenu par Kozicki *et al.* ⁽³⁾ pour la réalisation des mémoires « PMC », à savoir un film dont la matrice hôte est $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ ou $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ dans laquelle il y est introduit 40 % at. Ag par photodiffusion. Dans les travaux de Kozicki le film hôte est déposé par évaporation thermique.

Dans la deuxième partie de cette étude nous nous sommes donc attachés à étudier la structure locale de ces films par spectroscopie Raman, très peu d'études ayant concerné, jusqu'à présent, des films Ag-Ge-Se déposés par pulvérisation cathodique RF. Les mesures de spectroscopie Raman montrent une instabilité des films, en effet la structure se modifie sous l'effet du laser. L'évolution des spectres montre que l'argent migre hors de la zone analysée. Cette effet est particulièrement visible sur les spectres des films $\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$ où nous voyons une nette diminution de la bande attribuée aux vibrations des liaisons Ge-Ge alors qu'augmente la bande attribuée aux chaînes sélénées. Une étude par spectroscopie Raman à faible puissance a permis aussi de mettre en évidence la dépolymérisation des chaînes Se_n lors de l'incorporation de l'argent dans la structure pour former des liaisons ioniques Ag-Se. Les résultats indiquent que les films déposés par pulvérisation cathodique RF ont une structure locale comparable à celles des films déposés par évaporation thermique étudiées par ailleurs.

Pour apporter un éclairage sur les mécanismes de commutation au sein des films Ag-Ge-Se, nous avons réalisé des mesures par microscopie à force atomique conductrice sur deux types de structure. Dans le premier cas, le film saturé en argent est déposé directement sur le wafer conducteur ; dans le second cas, un excès d'argent est présent entre le film Ag-Ge-Se et le wafer de silicium. Les essais de commutation par microscopie à force

atomique conductrice montrent que le film d'argent métallique est indispensable pour observer une commutation. Cela nous conduit à proposer que la commutation électrique dans ces systèmes passe par la formation de filaments d'argent métallique au sein du film hôte.

Références

- ⁽¹⁾ C. H. Chen and K. L. Tai
Electron-diffraction studies of Ag photodoping in $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glass-films
Applied Physics Letters, 1980, 37, 7, 605-607
- ⁽²⁾ J. H. S. Rennie and S. R. Elliott
Investigations of the mechanism of photo-dissolution of silver in amorphous-germanium chalcogenide thin-films
Journal Of Non-Crystalline Solids, 1987, 97-8, 1239-1242
- ⁽³⁾ M. N. Kozicki, M. Mitkova, J. Zhu *et al.*
Nanoscale phase separation in Ag-Ge-Se glasses
Microelectronic Engineering, 2002, 63, 1-3, 155-159
- ⁽⁴⁾ M. Dubourg, B. Cros, M. Ribes *et al.*
Thermal-behavior of thin-films glasses GeSe_y
Microscopy Microanalysis Microstructures, 1990, 1, 4, 267-274
- ⁽⁵⁾ G. Kluge, A. Thomas, R. Klabes *et al.*
Silver photodiffusion in amorphous $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$
Journal Of Non-Crystalline Solids, 1990, 124, 2-3, 186-193
- ⁽⁶⁾ S. Zembutsu
X-ray photo-Eelectron spectroscopy studies of Ag photodoping in Se-Ge amorphous films
Applied Physics Letters, 1981, 39, 12, 969-971
- ⁽⁷⁾ C. H. Chen and K. L. Tai
Whisker growth induced by Ag photodoping in glassy $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ films
Applied Physics Letters, 1980, 37, 12, 1075-1077
- ⁽⁸⁾ R. Elghrandi, J. Calas, G. Galibert *et al.*
Silver photodissolution in amorphous-chalcogenide thin-films
Thin Solid Films, 1992, 218, 1-2, 259-273
- ⁽⁹⁾ A. Fischercolbrie, A. Bienenstock, P. H. Fuoss *et al.*
Structure and bonding in photodiffused amorphous Ag- GeSe_2 thin-films
Physical Review B, 1988, 38, 17, 12388-12403
- ⁽¹⁰⁾ C. Peyroutou, S. Peytavin, M. Ribes *et al.*
X-Ray absorption study of the Ge-Se system.1. GeSe_2 crystalline and amorphous phases
Journal Of Solid State Chemistry, 1989, 82, 1, 70-77
- ⁽¹¹⁾ Kostyshi.Mt, Mikhailo.Ev and Romanenk.Pf
Photographic sensitivity effect in thin semiconducting films on metal substrates
Soviet Physics Solid State,Ussr, 1966, 8, 2, 451

- (12) H. Sakuma, I. Shimizu, H. Kokado *et al.*
New method for producing low-electrical-resistivity patterns in insulating chalcogenide glasses
Bulletin Of The Chemical Society Of Japan, 1971, 44, 6, 1723
- (13) T. Fukaya, S. Matsumura, J. Tsujichi *et al.*
Opt. Commun., 1973, 7, 98
- (14) M. Kasai and Y. Hajimoto
Photodoping sensitivity in As-S and Ge-S films
Journal Of Applied Physics, 1976, 47, 8, 3594-3596
- (15) K. L. Tai, R. G. Vadimsky, C. T. Kemmerer *et al.*
Sub-micron optical lithography using an inorganic resist-polymer bilevel scheme
Journal Of Vacuum Science & Technology, 1980, 17, 5, 1169-1176
- (16) A. V. Kolobov and S. R. Elliott
Photodoping of amorphous chalcogenides by metals
Advances In Physics, 1991, 40, 5, 625-684
- (17) S. R. Elliot
A unified mechanism for metal photodissolution in amorphous chalcogenide materials
J. Non-Cryst. Solids, 1991, 130, 85-97
- (18) A. Yoshikawa, O. Ochi, H. Nagai *et al.*
Novel inorganic photoresist utilizing Ag photodoping in Se-Ge glass-films
Applied Physics Letters, 1976, 29, 10, 677-679
- (19) J. Calas, R. Elghrandi and G. Galibert
Comparative-study of the silver photodissolution in GeSe_x glassy thin-films elaborated by flash evaporation or by PECVD techniques
Journal De Physique, 1990, 51, 21, 2449-2463
- (20) W. Leung, N. W. Cheung and A. R. Neureuther
Studies of Ag photodoping in $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glass using microlithography techniques
Applied Physics Letters, 1985, 46, 5, 481-483
- (21) R. Elghrandi, J. Calas and G. Galibert
Ag dissolution kinetics in amorphous $\text{GeSe}_{5.5}$ thin-films from insitu resistance measurements versus time
Physica Status Solidi A-Applied Research, 1991, 123, 2, 451-460
- (22) J. H. S. Rennie and S. R. Elliott
Kinetics of photodissolution of silver in a- GeSe_2
Journal Of Non-Crystalline Solids, 1985, 77-8, 1161-1164
- (23) T. Wagner, R. Jilkova, M. Frumar *et al.*
Optically and thermally-induced diffusion of silver and its diffusion profiles in amorphous layers of Ge-Se systems
International Journal Of Electronics, 1994, 77, 2, 185-191

- (24) T. Kawaguchi, S. Maruno and S. R. Elliott
Optical, electrical, and structural properties of amorphous Ag-Ge-S and Ag-Ge-Se films and comparison of photoinduced and thermally induced phenomena of both systems
Journal Of Applied Physics, 1996, 79, 12, 9096-9104
- (25) J. B. Yeo, S. D. Yun, T. W. Kim *et al.*
Systematical changes in diffraction efficiencies through Ag-photodoping into amorphous GeSe thin films
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2008, 354, 52-54, 5343-5346
- (26) M. Mitkova, M. N. Kozicki, H. C. Kim *et al.*
Crystallization effects in annealed thin Ge-Se films photodiffused with Ag
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2006, 352, 9-20, 1986-1990
- (27) M. Mitkova, Y. Wang and P. Boolchand
Dual chemical role of Ag as an additive in chalcogenide glasses
Physical Review Letters, 1999, 83, 19, 3848-3851
- (28) P. Boolchand
The maximum in glass transition temperature (T_g) near $x=1/3$ in GeSe glasses
Asian Journal of Physics, 2000, 9, 3, 709-721
- (29) M. Mitkova and M. N. Kozicki
Ag-photodoping in Ge-chalcogenide products and their amorphous thin films - Reaction characterization
Journal Of Physics And Chemistry Of Solids, 2007, 68, 5-6, 866-872
- (30) M. Jin, P. Boolchand and M. Mitkova
Heterogeneity of molecular structure of Ag photo-diffused $Ge_{30}Se_{70}$ thin films
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2008, 354, 19-25, 2719-2723
- (31) A. Kovalskiy, A. C. Miller, H. Jain *et al.*
In situ measurements of X-ray-induced silver diffusion into a $Ge_{30}Se_{70}$ thin film
Journal Of The American Ceramic Society, 2008, 91, 3, 760-765
- (32) M. Mitkova, M. N. Kozicki, H. C. Kim *et al.*
Thermal and photodiffusion of Ag in S-rich Ge-S amorphous films
Thin Solid Films, 2004, 449, 1-2, 248-253
- (33) M. N. Kozicki, M. Mitkova, M. Park *et al.*
Information storage using nanoscale electrodeposition of metal in solid electrolytes
Superlattices And Microstructures, 2003, 34, 3-6, 459-465
- (34) M. N. Kozicki, C. Gopalan, M. Balakrishnan *et al.*
Non-volatile memory based on solid electrolytes
2004 Non-Volatile Memory Technology Symposium, Proceedings, 2004, 10-17
- (35) M. N. Kozicki and M. Mitkova
Mass transport in chalcogenide electrolyte films - materials and applications
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2006, 352, 6-7, 567-577

- ⁽³⁶⁾ R. Neale
Micron to look again at non-volatile amorphous memory
electronic engineering design, 2004
- ⁽³⁷⁾ M. N. Kozicki, M. Balakrishnan, C. Gopalan *et al.*
Programmable metallization cell memory based on Ag-Ge-S and Cu-Ge-S solid electrolytes
2005 Non-Volatile Memory Technology Symposium, Proceedings, 2005, 83-89
- ⁽³⁸⁾ T. Kawaguchi, S. Maruno and S. R. Elliott
Optical and electrical properties of amorphous Cu-rich Cu-Ge-S films: Photoinduced and thermally induced phenomena
Journal Of Non-Crystalline Solids, 1996, 204, 1, 83-91
- ⁽³⁹⁾ H. Choi, K. H. Nam, L. Y. Ju *et al.*
Optical properties of copper in chalcogenide materials used in programmable metallization cell devices
Ieice Transactions On Electronics, 2008, E91C, 9, 1501-1504
- ⁽⁴⁰⁾ C. J. Kim, S. G. Yoon, K. J. Choi *et al.*
Characterization of silver-saturated Ge-Te chalcogenide thin films for nonvolatile random access memory
Journal Of Vacuum Science & Technology B, 2006, 24, 2, 721-724
- ⁽⁴¹⁾ S. J. Lee, S. G. Yoon, K. J. Choi *et al.*
Characterization of in situ diffusion of silver in Ge-Te amorphous films for programmable metallization cell memory applications
Journal Of Vacuum Science & Technology B, 2006, 24, 5, 2312-2316
- ⁽⁴²⁾ S. J. Lee, S. G. Yoon, K. J. Choi *et al.*
Nitrogen incorporation on the crystallization temperature of silver-doped Ge₄₅Te₅₅ solid-electrolyte films for PMC memory applications
Electrochemical And Solid State Letters, 2006, 9, 12, G364-G368
- ⁽⁴³⁾ S. J. Lee, S. G. Yoon, S. M. Yoon *et al.*
Thermal treatment of Ag/Ag-Doped (Ge₄₅Te₅₅)(0.7)N-0.3 electrolyte films in switching characteristics of programmable metallization cell memory
Journal Of The Electrochemical Society, 2007, 154, 10, H853-H856
- ⁽⁴⁴⁾ S. J. Lee, J. K. Ahn, S. M. Yoon *et al.*
Switching characteristics of copper-doped Ge_xTe_{1-x} solid electrolyte films incorporated by nitrogen for programmable metallization cell memory applications
Metals And Materials International, 2008, 14, 4, 487-491
- ⁽⁴⁵⁾ R. Pandian, B. J. Kooi, G. Palasantzas *et al.*
Polarity-dependent reversible resistance switching in Ge-Sb-Te phase-change thin films
Applied Physics Letters, 2007, 91, 15
- ⁽⁴⁶⁾ I. Stratan, D. Tsiulyanu and I. Eisele
A programmable metallization cell based on Ag-As₂S₃
Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials, 2006, 8, 6, 2117-2119

- (47) T. Sakamoto, H. Sunamura, H. Kawaura *et al.*
Nanometer-scale switches using copper sulfide
Applied Physics Letters, 2003, 82, 18, 3032-3034
- (48) Y. Utsugi, Y. Watanabe and T. Nagamura
Spectroscopy of atom movements in photo-excited silver-chalcogenide glasses
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2003, 326, 226-232
- (49) J. van Ruitenbeek
Device physics: Silver nanoswitch
Nature, 2005, 433, 7021, 21-22
- (50) K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama *et al.*
Quantized conductance atomic switch
Nature, 2005, 433, 7021, 47-50
- (51) A. Antoniaia, M. C. Santoro, G. Fameli *et al.*
Transport mechanism and IR structural characterisation of evaporated amorphous WO₃ films
Thin Solid Films, 2003, 426, 1-2, 281-287
- (52) C. Schindler, S. C. P. Thermadam, R. Waser *et al.*
Bipolar and unipolar resistive switching in Cu-doped SiO₂
Ieee Transactions On Electron Devices, 2007, 54, 10, 2762-2768
- (53) Y. C. Yang, F. Pan, Q. Liu *et al.*
Fully room-temperature-fabricated nonvolatile resistive memory for ultrafast and high-density memory application
Nano Letters, 2009, 9, 4, 1636-1643
- (54) M. Mitkova, M. N. Kozicki, H. C. Kim *et al.*
Local structure resulting from photo and thermal diffusion of Ag in Ge-Se thin films
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2004, 338, 552-556
- (55) M. I. Mitkova, M. N. Kozicki and J. P. Aberouette
Morphology of electrochemically grown silver deposits on silver-saturated Ge-Se thin films
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2003, 326, 425-429
- (56) X. W. Feng, W. J. Bresser and P. Boolchand
Direct evidence for stiffness threshold in chalcogenide glasses
Physical Review Letters, 1997, 78, 23, 4422-4425
- (57) M. Mitkova, M. N. Kozicki and T. L. H.C. Klim
Crystallization effects in annealed thin Ge-Se films photodiffused with Ag
J. Non-Cryst. Sol., 2006, 352, 1986
- (58) C. Schindler, K. Szot, S. Karthaus *et al.*
Controlled local filament growth and dissolution in Ag-Ge-Se
Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2008, 2, 3, 129-131

⁽⁵⁹⁾ C. Liaw

Selected Topics of Electronics and Micromechatronics, Shaker Verlag, Aachen, 2007, 29, 63-66

⁽⁶⁰⁾ K. Szot, R. Dittmann, W. Speier *et al.*

Nanoscale resistive switching in SrTiO₃ thin films

Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, 2007, 1, 2, R86-R88

⁽⁶¹⁾ R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov *et al.*

Redox-Based resistive switching memories - Nanoionic mechanisms, prospects, and challenges
Advanced Materials, 2009, 21, 25-26, 2632b

⁽⁶²⁾ X. Guo and C. Schindler

Understanding the switching-off mechanism in Ag⁺ migration based resistively switching model systems

Applied Physics Letters, 2007, 91, 13, 133513

Chapitre D

**Caractérisation de films minces
 $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ enrichi en antimoine
pour applications dans les mémoires
électriques**

Introduction	153
I- Etat de l'art	154
I-1- Composé « stœchiométrique » $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	154
I-1-a- Structures cristallines	154
I-1-b- Structure de la phase amorphe	155
I-1-c- Contraste des propriétés entre les états amorphe et cristallin	157
I-1-d- Matériaux à changement de phase	158
I-2- Composés « non-stœchiométriques » $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($0 < x \leq 1$).....	159
II- Cibles de $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ pour pulvérisation cathodique	160
II-1- Etape 1 : Elaboration de poudre par la méthode de « fusion-trempe ».....	160
II-1-a- Elaboration.....	160
II-1-b- Caractérisations	161
II-1-b-i- Nature des poudres	161
II-1-b-ii- Analyses Thermiques.....	163
II-2- Etape 2 : Densification des poudres par frittage flash	164
II-2-a- Frittage flash	164
II-2-b- Caractérisations	166
II-2-b-i- Nature des cibles	166
II-2-b-ii- Etude de la morphologie	167
II-2-b-iii- Etude de la composition.....	168
III- Films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ par pulvérisation cathodique.....	170
III-1- Elaboration des films par pulvérisation cathodique RF.....	170
III-2- Caractérisations des films minces.....	172
III-2-a- Nature des films minces	172
III-2-b- Etude de la composition	173
III-2-c- Etude de la morphologie.....	174
IV- Commutation électrique par microscopie à force atomique conductrice	176
IV-1- Paramètres expérimentaux	176
IV-1-a- Microscopie à force atomique conductrice	176
IV-1-b- Microscopie à force électrostatique	176
IV-2- Choix de la composition des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ où $0 \leq x \leq 1$ pour la commutation électrique	177
IV-3- Etude du film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$	180
IV-3-a- Protocole de mesure	180
IV-3-b- Elaboration d'une marque en topologie	181
IV-3-c- Contraste de courant.....	183
IV-3-d- Commutation électrique.....	185
IV-3-e- Contraste de potentiel.....	187
IV-3-f- Discussion.....	189
Conclusion.....	193
Références	195

Introduction

Dans cette dernière partie du travail nous nous sommes intéressés à une toute nouvelle famille de matériaux appartenant aux systèmes Ge-Sb-Te. Les matériaux de ce système sont plus connus comme des matériaux à changement de phase (cristallisée-amorphe) utilisés habituellement dans les mémoires PC-RAM. Toutefois il a été montré récemment qu'ils pouvaient être utilisés aussi pour les mémoires R-RAM. C'est cet aspect que nous avons souhaité étudier en élaborant des films Ge-Sb-Te riches en antimoine et en les caractérisant en microscopie en champ proche.

Dans ce chapitre nous ferons d'abord un état de l'art bref des composés « stœchiométrique » $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ avec rappel de leurs structures cristallines et amorphe, de leurs propriétés et des phénomènes de changement de phase cristalline-amorphe existant en leur sein. Les premiers résultats bibliographiques disponibles sur les composés « non-stœchiométrique » $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ contenant un excès d'antimoine seront ensuite présentés.

La deuxième partie du chapitre est consacré à la présentation de nos résultats : élaboration de cibles par frittage flash nécessaire à l'élaboration des films minces par pulvérisation cathodique ; élaboration et caractérisation des films minces obtenus $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ avec $x = 0$; 0,5 et 1 ; et enfin analyse des films par microscopie à force atomique conductrice et à force électrostatique pour étudier les propriétés de commutation électrique des films contenant un excès d'antimoine.

I- Etat de l'art

Avant de décrire nos travaux sur les films minces du système Ge-Sb-Te nous présentons les principales caractéristiques des matériaux à changement de phase, plus particulièrement celles du composé $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Nous nous intéresserons ensuite à la structure des composés « non stœchiométriques » enrichi en antimoine $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ainsi qu'à leurs propriétés de commutation électrique.

I-1- Composé « stœchiométrique » $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Le composé « stœchiométrique » $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est largement connu pour être un matériau à changement de phase (PC), c'est-à-dire un matériau dans lequel le passage d'une phase amorphe à une phase cristalline est aisé et réversible. Pour cette raison, la structure des phases cristallines et amorphe est étudiée.

I-1-a- Structures cristallines

La phase stable du composé $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallise dans un système hexagonal $P-3m1$ en formant un empilement de 9 couches Te ou Ge-Sb, chacune décalée par rapport à celle du dessus et celle du dessous de $1/3$ dans la direction $[110]$ (Figure D-1) ⁽¹⁻³⁾.

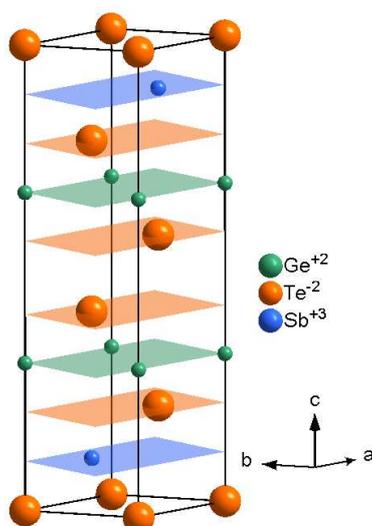


Figure D-1 : Structure cristalline stable hexagonale du composé $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Il existe aussi une phase métastable du composé $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Cette phase présente une structure cubique faces centrées CFC de type NaCl distordu et de groupe d'espace Fm-3m. Les atomes de tellure forment un premier sous-réseau 4(a). Le second sous-réseau 4(b) est constitué de sites occupés aléatoirement par les atomes de germanium ou d'antimoine. De plus, une concentration de lacunes d'environ 20 % at. se positionne sur ce sous-réseau Ge-Sb 4(b) (Figure D-2) ⁽⁴⁻⁶⁾. Cette structure est très complexe et est encore largement étudiée.

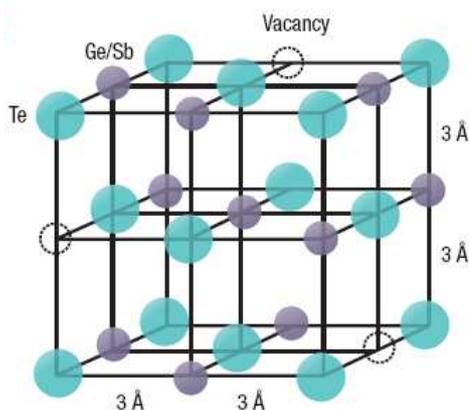


Figure D-2 : Schéma de la structure cristalline type NaCl de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Les atomes Te occupent un sous réseau du cristal et les atomes de Ge et Sb et lacunes occupent un second sous réseau ^(4, 6).

I-1-b- Structure de la phase amorphe

La phase amorphe des composés $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est uniquement obtenue sous forme de film mince élaboré par pulvérisation cathodique. La structure de cette phase amorphe est compliquée et encore peu comprise de nos jours. A partir d'analyses d'EXAFS, Kolobov *et al* ⁽⁵⁾ proposent que les atomes de germanium se situent sur les sites tétraédriques dans la phase amorphe alors qu'ils occupent des sites octaédriques dans la phase cristalline. Ce résultat qui implique un simple déplacement de l'atome de germanium de la phase amorphe à la phase cristalline les conduit à appeler la transition entre l'état amorphe et l'état cristallin « umbrella flip ». Ils attribuent la vitesse de cristallisation à la facilité de déplacement des atomes de germanium entre leur position dans l'état cristallin et celle dans l'état amorphe, ces deux positions étant relativement proches (Figure D-3).

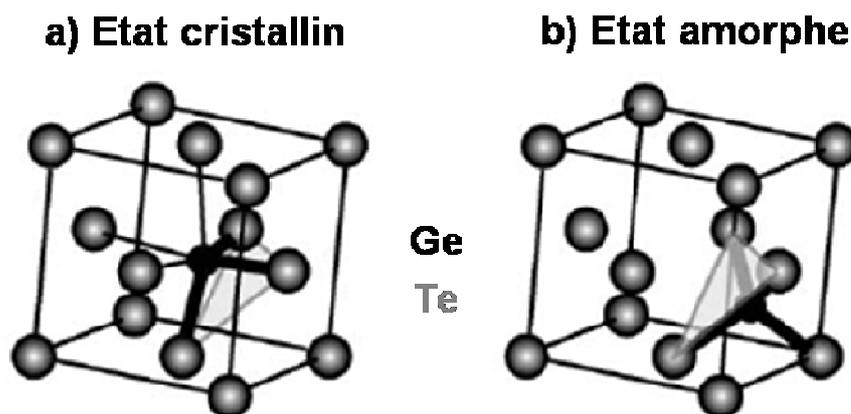


Figure D-3 : Représentation schématique de la structure locale des états a) cristallin b) amorphe ⁽⁷⁾.

A partir d'analyses de diffraction des rayons X, Kohara *et al.* ⁽⁸⁾ concluent que l'état amorphe $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ est caractérisé par des structures en anneaux (Figure D-4). Un nombre impair d'anneaux est la preuve de la présence de liaisons homopolaires telles que les liaisons Ge-Ge. Un nombre pair d'anneaux est plutôt compatible avec des liaisons hétéropolaires. La structure de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ possède un nombre pair d'anneaux (Figure D-4). Ceci explique l'absence de liaisons Ge-Ge dans la phase amorphe.

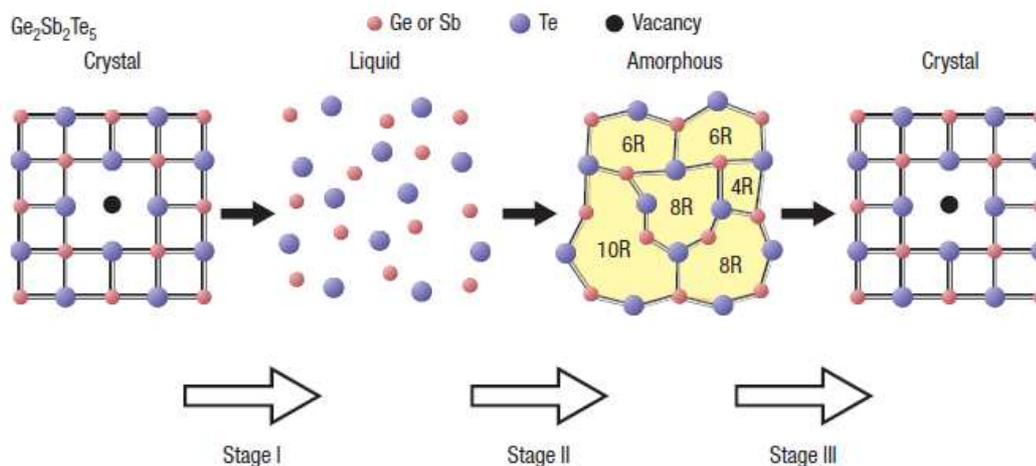


Figure D-4 : Présentation schématique du cycle de transformation structurale possible dans les matériaux à changements de phase cristal-liquide-amorphe et amorphe-cristal de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ^(6, 8).

I-1-c- Contraste des propriétés entre les états amorphe et cristallin

Les caractéristiques de la phase cristalline et de la phase amorphe des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sont très différentes.

La densité entre l'état amorphe et l'état cristallin présente une différence prononcée. En effet, la densité volumique de la phase cristalline hexagonale est de $6,39 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$, celle de la phase CFC est de $6,27 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ et celle de la phase amorphe est de $5,87 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette différence de densité volumique se traduit par une diminution de 5-10 % de l'épaisseur des films entre l'état amorphe et cristallin ⁽⁹⁾.

Il existe également un fort contraste des propriétés optiques. En effet, la réflectivité optique de la phase cristalline est plus élevée que celle de la phase amorphe d'environ 30 % ^(10, 11). La constante diélectrique optique présente une différence de 108 % entre l'état cristallin et l'état amorphe ⁽¹²⁾.

Ovshinsky ⁽¹³⁾ a montré que les deux phases possèdent des propriétés électriques très différentes. Dans les matériaux contenant du silicium, germanium, arsenic et du tellure, la phase amorphe présente une grande résistivité alors que la phase cristalline est plus conductrice. Dans le cas des films de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, la résistance diminue de plusieurs ordres de grandeur entre l'état amorphe et l'état cristallin ⁽¹⁴⁾. Le comportement de la résistance de la phase cristalline est de type ohmique ⁽¹⁵⁾. Par contre les caractéristiques électriques de la phase amorphe sont plus complexes ⁽¹¹⁾.

Pour le cristal, la bande de valence est formée d'états liants covalents et la bande de conduction par les états antiliants. Pour l'amorphe, la bande de valence est formée des électrons p du chalcogène et la bande de conduction est formée par des états antiliants. Remarquons que les amorphes ne possèdent pas de « vraie » structure de bandes, il faudrait pour être plus exact, parler de bandes de quasi-valence et de quasi-conduction des matériaux amorphes ⁽¹⁶⁾.

I-1-d- Matériaux à changement de phase

Les matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ présentent une caractéristique remarquable attribuée au changement de phase, en plus des propriétés énoncées précédemment. En effet, le passage de l'état cristallin à l'état amorphe se fait très rapidement de manière réversible, sous l'application d'un pulse laser ou électrique. Ce procédé de changement de phase basé sur les différences de propriétés entre les deux états est utilisé dans le domaine des mémoires. Deux types de fonctionnement peuvent être envisagés: l'un basé sur les propriétés optiques (le plus utilisé, DVD) et l'autre basé sur les propriétés électriques. Le principe de fonctionnement de ce type de système de mémoire non-volatile à changement de phase est décrit schématiquement sur la Figure D-5.

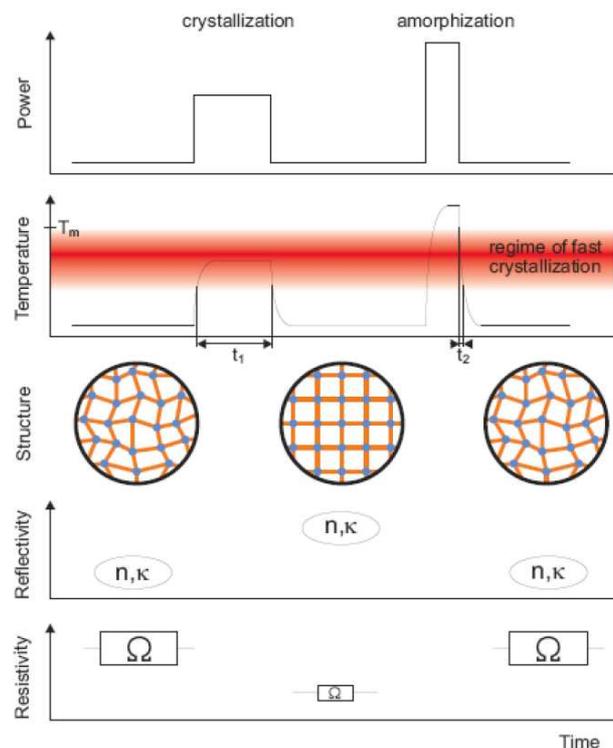


Figure D-5 : Principe de fonctionnement de la commutation optique et électrique des matériaux à changement ⁽¹⁷⁾.

Quand le matériau à l'état amorphe (haute résistance et faible réflectivité) est chauffé au-dessus de la température de transition vitreuse sous l'effet d'un pulse laser long et de faible puissance, le matériau recristallise. Le retour à l'état amorphe se produit par chauffage du matériau au-dessus du point de fusion, sous l'effet d'un pulse plus intense et plus court, suivi d'un refroidissement.

Le problème des matériaux subissant le procédé de changement de phase, est qu'ils peuvent souffrir d'une fatigue due aux changements volumiques et à une séparation de phase ou d'une ségrégation se produisant lors de la transition ^(4, 18).

I-2- Composés « non-stœchiométriques » $Ge_2Sb_{2+x}Te_5$ **($0 < x \leq 1$)**

Les composés « non stœchiométriques » $Ge_2Sb_{2+x}Te_5$ ($0 < x \leq 1$) enrichis en antimoine ont été déjà étudiés sous forme de film mince amorphe puis cristallisé par laser ⁽⁴⁾. Les films après cristallisation présentent deux phases : une phase cristalline $Ge_2Sb_2Te_5$ métastable du type NaCl incluant environ 20 % de lacune sur le site 4(b) et une phase amorphe riche en antimoine située au joint de grain (Figure D-6).

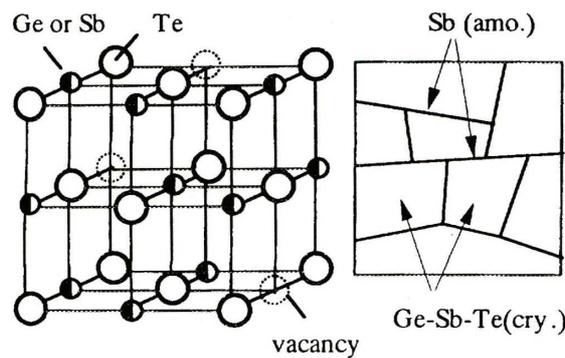


Figure D-6 : Arrangement atomique des cristaux type NaCl dans les films $Ge_2Sb_{2+x}Te_5$ cristallisés par laser (gauche) et modèle d'organisation métallurgique de l'ensemble de la structure (droite) ⁽⁴⁾.

Dans les matériaux $Ge_2Sb_{2+x}Te_5$ enrichis en antimoine, il a été montré récemment la présence d'un phénomène de commutation électrique pouvant se faire au sein des films cristallisés, sans repasser par l'état amorphe. Cette commutation n'étant pas lié au phénomène changement de phase (état cristallin-amorphe), les auteurs proposent la formation de filaments conducteurs d'antimoine. Ils assimilent le composé à un « électrolyte solide » ^(19, 20).

II- Cibles de $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ pour pulvérisation cathodique

Nous avons choisi la pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF) comme méthode de dépôt de films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x = 0 ; 0,5$ ou 1). Cette méthode de dépôt nécessite l'utilisation d'une cible ayant une bonne tenue mécanique et une bonne stabilité thermique. Dans notre cas, la cible doit avoir un diamètre de 25 mm et une épaisseur de 5 mm. A cause de la nature du matériau il n'est pas possible d'obtenir une cible de grande taille par les méthodes classiques (élaboration par « fusion-trempe » et découpe de la cible à l'aide d'une scie circulaire). Nous avons choisi d'élaborer les cibles par frittage flash (ou Spark Plasma Sintering : SPS) à partir de poudres. Dans un premier temps, les poudres ont été élaborées à partir des éléments pesés en quantité stœchiométrique par fusion suivie d'une trempe. Elles ont ensuite été caractérisées afin de déterminer la nature des poudres et leurs propriétés thermiques (température de transition vitreuse, température de cristallisation et température de fusion). Une première série de pastilles a été synthétisée afin de déterminer les conditions de frittage et voir s'il n'y a pas modification de la composition et de la nature de l'échantillon. Pour cela, nous avons effectué des analyses par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et microsonde électronique (EPMA).

II-1- Etape 1 : Elaboration de poudre par la méthode de « fusion-trempe »

II-1-a- Elaboration

Les matériaux chalcogénures $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0 ; 0,5$ et 1) sont préparés par une méthode directe dite « fusion-trempe » à partir des quantités stœchiométriques de germanium en copeau (Aldrich, chip, ≥ 3 mm, 99,999 %), d'antimoine en bille (Aldrich, shot, 1-2 mm, 99,999 %) et de tellure en morceau (Aldrich, ingot, 99,999 %). Les différents éléments sont broyés et mélangés dans un mortier. Le mélange placé ensuite dans un tube de silice scellé sous vide secondaire (10^{-4} à 10^{-5} mbar) est porté à 850 °C à une vitesse de 6 °C.h⁻¹ afin d'éviter toute explosion due aux tensions de vapeur. Une trempe dans un bain glacé est effectuée après 2h à 850 °C. Les composés se présentent à température ambiante sous forme de lingot semi-cristallin gris à l'aspect métallique. Le produit est ensuite broyé et tamisé afin d'obtenir une poudre fine et homogène (diamètre des grains $\phi \leq 50 \mu\text{m}$).

II-1-b- Caractérisations

La stabilité thermique des poudres obtenues a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATD) et enthalpie différentielle (DSC). La diffraction des rayons X sur poudre a permis de déterminer les phases obtenues.

II-1-b-i- Nature des poudres

La nature amorphe ou cristalline des poudres a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudre (DRX). Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre SEIFERT θ - θ équipé d'un filtre utilisant la radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), une tension d'accélération 40 kV, un courant de 25 mA dans le domaine angulaire $5^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$.

Les diffractogrammes des poudres $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ où $x=0$; 0,5 et 1 présentés sur la Figure D-7 montrent la présence de raies de diffraction et d'un fond continu. Nous observons une évolution des raies cristallines avec l'augmentation de la teneur en antimoine : en particulier, il y a inversion de la proportion des raies principales vers 28 - 29° et de raies secondaires vers 39 - 40° .

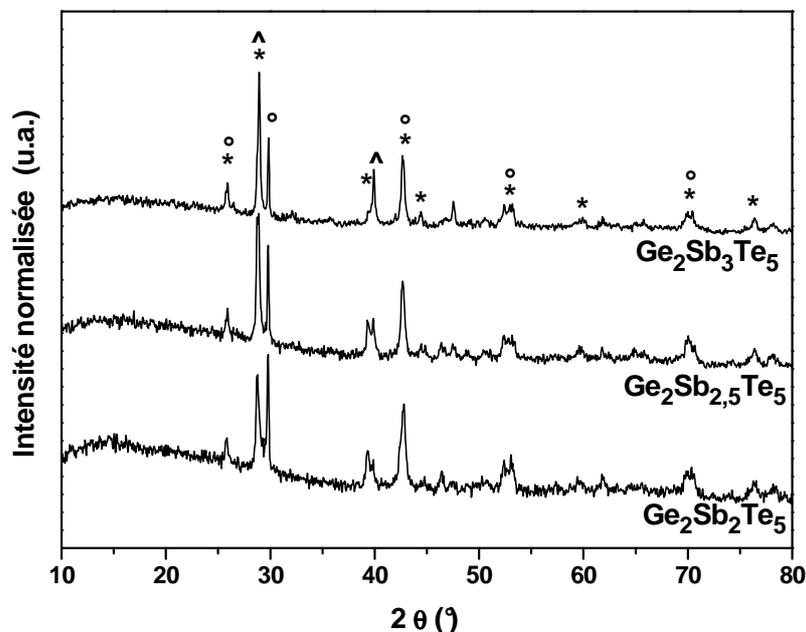


Figure D-7 : Diffractogrammes des poudres de $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ où $x=0$; 0,5 et 1, \bullet : Phase cubique- $Fm-3m$ - $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $*$: Phase hexagonale- $P-3m1$ - $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et \wedge : Antimoine.

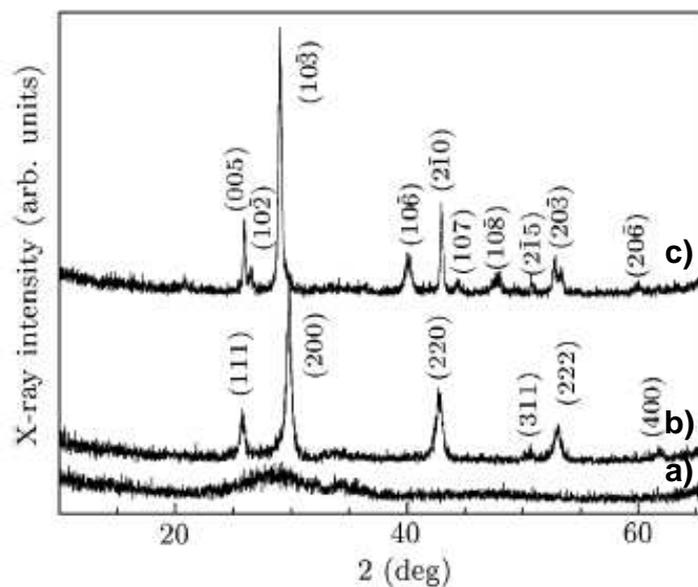


Figure D-8 : Diffractogrammes de film mince $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ a) Amorphe b) Phase Cubique et c) Phase hexagonale ⁽²¹⁾.

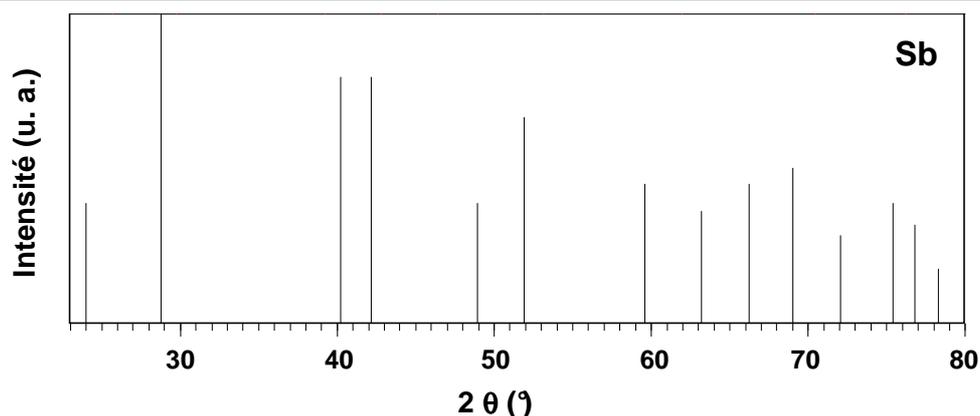


Figure D-9 : Diffractogramme de référence de l'antimoine (PDF-Number : 01-0802).

L'analyse des diffractogrammes de poudres de $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0$; 0,5 et 1) à l'aide du logiciel X'Pert HighScore (version 1.0 Philips Analytical B.V.) et leur comparaison avec les données de la littérature ⁽²¹⁾, Figure D-8, permet de mettre en évidence trois phases : les deux phases cristallines de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$:

- la phase métastable cubique faces centrées (CFC) de groupe d'espace $\text{Fm-3m}^{(2,4),\circ}$,
 - la phase stable hexagonale compact (HC) de groupe d'espace $\text{P-3m1}^{(2),*}$,
- et la phase cristalline de l'antimoine, \wedge .

Même si plusieurs pics sont communs aux spectres des deux phases $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, leurs raies principales sont différentes : $28,7^\circ$ pour la phase HC et $29,8^\circ$ pour la phase CFC. Par

contre la raie principale de l'antimoine se situe à $28,8^\circ$ trop proche de la raie principale du spectre du $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ HC pour pouvoir en être différenciée. Toutefois l'antimoine possède une raie caractéristique unique à $40,1^\circ$. Le bruit de fond que nous observons peut être caractéristique de la présence d'une phase amorphe mais nous ne pouvons pas écarter la contribution de l'air et du substrat. L'analyse des spectres (Figure D-9) indique que les trois poudres contiennent $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sous ses formes HC et CFC, et de l'antimoine cristallisé. De plus, la quantité relative de la phase cristallisée de l'antimoine augmente lorsque la teneur en antimoine augmente dans la poudre comme en témoigne l'augmentation de l'intensité relative des pics à $28,8^\circ$ et $40,1^\circ$.

II-1-b-ii- Analyses Thermiques

Nous avons effectué différents types d'analyses thermiques : analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse enthalpique différentielle (DSC : Differential Scanning Calorimetry) afin déterminer les meilleures conditions à appliquer pour fritter la poudre par frittage flash.

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer de faibles variations de masse en fonction de la température. L'utilisation de différentes vitesses de chauffe permet d'observer les cinétiques de dégradation du matériau étudié.

Les mesures ont été effectuées sous flux d'air de 30 à 400 $^\circ\text{C}$ ($10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) à l'aide d'un analyseur thermique gravimétrique ATG 2950 Haute Résolution (TA Instruments).

Les analyses n'ont montré aucune perte de masse jusqu'à 400 $^\circ\text{C}$ quelle que soit la composition. Les échantillons sont donc stables thermiquement jusqu'à cette température.

L'analyse enthalpique différentielle permet de déterminer les températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f) en mesurant les flux de chaleur en fonction de la température.

Les mesures ont été effectuées pour les trois compositions dans le domaine de température allant de 30 à 400 $^\circ\text{C}$ en chauffant à la vitesse de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous flux d'air (DSC 2920, TA Instruments).

Les courbes présentent une transition vitreuse T_g ($62^\circ\text{C} \leq T_g \leq 91^\circ\text{C}$) et une cristallisation vers 338 $^\circ\text{C}$ pour les trois compositions ($x=0$; 0,5 et 1). L'augmentation de la

teneur en antimoine se traduit par une augmentation de la température de transition vitreuse T_g , tandis que la température de cristallisation reste constante à ~ 338 °C (Tableau D-1).

Echantillon	T_g (°C)	T_c (°C)
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	62	339
$\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,5}\text{Te}_5$	86	338
$\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$	91	337

Tableau D-1 : Températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c obtenues par DSC pour les composés $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ où $x=0 ; 0,5$ et 1

La présence d'une transition vitreuse démontre qu'une partie de l'échantillon est amorphe. Nous avons donc obtenu un mélange verre/cristal, supposé par les analyses de diffraction de rayons X. La température de cristallisation à $T_c \sim 338$ °C correspond au changement de phase cubique/hexagonale de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ⁽¹⁸⁾.

II-2- Etape 2 : Densification des poudres par frittage flash

II-2-a- Frittage flash

La densification des poudres $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ où $x=0 ; 0,5$ et 1 a été effectuée à la « Plateforme Nationale CNRS de Frittage Flash (PNF2) » par frittage flash (Dr Sinter, SPS-2080 Syntex Inc., Japan). Avant d'élaborer les cibles de 26 mm de diamètre, nous avons effectué des tests en élaborant des pastilles de 8 mm de diamètre afin de définir les meilleures conditions de densification.

Le frittage flash est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel car les poudres sont également introduites dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uniaxiale. La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes passe à travers l'enceinte de pressage conductrice. Il est possible également, dans certains cas appropriés, d'appliquer ce courant à travers l'échantillon. Dans la plupart des installations, des séries de trains d'impulsions (d'une durée de 3 ms entrecoupée de temps morts) de courant continu

d'intensité et de tension variable sont appliquées de manière à atteindre la température de frittage désirée. L'enceinte elle même agit en tant que source de chauffage, ce qui permet d'obtenir des vitesses de chauffage élevées (jusqu'à $600\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ et plus) et assure un bon transfert de la chaleur à l'échantillon ⁽²²⁾.

La première série de pastilles a été préparée avec une matrice de carbone vitreux de 8 mm de diamètre alors que les cibles ont été élaborées avec une matrice de 26 mm de diamètre. Du papier de graphite est placé entre la matrice et la poudre pour un démoulage plus facile des pastilles. Les poudres sont frittées sous vide (pression de cellule résiduelle $< 5\text{ Pa}$) pour éviter toute oxydation. Plusieurs programmes ont été testés utilisant différentes pressions et températures. Parmi eux l'augmentation de la pression en deux étapes a permis l'obtention d'une meilleure densification pour une température maximale de $350\text{ }^\circ\text{C}$ et une rampe de $50\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Un thermocouple est placé à la surface de la matrice pour mesurer la température. Le programme choisi comporte l'application d'une force uniaxiale de 2,5 kN lors du chauffage de la poudre entre 0 et $350\text{ }^\circ\text{C}$, puis la pression est portée à 3,8 kN pendant 5 min à $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure D-10-a). Le refroidissement est effectué par simple arrêt de la chauffe. La force uniaxiale est relâchée graduellement durant le refroidissement. Nous obtenons ainsi des pastilles de 5-6 mm d'épaisseur et de 8 mm de diamètre.

Pour la réalisation des cibles, le programme a été adapté puisqu'une matrice de 26 mm est alors utilisée. La force uniaxiale appliquée entre 0 et $350\text{ }^\circ\text{C}$ est de 30,6 kN. Celle appliquée pendant 5 min à $350\text{ }^\circ\text{C}$ est de 45,9 kN (Figure D-10-b). Ce procédé donne des cibles de 6-7 mm d'épaisseur (Tableau D-2) et 26 mm de diamètre. Elles présentent une bonne tenue mécanique ce qui permet de les utiliser comme cibles pour les dépôts par pulvérisation cathodique radio-fréquence (Figure D-11).

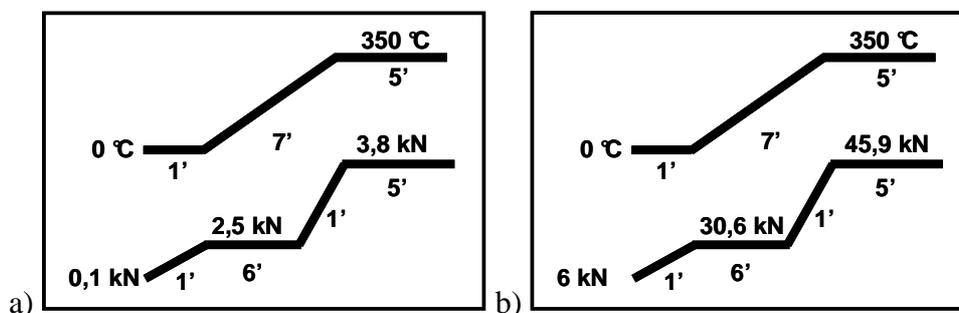


Figure D-10 : Programmes appliqués en frittage flash permettant d'obtenir les pastilles de 8 mm de diamètre a) et les cibles de 26 mm de diamètre b).



Figure D-11 : Photographie de la cible, $d= 26$ mm et $e= 5,9$ mm, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ après nettoyage et polissage.

Nous constatons que les épaisseurs des cibles de 6,9 mm pour l'échantillon où $x=0,5$ et 7,3 mm pour l'échantillon où $x=1$ sont plus grandes pour une même masse de poudre au départ que la cible sans excès d'antimoine, $e=5,9$ mm, Tableau D-2.

Echantillon	Composition	Epaisseur (mm)
$x = 0$	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	5,9
$x = 0,5$	$\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,5}\text{Te}_5$	6,9
$x = 1$	$\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$	7,3

Tableau D-2 : Epaisseurs des cibles $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ où $x=0 ; 0,5$ et 1 .

II-2-b- Caractérisations

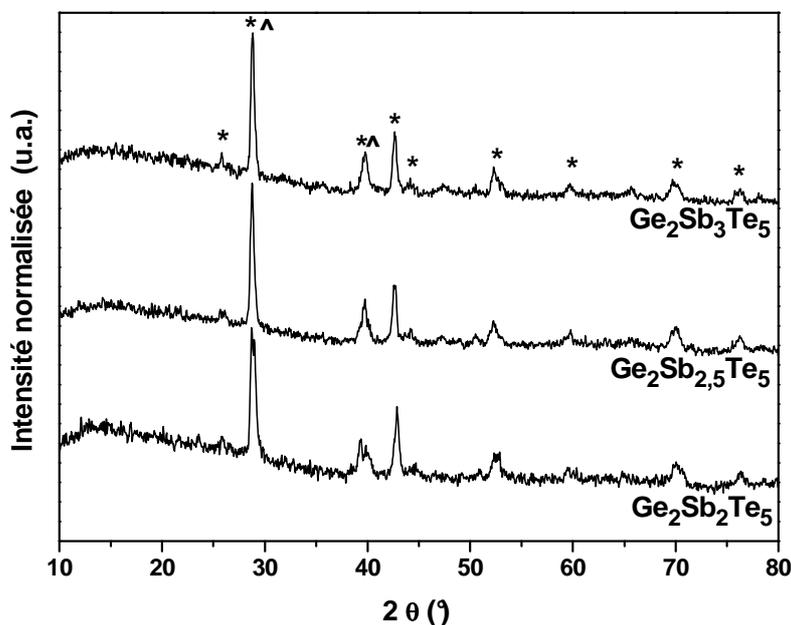
Les caractérisations ont été effectuées sur la série de pastilles de 8 mm de diamètre. Les pastilles sont découpées en tranche afin d'avoir accès au cœur des pastilles (section) et étudier ainsi leur homogénéité. La nature des pastilles est déterminée par diffraction des rayons X sur poudre. La morphologie est observée par microscopie électronique à balayage et enfin la composition est étudiée par microsonde électronique.

II-2-b-i- Nature des cibles

La nature amorphe ou cristalline des poudres est déterminée par diffraction des rayons X (DRX). La poudre est obtenue par broyage d'un morceau de pastille.

Comme dans le cas précédent des poudres avant frittage, les diffractogrammes des pastilles $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0 ; 0,5$ et 1) présentés sur la Figure D-12 montrent la présence de raies cristallines avec un léger bruit de fond. Nous n'observons pas d'évolution significative

des pics cristallins avec l'augmentation de la teneur en antimoine. Les diffractogrammes des trois compositions sont similaires.



*Figure D-12 : Diffractogrammes des pastilles (SPS) de composition $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ où $x=0 ; 0,5$ et 1 , * : Phase hexagonale-P-3m1- $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et ^ : Antimoine.*

L'analyse des diffractogrammes des pastilles $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0 ; 0,5$ et 1) à l'aide du logiciel X'Pert HighScore permet d'identifier uniquement la phase cristalline de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: la phase stable hexagonale compact (HC), *, avec le pic principal à $28,7^\circ$. Nous constatons donc que la phase CFC a disparu lors du frittage flash. Pendant ce procédé, nous appliquons un traitement thermique à 350°C sous pression. Ceci qui favorise la phase HC dont la température de cristallisation se situe vers 330°C . Cela équivaut à un recuit à 350°C . Nous ne pouvons exclure la présence de faible quantité d'antimoine cristallisé.

II-2-b-ii- Etude de la morphologie

Les tranches des pastilles ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les mesures ont été effectuées avec un microscope HITACHI S-4500 en appliquant une tension d'accélération comprise entre 10-20 kV et un grandissement de l'ordre de x2500-20000. Afin d'éviter un phénomène d'effet de charge lors de l'observation, les échantillons sont métallisés par un film mince de platine (d'une épaisseur de 5 \AA).

Les images de la tranche des pastilles $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ où $x=0 ; 0,5$ et 1 (Figure D-13) montrent une évolution avec l'augmentation de la teneur en antimoine. Nous observons deux types de zones : des régions d'apparence cristalline et des régions d'apparence vitreuse. Les zones cristallines sont majoritaires dans les trois cas. Pour les composés ayant un excès d'antimoine ($x= 0,5$ et 1), nous observons la présence d'un aspect poreux qui augmente légèrement lorsque x croît (Figure D-13-d). Cette porosité est située entre les zones vitreuses et les zones cristallines.

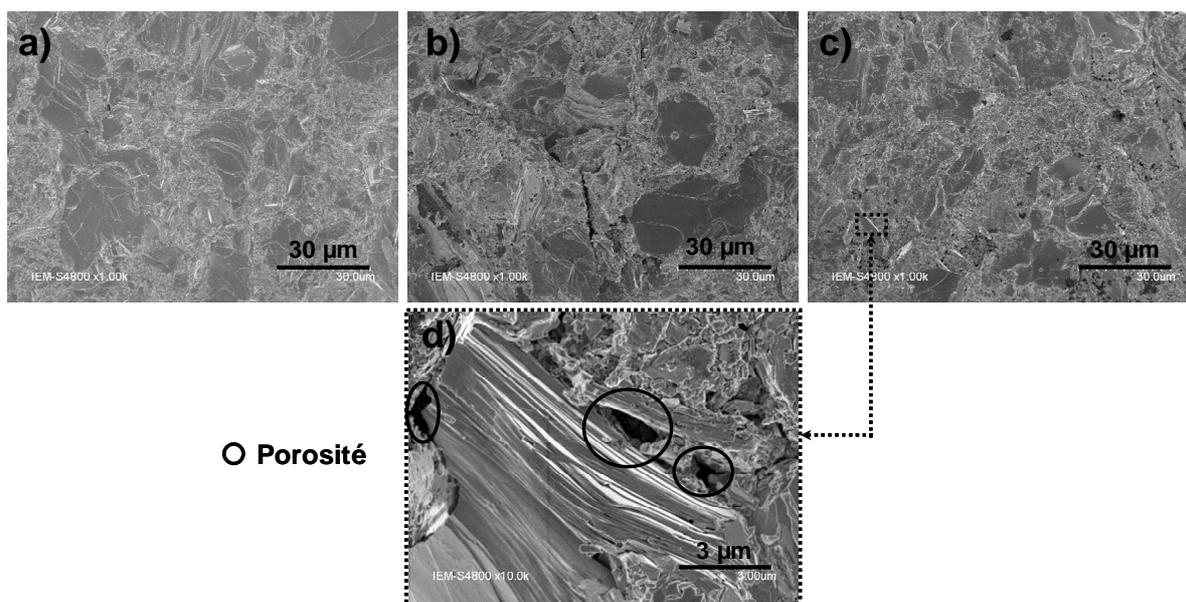


Figure D-13 : Images MEB de la tranche des pastilles SPS pour les compositions a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, b) $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,5}\text{Te}_5$, c) $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ et d) agrandissement de $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$.

Nous ne constatons pas d'évolution significative de la proportion des deux zones avec l'augmentation de la teneur en antimoine. Par contre, l'antimoine en excès entraîne une porosité au sein des pastilles obtenues par frittage. En effet, lorsque x croît, nous constatons que l'aspect poreux situé à la limite de la zone cristalline et de la zone vitreuse augmente.

II-2-b-iii- Etude de la composition

Les analyses de la composition des pastilles ont été effectuées par microsonde électronique (instrument CAMECA SX-100). La tension appliquée est de 20 kV et l'intensité de faisceau de 10 nA. Les raies analysées sont les raies $\text{K}\alpha$ du Ge et les raies $\text{L}\alpha$ de Sb et Te. Par microscopie électronique à balayage nous avons mis en évidence la présence de zones

crystallines et de zones vitreuses. Les mesures par microsonde électronique vont nous permettre de déterminer la composition de chaque phase, et ainsi voir si des différences de composition existent. Cinq mesures ont été effectuées sur chaque zone de l'échantillon. Les mesures dans le cas des composés où $x=0,5$ et 1 sont difficiles à réaliser car la porosité rend l'analyse moins précise : les trous entraînent des changements de trajectoire du faisceau et favorise l'analyse d'un élément sur un autre.

Les résultats obtenus pour chaque zone comparés aux compositions nominales des poudres départ sont présentés dans le Tableau D-3.

	x=0			x=0,5			x=1		
	Ge	Sb	Te	Ge	Sb	Te	Ge	Sb	Te
Nominale (% at.)	22,2	22,2	55,6	21,1	26,3	52,6	20,0	30,0	50,0
Phase vitreuse (% at.)	18,3 ±0,6	25,8 ±0,5	55,9 ±0,6	18,9 ±0,5	29,2 ±1,6	51,9 ±1,8	18,9 ±0,5	31,2 ±1,9	49,8 ±1,9
Phase Cristalline (% at.)	23,0 ±1,8	22,3 ±1,5	54,7 ±1,1	24,9 ±1,1	22,2 ±1,1	52,9 ±0,8	22,4 ±1,9	23,3 ±1,5	54,3 ±1,1

Tableau D-3 : Comparaison des compositions nominales avec les compositions obtenues par microsonde électronique des pastilles obtenues par frittage flash.

Pour les trois différentes compositions $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0$; 0,5 et 1), la composition des zones cristallines est proche de la stœchiométrie $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ qui est la phase cristalline présente et déterminée par DRX. Les zones vitreuses correspondent à une phase riche en antimoine. Ces résultats sont en accord à ceux obtenus par Yamada *et al* ⁽⁴⁾.

III- Films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ par pulvérisation cathodique

Nous avons élaboré les films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0$; 0,5 et 1) par pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF) des cibles obtenues précédemment. Dans un premier temps nous avons défini les conditions de dépôt adéquates pour nos cibles. Ensuite nous avons caractérisé la nature des films par diffraction des rayons X en incidence rasante et fixe et leur morphologie par microscopie électronique à balayage. Nous avons également vérifié la composition des films obtenus par microsonde électronique.

III-1- Elaboration des films par pulvérisation cathodique RF

Les films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0$; 0,5 et 1) ont été élaborés par pulvérisation cathodique RF dans un bâti (RT Alcatel DION 300). L'enceinte du bâti de pulvérisation utilisée est constituée d'une cathode circulaire plane, munie des cibles de $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0$; 0,5 et 1) de 25 mm de diamètre et 5,9-7,3 mm d'épaisseur. Les dépôts ont été effectués sur un porte substrat horizontal (anode), placé à 5 cm de la cible. Le plasma est obtenu à l'aide d'un générateur RF 13,56 MHz. Une circulation d'eau garantit le refroidissement de l'enceinte, de la cathode et de l'anode. Un vide secondaire initial de 10^{-6} mbar est atteint à l'aide d'une pompe à palettes et d'une pompe turbomoléculaire d'un débit de $100 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. La pression au cours des dépôts est mesurée par jauge capacitive Baraton.

Le substrat utilisé est un wafer de Si/SiO₂ dopé n⁺ qui permet une bonne conduction (nécessaire aux expériences C-AFM, paragraphe D-IV). Le wafer est nettoyé de façon à éliminer les impuretés qui pourraient modifier l'adhérence du film.

Avant chaque dépôt, les cibles sont polies avec du papier abrasif recouvert de SiC (P800) puis nettoyées pour éliminer toute impureté et altérations de la cible.

Un décapage de 60 min permettant de décontaminer la surface de la cible a été réalisé avant chaque dépôt. Les décapages ont été effectués dans les mêmes conditions que celles du dépôt.

Les conditions de dépôt (Tableau D-4) ont été définies pour les trois cibles $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0$; 0,5 et 1). Afin d'étalonner la vitesse de dépôt, nous avons effectué une série de 3 à 4 dépôts de 10 à 60 min par composition (Figure D-14).

Temps de dépôt	Puissance	Pression	Hauteur substrat	Temps décapage
10 à 60 min	30 W	10^{-2} mbar	5 cm	60 min

Tableau D-4 : Conditions de dépôt.

La Figure D-14 montre que l'épaisseur des films augmente linéairement avec le temps de dépôt. Nous observons une légère diminution de la pente avec la diminution de la teneur en antimoine. Cela est lié au fait que les cibles contenant un excès sont plus épaisses, ce qui influence la vitesse de dépôt. En effet, plus la cible est épaisse, plus elle sera résistive et plus la vitesse de dépôt sera faible.

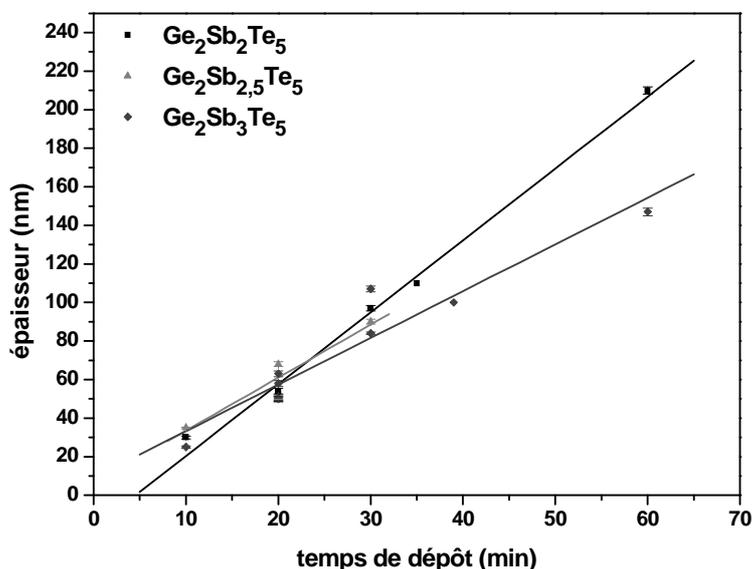


Figure D-14 : Epaisseurs des films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0$; $0,5$ et 1) en fonction du temps de dépôt, mesurée par microscopie à force atomique.

Ces films minces sont élaborés dans le but de procéder à des commutations électriques par microscopie à force atomique conductrice. Il est nécessaire d'avoir des épaisseurs de films comprises entre 50-60 nm. Pour cela, nous avons choisi un temps de dépôt de 20 min dans les conditions prédéfinies (Tableau D-4).

III-2- Caractérisations des films minces

Dans cette partie, nous présentons la caractérisation de films de différentes épaisseurs obtenus par pulvérisation cathodique RF, l'objectif étant de déterminer si oui ou non, ces films sont amorphes. De plus, nous avons vérifié leur composition afin de s'assurer que la stoechiométrie de la cible est maintenue au cours de la pulvérisation. Enfin, nous avons caractérisé la morphologie des films afin de s'assurer qu'ils sont homogènes.

III-2-a- Nature des films minces

La nature amorphe des films minces est étudiée par diffraction des rayons X en incidence rasante et fixe. Les mesures ont été effectuées sur les films $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ d'épaisseurs 110 et 210 nm et sur les films $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ d'épaisseurs 63, 100 et 147 nm.

Les diffractogrammes des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ayant $e=110$ et 210 nm, Figure D-15-a, présentent un bruit de fond non linéaire (Figure D-15). La mesure pour le film de 110 nm ne présente pas de pic cristallin, il est caractéristique d'un matériau amorphe. Le diffractogramme du film de 210 nm présente quant à lui des pics, dont le principal se situe vers $2\theta = 26^\circ$. Les diffractogrammes des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ ayant $e=63, 100$ et 147 nm, Figure D-15-b, présentent aussi un bruit de fond non linéaire. Pour les films de 63 et 100 nm, aucun pic n'est observable. Pour le film d'épaisseur 147 nm, nous pouvons distinguer un faible pic vers $2\theta = 26^\circ$.

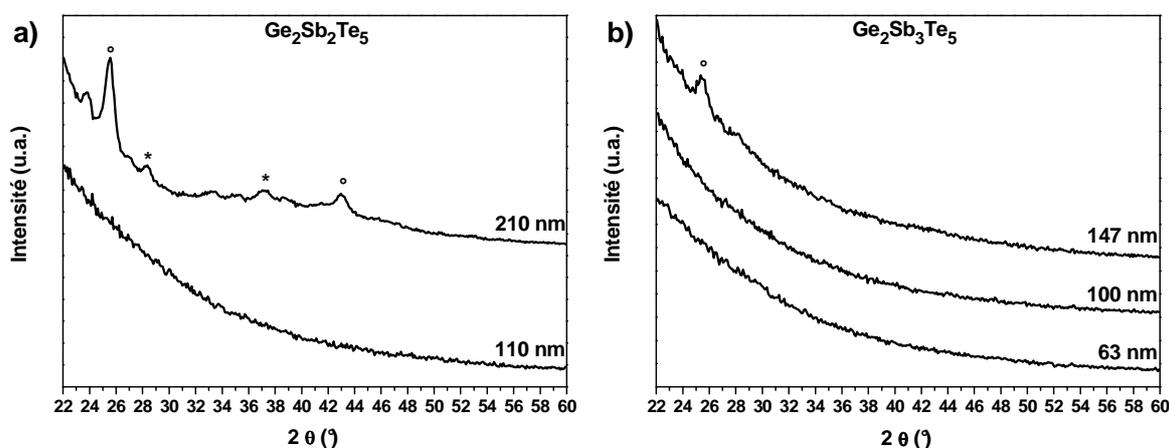


Figure D-15 : Diffractogrammes DRX à incidence rasante sur films : $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ à différentes épaisseurs.

• : Phase cubique- $Fm-3m$ - $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et * : Phase hexagonale- $P-3m1$ - $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Les diffractogrammes des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ d'épaisseur ≤ 100 nm ne présentent donc pas de pic pouvant traduire la présence d'une espèce cristalline. Nous en concluons que les films obtenus par pulvérisation cathodique RF, pour $e \leq 100$ nm, sont amorphes.

Par contre les diffractogrammes des films d'épaisseur supérieure à 100 nm présentent des raies de diffraction. Une analyse avec le logiciel X'Pert HighScore permet d'identifier les phases $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ CFC et HC. Les films de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ont le pic principal de la phase CFC et des raies caractéristiques secondaires de la phase HC. Les films de $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ ont uniquement le pic principal de la phase CFC. Nous en concluons que pour des épaisseurs supérieures à 150 nm, les films ne sont plus amorphes mais polycristallins.

III-2-b- Etude de la composition

Les analyses de la composition des films minces ont été effectuées par microsonde électronique (instrument CAMECA SX-100). La tension appliquée est de 20 kV, l'intensité de faisceau de 10 nA et les raies analysées sont les raies $\text{K}\alpha$ du Ge et les raies $\text{L}\alpha$ de Sb et Te. Le balayage est effectué sur une zone carrée de 22 μm . Les mesures ont été réalisées sur les films $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ avec $x=0$; 0,5 et 1 dont les épaisseurs sont comprises entre 20 et 120 nm. Puisque les films étudiés ont une épaisseur comprise entre 20 et 120 nm et que la « poire » d'analyse fait 1 μm^3 , le substrat Si/SiO₂ est lui aussi pris en compte lors de l'analyse. Un calcul décrit en Annexe B-2 est effectué pour enlever la contribution du substrat qui est très forte (de l'ordre de 80 %). Nous avons effectué cinq points de mesure sur chaque échantillon pour vérifier l'homogénéité des films. Globalement, nous retrouvons la même composition, les 5 points étant utilisés pour déterminer une valeur moyenne.

Par ailleurs pour une cible donnée, la composition des films obtenus ne varient pas avec l'épaisseur. Les compositions des films d'environ 60 nm d'épaisseur obtenus avec les cibles $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0$; 0,5 et 1) sont comparées aux compositions théoriques calculées (Tableau D-5).

	x=0			x=0,5			x=1		
	Ge	Sb	Te	Ge	Sb	Te	Ge	Sb	Te
Théorique (% at.)	22,2	22,2	55,6	21,1	26,3	52,6	20,0	30,0	50,0
Films (% at.)	20,7 $\pm 0,4$	23,8 $\pm 0,5$	55,4 $\pm 1,1$	20,2 $\pm 0,4$	27,5 $\pm 0,5$	52,3 $\pm 1,1$	19,4 $\pm 0,4$	31,2 $\pm 0,6$	49,4 $\pm 1,1$

Tableau D-5 : Comparaison des compositions théoriques avec celles obtenues par microsonde électronique des films minces élaborés par pulvérisation cathodique, $e \sim 60$ nm.

Les compositions sont proches de la composition visée avec toutefois un léger excès en antimoine de 1 % at. Sb. La pulvérisation cathodique permet donc de déposer des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($0 \leq x \leq 1$) en gardant la stœchiométrie de départ quelle que soit l'épaisseur du film.

III-2-c- Etude de la morphologie

La rugosité de la surface des films a été mesurée par microscopie à force atomique (Dimension 3100, Veeco) équipé d'un microscope III-A quadrex en mode tapping. Nous avons utilisé une pointe FM nanosensors avec une constante de raideur $k \sim 2 \text{ N.m}^{-1}$ et une fréquence de $f_0 \sim 60$ Hz. Les images ont été traitées à l'aide du logiciel Gwyddion 2.9. Avec le même logiciel nous avons calculé la rugosité de la surface des films qui sera noté rms.

Nous observons une très légère augmentation de la rugosité des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (Figure D-16-a), $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,5}\text{Te}_5$ (Figure D-16-b) et $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ (Figure D-16-c) avec l'augmentation de l'épaisseur. En effet, nous observons des surfaces moins homogènes sur les films les plus épais avec une rugosité plus grande, rms $\sim 1,2$ nm.

Globalement les trois compositions ont le même comportement avec l'augmentation de la rugosité avec l'épaisseur des films. Ce comportement est classique pour les films déposés par pulvérisation cathodique RF.

Les films $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ présentent un comportement légèrement différent. La surface de ces films est moins homogènes et présente de point. De manière générale nous pouvons conclure que les films obtenus par pulvérisation cathodique RF sont relativement homogènes.

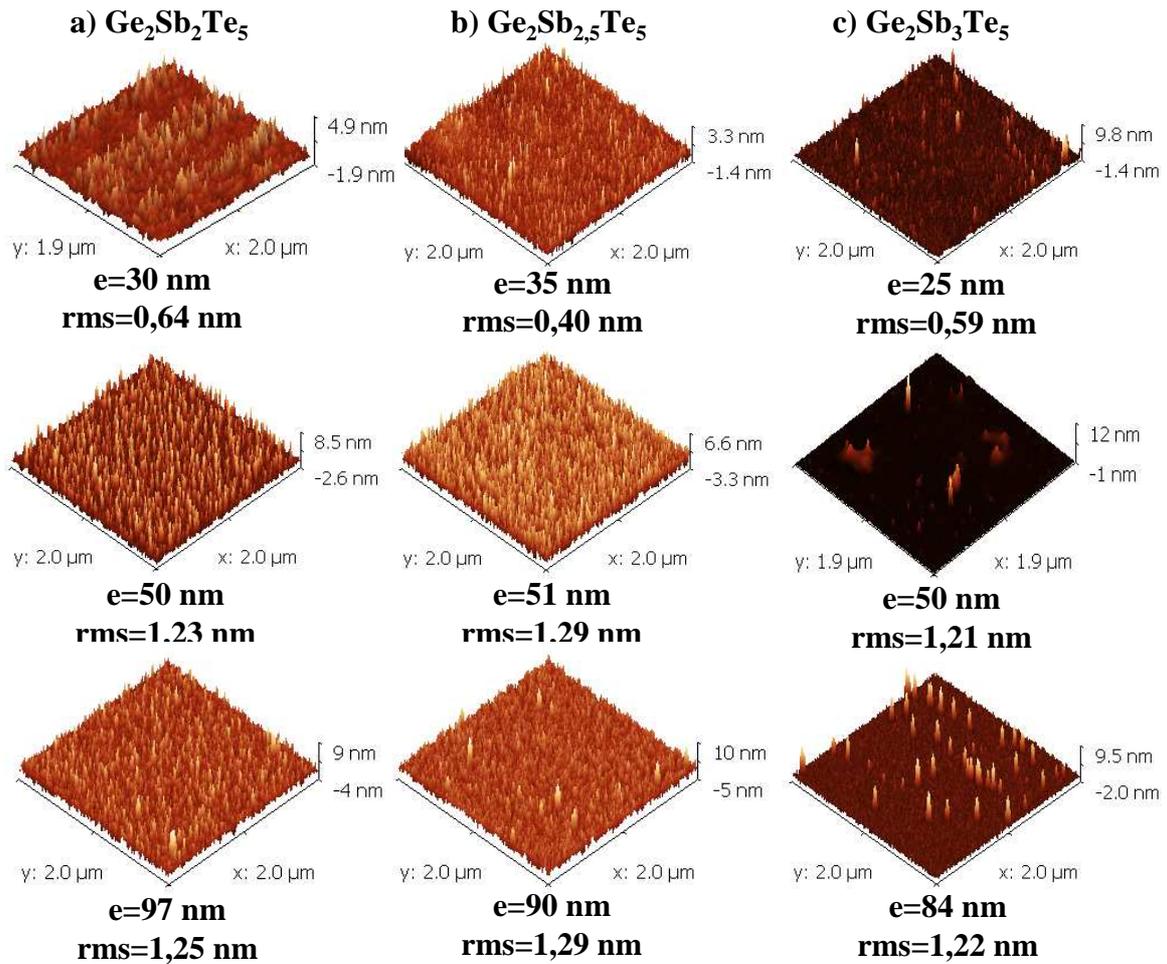


Figure D-16: Images AFM en 2 Dimension des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0$; 0,5 et 1) à différentes épaisseurs.

Pour la suite de l'étude, commutation électrique par microscopie à force atomique conductrice, nous avons choisi des films ayant une épaisseur d'environ 50-60 nm.

IV- Commutation électrique par microscopie à force atomique conductrice

Dans cette partie nous allons étudier par C-AFM le phénomène de commutation électrique au sein des films minces amorphes $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($0 \leq x \leq 1$) élaborés précédemment par pulvérisation cathodique RF.

IV-1- Paramètres expérimentaux

Deux types de mesure de microscopie en champ proche ont été réalisés au cours de cette étude. Des mesures par microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) et des mesures par microscopie à force électrostatique (EFM).

IV-1-a- Microscopie à force atomique conductrice

Comme nous l'avons vu lors de l'étude des films minces Ag-Ge-Se (Chapitre C-IV), l'appareillage de microscopie à force atomique conductrice utilisé dans notre cas est un microscope à force atomique, Nanoscope Dimension 3100 (Veeco), équipé d'une extension TUNA (Tunneling Atomic Force Microscopy) qui permet de mesurer un courant local lorsque l'échantillon est polarisé. Nous obtenons ainsi simultanément une image en contraste de courant et une image topologique du domaine balayé.

Les expériences sont effectuées dans les conditions ambiantes avec une pointe commerciale diamantée, supportée par un levier de constante de raideur de 0,17 N/m, de résistivité comprise entre 0,01 et 0,02 $\Omega\cdot\text{cm}$. La vitesse de balayage est de 5 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (20). La résistance de contact due à la pointe est de l'ordre de 10 k Ω .

IV-1-b- Microscopie à force électrostatique

Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre B-II), la microscopie à force électrostatique (EFM) apporte des informations sur la nature de l'interaction entre deux électrodes (pointe-échantillon) lorsque le système est polarisé. Plus particulièrement, le mode

EFM permet de mesurer quantitativement le gradient de force électrostatique entre la pointe et l'échantillon à partir de la variation de fréquence de résonance de l'oscillateur (levier+pointe). En effet, le décalage de la fréquence de résonance mesuré ($\Delta f = f^* - f_0$) est directement proportionnel au gradient de la force d'interaction (cf Annexe B-3). Ainsi, nous avons accès aux interactions entre la pointe et l'échantillon modifiées par l'application d'une tension, et donc aux variations locales de propriétés électriques du matériau.

Dans cette configuration expérimentale la topologie est enregistrée dans un premier passage en mode tapping, suivi par un deuxième passage décalé en hauteur (mode lift, 20nm pour nos expériences) où la pointe est polarisée et le levier est maintenu à la fréquence de résonance par une boucle de régulation (asservissement sur la phase de l'oscillateur maintenue à zéro par décalage de fréquence) qui permet d'acquérir une image du gradient d'interaction.

Les mesures sont effectuées dans les conditions ambiantes avec une pointe commerciale PtIr5, supportée par un levier de constante de raideur comprise entre 0,5 et 9,5 N.m⁻¹, de résistivité comprise entre 0,01 et 0,02 Ω .cm, et une fréquence de vibration comprise entre 45 et 115 kHz.

IV-2- Choix de la composition des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ où $0 \leq x \leq 1$ pour la commutation électrique

Une première série de mesures est effectuée par C-AFM sur les films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ où $x = 0 ; 0,5$ et 1. Dans un premiers temps, un balayage de la pointe est effectué sur une surface de 500x500 nm² avec application d'une tension de -5 V à l'échantillon.

Dans un deuxième temps, nous observons l'image obtenue lors d'un balayage de la pointe sur une surface plus grande centrée sur la zone initiale. Plusieurs images sont obtenues selon la tension appliquée à l'échantillon, tension qui varie entre -1 V et 6 V (Tableau D-6).

Nous avons aussi effectué quelques essais de balayage de la pointe sur des zones vierges avec application de tensions plus faibles de -3 et -1 V à l'échantillon. Mais cela n'a pas donné de résultat probant.

De plus, nous avons choisi une tension négative car selon des études sur des systèmes similaires l'application d'une tension négative permet une élaboration de marques plus conductrice par C-AFM ^(19, 20, 23, 24).

Notons que les tensions mises en jeu étant de l'ordre de quelques volts, le champ électrique au sein du film de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, est très élevé.

Ge ₂ Sb _{2+x} Te ₅		x=0	x=0,5	x=1
V _{appliquée} (V)	+1	-	-	-
	-1	-	-	-
	+2	-	-	-
	-2	-	-	-
	+3	C	C	C
	-3	-	-	-
	+4	C	C	C
	+5	C	C	C
	+6		C	I
	+4			C

*Tableau D-6 : Tableau répertoriant les contrastes entre la zone balayée au préalable (V = -5 V) et la zone vierge par l'application de différentes tensions pour les films Ge₂Sb_{2+x}Te₅ (x = 0 ; 0,5 et 1)
- : pas de contraste en courant, C : contraste de courant entre la marque et le film et I : inversion du contraste entre la marque et le film*

Les tensions de même polarité que la tension du premier balayage (-5V) ne conduisent à aucun contraste de courant.

Les images obtenues lors de l'application de tension égale à +1, -1 et +2 V ne présentent aucun contraste de courant comme nous pouvons le constater sur la Figure D-17-a pour V= +1V. Nous constatons qu'aucun courant ne passe dans les films pour les trois compositions, x=0 ; 0,5 et 1. Nous pouvons en conclure que les tensions de polarité inversées inférieures à +3 V ne donnent aucun contraste de courant.

Lorsque la tension appliquée est de +3V, nous observons un contraste entre le courant qui traverse la zone initialement balayée (-5V) et celui qui traverse la zone vierge (Figure D-17b). Nous en déduisons qu'une tension minimale de +3 V est nécessaire pour effectuer la lecture de la zone balayée initialement avec une tension de -5 V.

Dans le cas du film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ ($x=1$), lorsque la tension appliquée est élevée (+6 V), le courant lu est inversé. Nous pouvons supposer qu'il y a eu modification de la nature des porteurs de charge. Le contraste de courant entre la zone balayée initialement et la zone vierge varie selon la tension appliquée à l'échantillon (Tableau D-6). Nous pouvons ainsi penser à un phénomène de commutation.

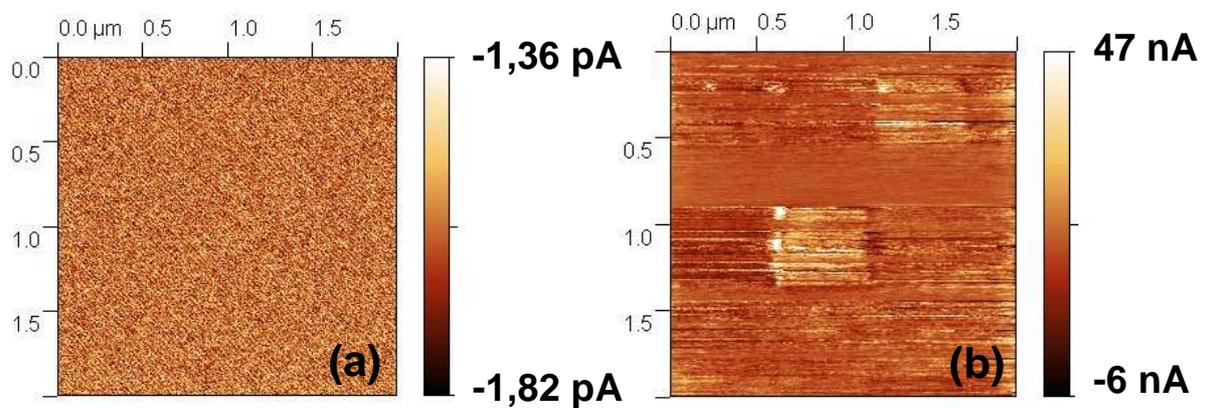


Figure D-17 : Image en courant du film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ ($x=1$) après un balayage d'une tension de -5 V : a) $V= 1$ V, aucun contraste de courant et b) $V= 3$ V, contraste d'intensité de courant entre la marque et le film

Cette première série de résultats nous permet de mettre en évidence les points suivants :

- L'application d'une tension de -5V entraîne une modification de la zone balayée. Nous assimilons cela à l'action d'écriture.
- Il est nécessaire d'appliquer une tension de 3 V pour pouvoir faire passer un courant suffisant pour lire cette marque. C'est l'action de lecture.

Dans le cas des films les plus chargés en antimoine ($\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$) il est possible de modifier la marque s'il est appliqué une tension de +6 V. Nous pouvons envisager la présence d'une commutation électrique dans ce cas. Pour cela nous avons choisi les films $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ pour effectuer des études supplémentaires et ainsi essayer d'effectuer des commutations électriques au sein des marques.

IV-3- Etude du film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$

Dans cette partie nous allons étudier uniquement les films avec un excès maximal d'antimoine $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ ($x=1$).

IV-3-a- Protocole de mesure

Nous avons montré que le balayage d'une zone par la pointe où l'échantillon est polarisé par une tension de -5 V se traduit par la modification de cette zone, modification qui peut être visualisée à son tour par une « marque » (courant différent) là où la pointe est passée. Pour l'échantillon le plus riche en antimoine il a été possible de modifier la marque par un nouveau balayage de la pointe polarisée en sens inverse. Cela peut s'apparenter à un phénomène de commutation. Pour tenter d'étudier ce phénomène nous avons mis au point le protocole expérimental suivant, résumé sur la Figure D-18 et l'avons appliqué exclusivement à l'échantillon $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ ($x=1$).

Sur un film, nous avons marqué différentes régions : une avec une tension de -1 V (n°9) et une avec une tension de -3 V (n°8) pour vérifier la tension à partir de laquelle la modification se produit. Les autres marques sont effectuées avec une tension de -5 V (n°1 à 7). Lorsque les marques sont faites, des tensions positives sont appliquées sur une zone plus grande. Nous avons appliqué des tensions croissantes positives en allant de la marque n°1 à la marque n°6.

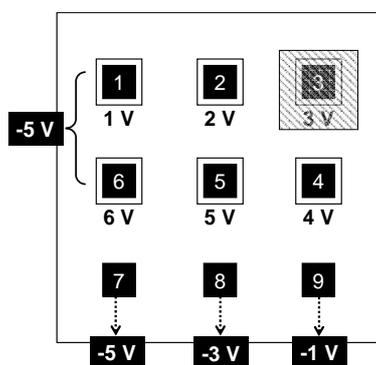


Figure D-18 : Schéma du protocole suivi pour l'élaboration des marques à différentes tensions.

Les premières analyses nous ont permis de voir que le balayage de la marque n°3 avec l'application d'une tension de -5 V n'a pas conduit à une marque.

Des lectures de l'ensemble des marques effectuées en mode C-AFM sont faites par microscopie à force électrostatique avec un balayage de la pointe sur $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et l'application de tensions comprises entre -4 et 4 V.

IV-3-b- Elaboration d'une marque en topologie

Dans un premier lieu nous avons examiné l'effet du balayage de la pointe sur des images enregistrées en mode topologie. Ces images sont présentées sur la Figure D-19 ainsi que les profils en épaisseur correspondants.

La mesure du profil en épaisseur des marques faites avec un balayage d'une tension de -5 V présente une profondeur de 5 à 8 nm (Figure D-19 : marque n°1, 2, 4, 5, 6, 7).

Il apparaît qu'avec un balayage à $V = -1$ V il n'y a aucun effet, à $V = -3$ V nous observons un faible effet et à $V = -5$ V nous observons une marque en profondeur nette. Ces marques correspondent à un retrait sauf pour la marque n°3 (3 V). Ce dernier point ne sera plus considéré par la suite. Il est difficile d'identifier le problème qui est intervenu mais cela semble un point erratique.

Tout d'abord nous avons considéré l'effet du frottement de la pointe. Les mesures des profils en épaisseur des différentes marques montrent la présence d'un effet de bord (*, Figure D-19). Le mode C-AFM se fait en mode contact c'est-à-dire que la pointe va frotter la surface de l'échantillon. L'échantillon est mou et donc sensible aux frottements et de la matière peut être entraînée par la pointe. Cet effet de bord peut en partie justifier le retrait observé sur les profils en épaisseur.

L'épaisseur initiale du film étant de 58 nm et la contraction comprise entre 5 à 8 nm, il y a une diminution du volume comprise entre 8 et 14 % volumique. Il a été montré que le passage de la phase amorphe à la phase cristalline entraîne une augmentation de la densité volumique de 5-10 % pour les systèmes Ge-Sb-Te⁽⁹⁾. Donc le retrait pourrait éventuellement

être expliqué par la cristallisation mais des « signatures » plus convaincantes sont nécessaires. Pour cela nous allons nous référer aux mesures en intensité de courant.

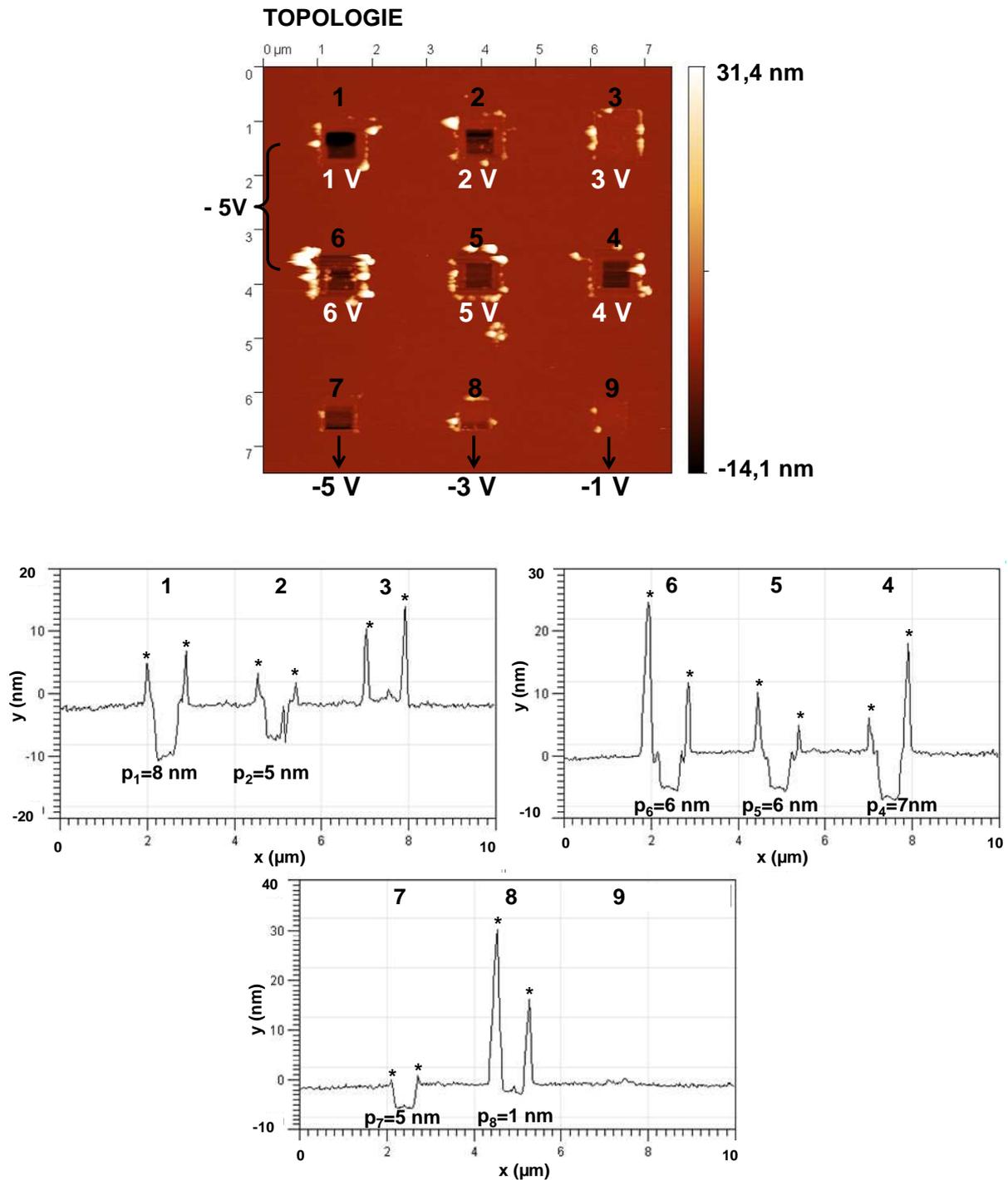


Figure D-19 : Image topologique ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) des marques 1 à 6 effectuées sur le film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ ($x=1$) et profils d'épaisseurs sur 10 μm des marques n°1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9.

IV-3-c- Contraste de courant

Nous avons vu, lors de l'étude préliminaire des trois échantillons, qu'il était possible de « lire » les modifications provoquées par le balayage d'une pointe polarisée sur une zone du film. Il suffisait de balayer à nouveau la même zone mais avec l'échantillon polarisé en sens inverse et avec une tension ≥ 3 V.

Pour étudier les modifications provoquées par les différents balayages sur l'échantillon $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$, nous avons donc procédé de la façon suivante : nous avons balayé une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ englobant les marques réalisées précédemment, et ce avec l'échantillon polarisé à +4 V. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure D-20.

La marque n°3 ne présente pas de contraste en courant, cela confirme les résultats obtenus en topologie. Nous ne tenons plus compte de cette marque qui est erratique.

Les marques n°7, 8 et 9 sont formées par un seul passage de la pointe polarisée à -5 V, -3 V et -1 V respectivement (Figure D-20-b). Nous observons que la tension de -1 V n'est pas suffisante pour entraîner une modification de la zone balayée. La tension de -3 V donne une marque très faible. Le courant sur la zone balayée est plus élevé que sur la zone vierge. Le balayage avec la tension de -5 V se traduit par la formation d'une marque nette. C'est cette valeur qui doit être retenue car elle correspond à un contraste de courant de 10 nA environ. Notons que ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus en topologie.

Les marques n°1, 2, 4, 5 et 7 donnent des résultats très semblables. Nous observons un contraste de courant entre la zone balayée et la zone vierge. La différence est d'environ 10 nA ; cela correspond au retrait de 5-8 nm observé en topologie. C'est aussi cohérent avec une recristallisation car la conductivité de la phase $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallisée est supérieure à la conductivité de la phase amorphe.

La marque n°6 ne présente pas de contraste de courant : le courant de la zone balayée est le même que le courant de la zone vierge. Pourtant, le retrait observé en topologie est toujours présent. Une tension de +6 V appliquée à la zone après le premier balayage à -5 V a effacé le contraste électrique sans modification de la topologie.

Les profils en intensité des marques plus conductrices donnent une intensité de 10 nA. Selon la loi d'Ohm, $U = R.I$, cette intensité correspond à une résistance d'environ $4 \times 10^8 \Omega$ et à une conductivité de $4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Par contre la zone non balayée (film vierge) est tellement résistive qu'il n'est pas possible de mesurer de courant. Cela rentre dans les limites de l'appareillage ($I_0 = 1,66 \text{ pA}$).

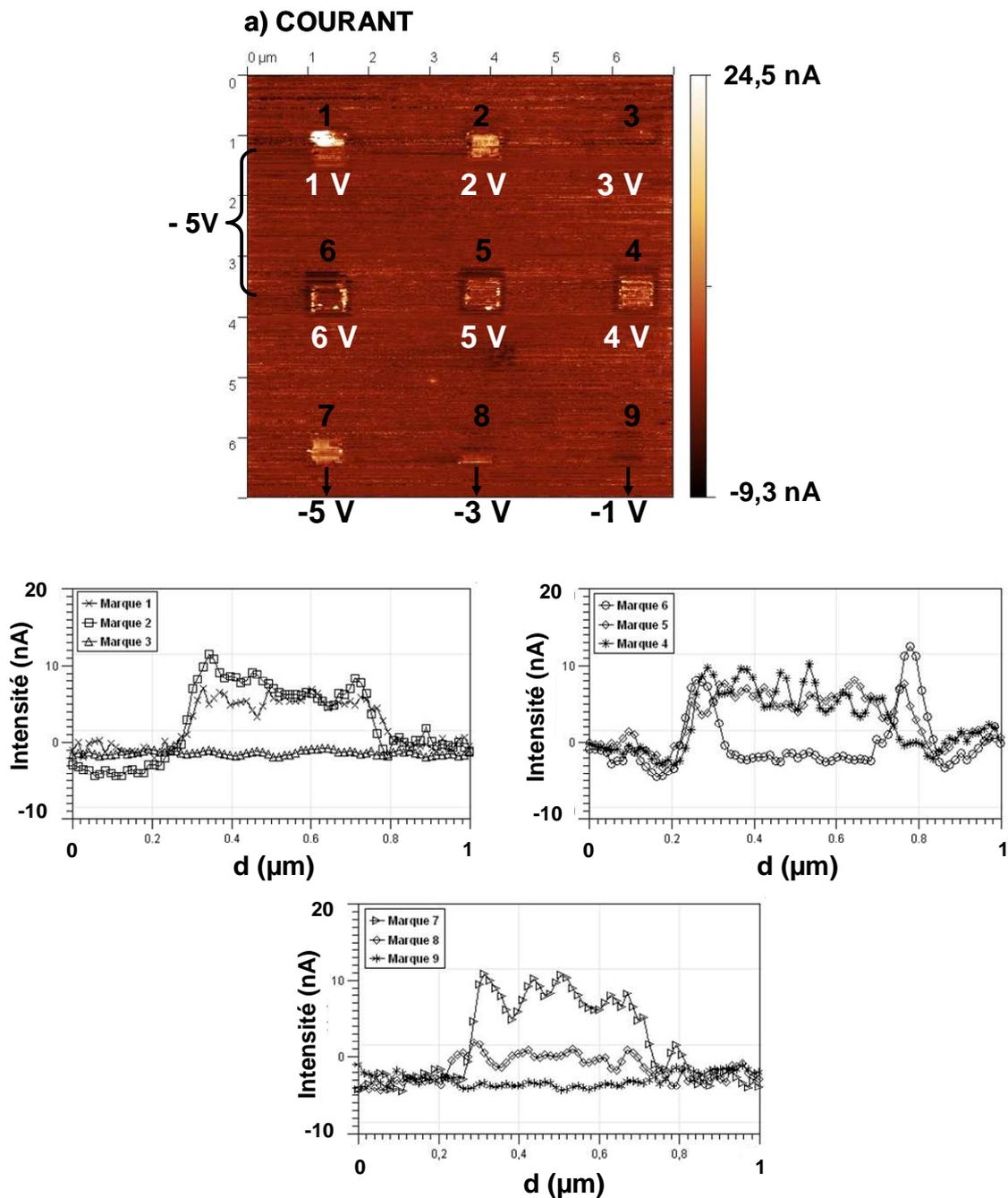


Figure D-20 : a) Image en courant $V = +4V$ et b) Profil d'intensité de courant des marques n°1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 sur le film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ ($x=0$).

En résumé, une tension initiale de -5 V permet de modifier le film de façon significative avec un retrait en épaisseur et une différence de courant d'environ 10 nA. Une tension à polarité inversée $\geq +3$ V et < 6 V permet de visualiser cette modification sans la changer. Et une tension à polarité inversée de +6 V permet d'effacer le contraste de courant sans pour autant effacer le retrait observé en topologie.

IV-3-d- Commutation électrique

Sur les premières observations nous avons pu déterminer une tension d'écriture $V_E = -5$ V, une tension de modification $V_M = 6$ V et une tension de lecture $V_L = 4$ V. A partir de ces données nous avons effectué des cycles de commutation électrique.

La Figure D-21 présente un cycle de commutation électrique au sein du film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ ($x=1$), les images sont obtenues par un balayage avec une pointe polarisée à +4 V. L'étape d'écriture avec $V = -5$ V, Figure D-21-A, produit une marque (zone balayée) plus conductrice que la zone vierge. L'étape de modification avec $V = 6$ V, Figure D-21-B, permet d'effacer la marque en courant, il n'y a plus de contraste de courant. Et nous observons toujours le retrait en topologie. Une nouvelle écriture, Figure D-21-C, produit de nouveau une marque plus conductrice cette fois ci avec un balayage plus grand sur $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Un autre balayage au sein de la marque plus conductrice avec une tension de 6 V, Figure D-21-D, efface une partie de la marque plus conductrice.

Nous sommes donc parvenus à effectuer un cycle basé sur une commutation électrique : Ecrire = état conducteur / Effacer = état résistif / Ecrire = état conducteur/ Effacer = état résistif. Tout cela en conservant le retrait topologique obtenu lors de l'écriture.

Ce cycle confirme la présence d'une commutation électrique réversible avec l'application d'une tension de -5 V pour passer à l'état ON (conducteur) et une tension de 6 V pour passer à l'état OFF (résistif). Dans ce cas la lecture se fait avec une lecture de +4 V. Puisque nous observons toujours la marque en topologie nous supposons que l'état structural du composé reste le même (cristallin) de l'état ON à l'état OFF. Il n'y a pas amorphisation de la zone balayé avec une pointe.

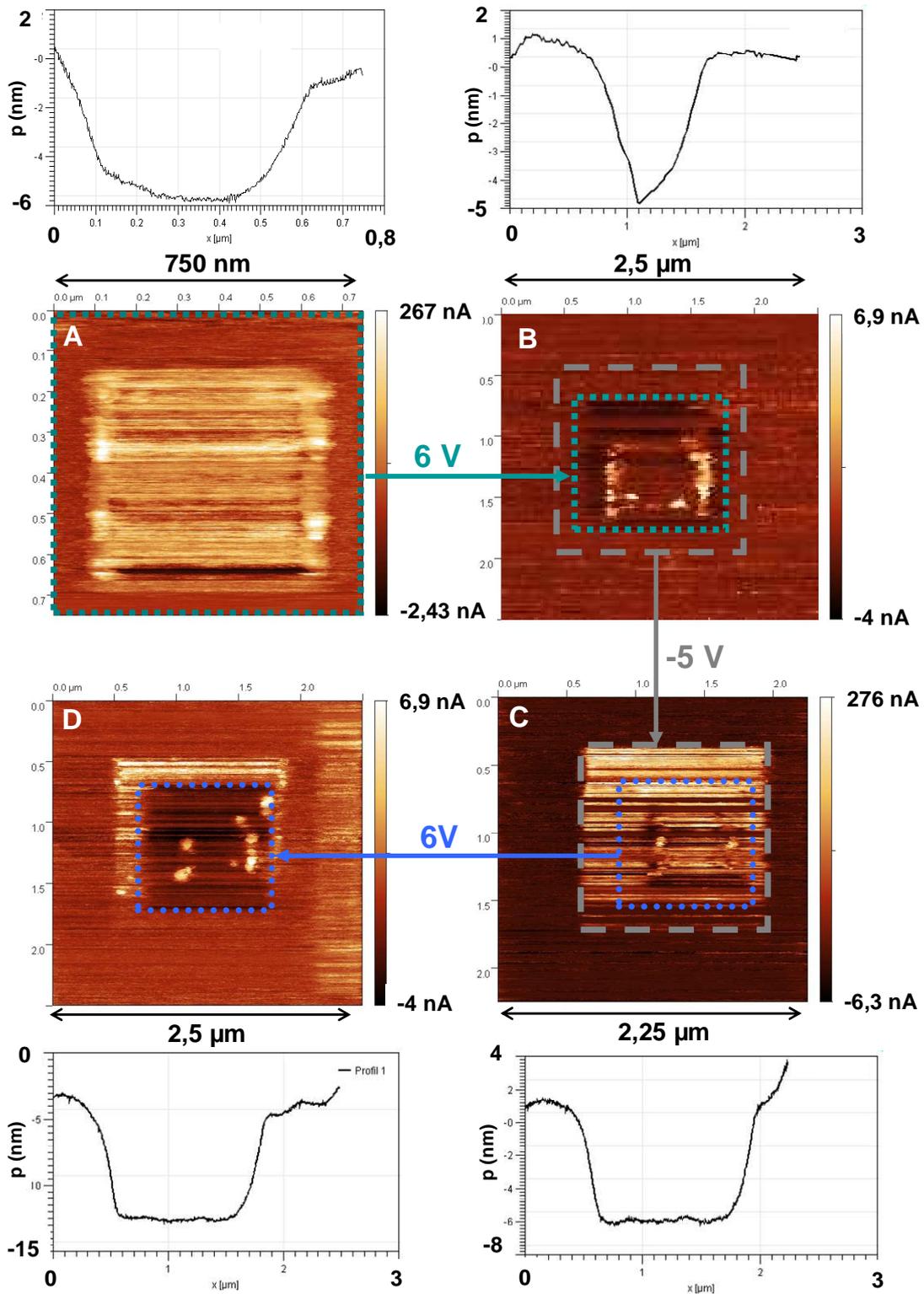


Figure D-21 : Images en courant, $V=+4$ V, représentant la commutation électrique réversible du film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ ($x=1$).

IV-3-e- Contraste de potentiel

Après l'élaboration des marques n°1 à 9 en mode C-AFM, nous avons effectué des mesures par microscopie à force électrostatique (EFM) de l'ensemble des marques avec un balayage sur $7,5 \times 7,5 \mu\text{m}^2$ pour des tensions de polarisation de la pointe de -4, -2, 0, 2 et 4 V.

Les images d'EFM montrent un contraste entre les zones balayées précédemment en mode C-AFM et les zones vierges. Ce qui suggère des modifications locales induites par le balayage en mode C-AFM. De plus nous observons une inversion des contrastes des marques avec l'inversion de la polarité de la tension appliquée (V_{pointe}), Figure D-22.

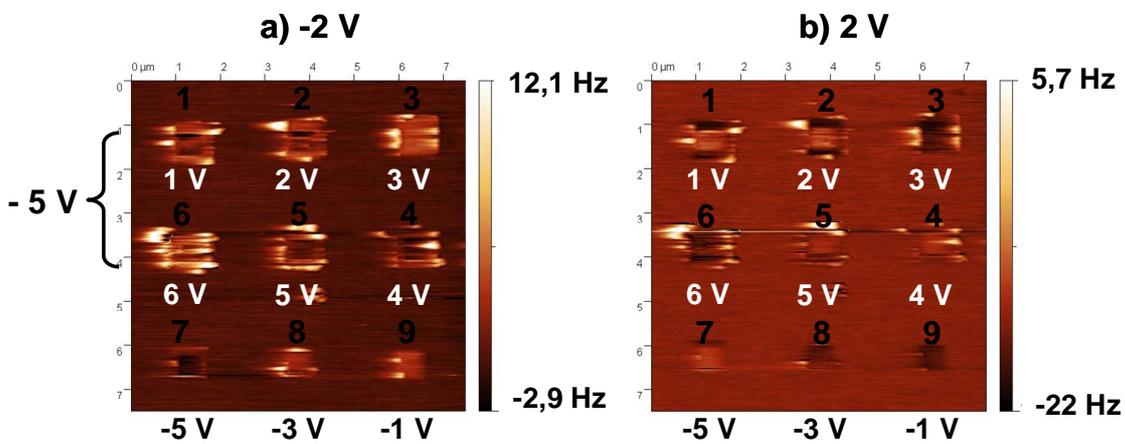


Figure D-22 : Image EFM a) $V_{\text{pointe}} = -2\text{V}$ et b) $V_{\text{pointe}} = 2\text{V}$ du film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ ($x=1$).

Comme nous l'avons vu précédemment les variations de fréquences de résonance de l'oscillateur mesurées sont proportionnelles à des différences de gradients de force électrostatique, selon l'équation :

$$\Delta f = \frac{f_0}{2.k} \text{grad } F_{\text{élec}} \quad (\text{D-1})$$

La fréquence de résonance de levier change par l'interaction du gradient de force électrique et la force électrique dépend de la capacité de l'échantillon et de la tension selon l'équation :

$$F_{\text{élec}} = - \frac{\partial C}{\partial z} V^2 \quad (\text{D-2})$$

donc
$$\text{grad } F_{\text{élec}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \quad (\text{D-3})$$

Le gradient de force et donc la variation de fréquence sont reliés aux différences de potentiels entre la pointe (V_{pointe}) et l'échantillon ($V_{\text{éch}}$) selon l'équation :

$$\Delta f \sim \text{grad } F_{\text{élec}} \sim \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} (V_{\text{pointe}} - V_{\text{éch}})^2 \quad (\text{D-4})$$

La variation de fréquence de résonance de l'oscillateur mesurée par EFM dépend donc de la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon et de la capacité de l'échantillon. Si nous traçons Δf en fonction de la tension appliquée nous obtenons une courbe parabolique dont la concavité est reliée au terme $\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}$. La position du centre de la parabole est quant à elle reliée au terme $(V_{\text{pointe}} - V_{\text{échantillon}})^2$. Si le centre des paraboles construites à partir de la zone balayée et de la zone vierge se décale, c'est que le potentiel de surface du matériau étudié est affecté.

Dans notre cas le centre des courbes paraboliques de la zone balayée et la zone vierge sont décalés l'une par rapport à l'autre de $\Delta V = 67 \text{ mV}$ (Figure D-23). Malgré la faible valeur, cette différence de potentiel est significative et non négligeable.

Cette caractéristique se traduit en imagerie EFM par une inversion de contraste lorsque la polarité de la tension appliquée à la pointe est inversé^(25, 26).

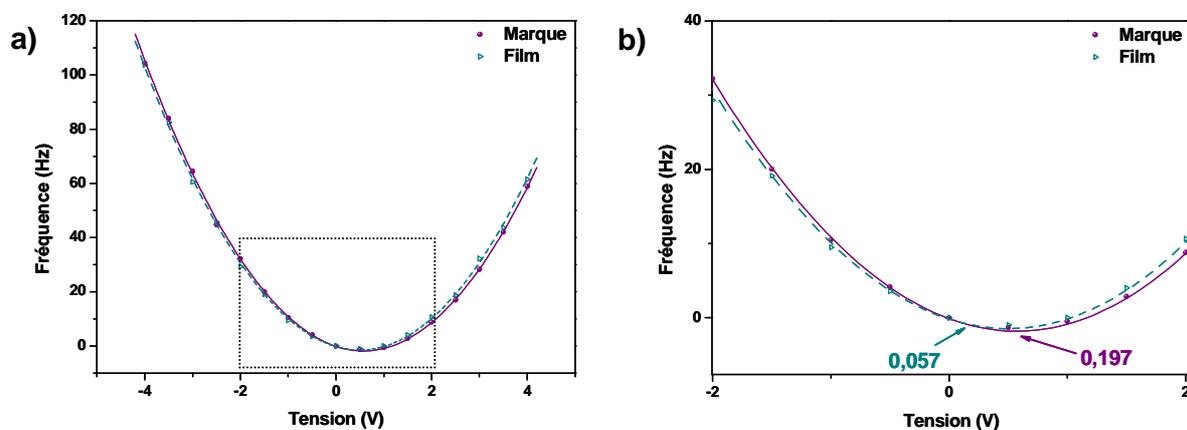


Figure D-23 : Courbes paraboliques, a) Δf en fonction de la tension appliquée à la pointe, de la zone balayée à -5 V et de la zone vierge du film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ et b) agrandissement de la base des paraboles.

Dans le cas du film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ nous observons une inversion des contrastes entre les marques et le film avec l'inversion de la polarité -2 et 2 V (Figure D-22) donc nous sommes dans le cas d'une différence de potentiel de surface. Les potentiels de surface des zones balayées et des zones vierges sont donc différents.

Quelle que soit la tension appliquée en mode C-AFM, nous observons une modification du potentiel de surface.

La marque n°6 ne présente qu'un seul contraste contrairement aux autres marques qui présentent deux types de contrastes (Figure D-22). Cela nous permet de confirmer l'effacement de la marque effectuée avec une tension de -5 V par un balayage à 6 V. Le contraste entre la marque n°6 et le film amorphe sont différents. Les potentiels de la marque après commutation et le film vierge sont donc différents. Nous considérons ainsi que le balayage par une tension de 6 V permet d'effacer la marque en courant sans entraîner l'amorphisation de la marque cristalline.

Pour conclure, l'EFM est un autre type de microscopie à champ proche utilisable pour effectuer la lecture de marque élaborée par C-AFM. L'avantage de cette méthode, qui n'est pas en mode contact, est qu'elle n'entraîne pas d'effet de bord contrairement au C-AFM.

IV-3-f- Discussion

Les auteurs qui ont travaillé sur la commutation électrique dans les systèmes $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ montrent que les systèmes sont plus efficaces s'ils présentent un excès d'antimoine ^(4, 18, 27). Ainsi Yamada *et al.* ont montré que la cristallisation des systèmes $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ soumis à un pulse laser entraîne la formation d'une phase cristalline CFC $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et d'une phase amorphe riche en antimoine qui se place aux joints de grains et qui jouerait le rôle de commutateur dans le système ⁽⁴⁾. Une autre étude a montré que l'excès d'antimoine améliore la stabilité des états plus conducteurs et permet de diminuer la tension de seuil d'écriture ⁽¹⁸⁾. Notre étude préliminaire est en accord avec les résultats. En effet, nous n'observons d'inversion du contraste de courant au sein des films à partir de 6 V que pour les films $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$.

Les images topologiques des expériences C-AFM et EFM ont montré que les marques formées lors des balayages avec une tension de -5 V correspondent à un retrait de matière (Figure D-19). Nous pouvons expliquer ce phénomène par une augmentation de la densité volumique de la matière au sein de la zone balayée qui, à sa tour peut s'expliquer par une cristallisation. En effet la phase cristalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ a une densité volumique plus importante

que la phase amorphe de 5 à 10 % ⁽⁹⁾. A ce jour par manque de données supplémentaires nous ne pouvons démontrer qu'il y a effectivement cristallisation lors du balayage.

Après avoir déterminé les tensions d'écriture, d'effacement et de lecture des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$: $V_E = -5 \text{ V}$, $V_M = 6 \text{ V}$ et $V_L = 4 \text{ V}$ (Figure D-20), nous avons pu obtenir un cycle de commutation électrique (Figure D-21). Le système passe d'un état résistif (OFF) à un état moins résistif (ON) par un balayage à -5 V suivie d'une inversion de la polarité avec une tension de 6 V .

Lors des différentes étapes de la commutation, les marques observées en mode topologique présentent toujours le même retrait d'environ 10 nm . Cela laisse penser que la zone balayée reste toujours à l'état cristallin, l'application d'une tension de 6 V n'entraîne pas l'amorphisation. Nous obtenons donc une commutation au sein de la marque supposée cristalline sans passer par un nouveau changement de phase.

Dans les matériaux à changement de phase comme $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ la commutation électrique s'explique par le passage d'un état résistif (phase amorphe) à un état moins résistif (phase cristalline). Dans notre cas, si nous supposons qu'il y a cristallisation lors du balayage avec une tension de -5 V , nous n'observons pas l'amorphisation lors du balayage avec une tension de 6 V . Le mécanisme de commutation est donc différent. Yamada *et al.* ont démontré que lors de la cristallisation de films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ avec un excès d'antimoine il y a cristallisation de la phase $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et l'excès d'antimoine se place entre les grains cristallins. Dans notre cas, nous supposons que lors d'un balayage de la pointe avec une tension seuil de -5 V un échauffement du film amorphe $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$ par effet Joule se produit et entraîne la cristallisation de la phase $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Dans un même temps, une phase amorphe riche en antimoine ou l'excès d'antimoine forme des chemins conducteurs entre les grains cristallins et permet ainsi de faire passer le courant lors de la lecture avec une tension de 4 V nous sommes à l'état ON (Figure D-24-a). Lors de l'application de la tension de 6 V , les chemins conducteurs à travers la phase riche en antimoine se rompent et ne permettent plus la connexion des grains cristallins conducteurs (Figure D-24-b). Le passage du courant lors de la lecture n'est plus possible, nous sommes dans l'état OFF.

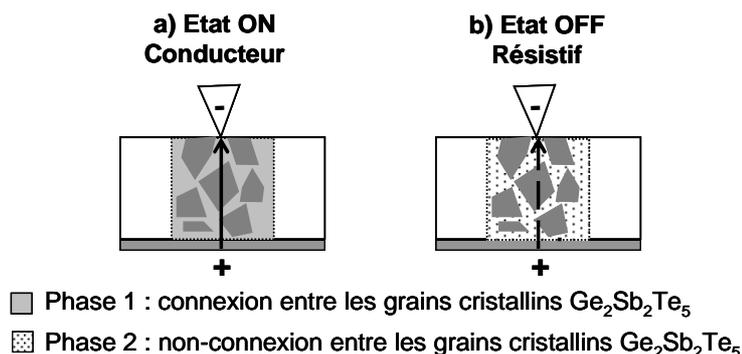


Figure D-24 : Représentation schématique de la commutation entre a) l'état ON et b) l'état OFF au sein des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$.

L'homogénéité relative de la distribution des zones balayées conductrices va à l'encontre de l'idée d'une commutation par la formation de filaments conducteurs localisés comme dans le cas des films Ag-Ge-Se (Chapitre C). Nous restons dans la configuration d'une commutation électrique du type des mémoires R-RAM puisque nous passons d'un état résistif à un état conducteur par l'inversion de la polarité de la tension.

Pour finir nous pouvons conclure que les marques effectuées par un balayage avec une tension de -5 V sont non volatiles. La marque reste présente même en l'absence de tensions appliquées et cela jusqu'à l'application de la tension à polarité inversée.

Les tensions d'écriture (- 5 V), d'effacement (6 V) et de lecture (4 V) sont plus élevées que celles obtenues lors des mesures I-V (+/- 1 V ⁽¹⁹⁾) pour des systèmes similaires. Cette différence peut s'expliquer par le faible temps de séjour de la pointe C-AFM sur la zone balayée. En effet des études sur la commutation électrique des systèmes $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sans et avec un excès d'antimoine soulignent l'importance de la manière d'appliquer la tension. L'application d'un pulse en tension plus long permet de diminuer la tension seuil de commutation (de 4 à 2 V) ⁽²⁸⁾. L'utilisation d'une tension pulse ou d'une tension continue conduit à des tensions seuil différentes ⁽¹⁸⁾. La vitesse du balayage est tout aussi importante : plus la vitesse du balayage est élevée plus la tension seuil est élevée ⁽²³⁾. Dans notre cas, le balayage de la pointe se fait à une vitesse d'environ $5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Le faible temps de séjour de la pointe sur chaque point impose l'utilisation d'une tension élevée pour obtenir une réponse du matériau. Des études ont aussi montré que la tension seuil dépend de l'épaisseur du film. Plus le film est épais plus la tension seuil de commutation est élevée ⁽²⁹⁾. Dans notre cas les films utilisés sont relativement plus épais, ~ 50-60 nm contre 20-40 nm pour des études similaires ⁽²⁰⁾.

Cette première série de résultats permet de mettre en évidence la présence d'une commutation électrique au sein d'une marque cristalline. Cependant ces résultats sont préliminaires et plusieurs points restent à approfondir :

- Les essais avec des temps de balayages plus longs devraient permettre de déterminer des tensions seuils plus faibles.

- Il faudrait reprendre les mesures avec les compositions $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,5}\text{Te}_5$ pour confirmer le rôle de l'excès d'antimoine et déterminer la composition optimale.

- L'augmentation de la densité volumique au sein de la zone balayée lors de l'application d'une tension de -5 V nous a conduits à proposer de la zone cristallisation. Des analyses cristallographiques par micro-diffraction des zones balayées nous permettraient de confirmer ce point.

- Les résultats de commutation s'avèrent prometteur mais des analyses complémentaires comme des mesures de courbes I-V sont aussi nécessaires.

- Nous n'avons pas pu conclure sur les phénomènes responsables de la commutation. Nous supposons qu'il s'agit de chemins conducteurs à base d'antimoine entre des grains cristallins $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ mais cela reste encore à confirmer.

Conclusion

Le but de cette étude était d'étudier les phénomènes de commutation électrique pouvant exister au sein de films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. La première étape de notre travail a donc été l'élaboration de films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x = 0 ; 0,5$ et 1). Nous avons choisi la pulvérisation cathodique RF comme méthode de dépôt. Il a donc été nécessaire tout d'abord élaborer des cibles de 26 mm de diamètre présentant de bonnes propriétés thermiques et mécaniques. La méthode de frittage flash a été choisie pour ces bonnes qualités de densification et de mise en forme de poudres. Les tests sur des pastilles de 8 mm de diamètre ont permis de déterminer les meilleures conditions de densification des poudres : augmentation en deux étapes de la pression et température maximale de 350 °C. La densification par frittage flash stabilise la phase cristalline hexagonale $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ par rapport à phase cristalline cubique. Même si nous avons observé une porosité plus importante pour les pastilles les plus riches en antimoine, cela n'a pas nui à l'obtention de cibles ayant une bonne tenue mécanique utilisable pour les dépôts.

Nous avons obtenu des films minces d'épaisseur comprise entre 25 et 200 nm. Les films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0 ; 0,5$ et 1) obtenus ont des compositions proches de celles visées avec un léger excès d'antimoine. Les analyses structurales ont montré que nous obtenions des films amorphes lorsque les épaisseurs étaient inférieures à 100 nm. Au-delà de cette épaisseur les films contiennent des cristallites $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Les analyses topologiques montrent que les films sont homogènes en surface et en épaisseur avec une rugosité qui a tendance à augmenter avec la teneur en antimoine.

Une première série de mesures C-AFM a été réalisée sur les trois films préparés. Nous avons pu montrer que, dans tous les cas, il était possible d'écrire des marques lors d'un balayage du film par la pointe C-AFM alors qu'une tension de -5 V était appliquée.

Les mesures topologiques indiquent clairement que les marques correspondent à un retrait de matière. Ce phénomène peut s'expliquer par une cristallisation de la phase $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ lors du balayage. En mode C-AFM, elle se traduit par une zone plus conductrice. Cette écriture est irréversible dans le cas des films $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2,5}\text{Te}_5$. Par contre, l'application d'une tension inverse de +6 V conduit à l'effacement de la zone marquée en

mode C-AFM pour le film $\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$: la zone marquée n'est plus conductrice. Toutefois le retrait de matière reste présent : la zone reste donc cristallisée.

Cette ensemble de données et l'analyse bibliographique nous conduit à proposer le mécanisme suivant :

La balayage à -5 V conduit à la cristallisation de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Entre ces grains cristallisés, apparait une phase amorphe riche en antimoine. C'est cette phase qui change de façon réversible lors des balayages suivants. Selon la polarité utilisée, elle permet ou ne permet pas le passage de courant. Une étude plus approfondie sera nécessaire pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

Références

- ⁽¹⁾ Petrov, II, R. M. Imamov and Z. G. Pinsker
Electron-diffraction determination of structures of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeSb_4Te_7
Soviet Physics Crystallography, Ussr, 1968, 13, 3, 339
- ⁽²⁾ T. Matsunaga, N. Yamada and Y. Kubota
Structures of stable and metastable $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, an intermetallic compound in $\text{GeTeSb}_2\text{Te}_3$
pseudobinary systems
Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 2004, 60, 685-691
- ⁽³⁾ Z. M. Sun, J. Zhou and R. Ahuja
Structure of phase change materials for data storage
Physical Review Letters, 2006, 96, 5, 055507
- ⁽⁴⁾ N. Yamada and T. Matsunaga
Structure of laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ sputtered thin films for use in optical memory
Journal Of Applied Physics, 2000, 88, 12, 7020-7028
- ⁽⁵⁾ A. V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel *et al.*
Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media
Nature Materials, 2004, 3, 10, 703-708
- ⁽⁶⁾ M. Wuttig and N. Yamada
Phase-change materials for rewriteable data storage
Nature Materials, 2007, 6, 11, 824-832
- ⁽⁷⁾ A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga *et al.*
Why DVDs work the way they do: The nanometer-scale mechanism of phase change in Ge-Sb-Te alloys
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2006, 352, 9-20, 1612-1615
- ⁽⁸⁾ S. Kohara, K. Kato, S. Kimura *et al.*
Structural basis for the fast phase change of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: Ring statistics analogy between the crystal and amorphous states
Applied Physics Letters, 2006, 89, 20, 201910
- ⁽⁹⁾ W. K. Njoroge, H. W. Woltgens and M. Wuttig
Density changes upon crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2.04}\text{Te}_{4.74}$ films
Journal Of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces And Films, 2002, 20, 1, 230-233
- ⁽¹⁰⁾ N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi *et al.*
Rapid-phase transitions of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudobinary amorphous thin-films for an optical disk memory
Journal Of Applied Physics, 1991, 69, 5, 2849-2856

- ⁽¹¹⁾ W. Welnic and M. Wuttig
Reversible switching in phase-change materials
Materials Today, 2008, 11, 6, 20-27
- ⁽¹²⁾ K. Shportko, S. Kremers, M. Woda *et al.*
Resonant bonding in crystalline phase-change materials
Nature Materials, 2008, 7, 8, 653-658
- ⁽¹³⁾ Ovshinsk.Sr
Reversible electrical switching phenomena in disordered structures
Physical Review Letters, 1968, 21, 20, 1450
- ⁽¹⁴⁾ I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge *et al.*
Structural transformations of Ge₂Sb₂Te₅ films studied by electrical resistance measurements
Journal Of Applied Physics, 2000, 87, 9, 4130-4134
- ⁽¹⁵⁾ A. Pirovano, A. L. Lacaita, A. Benvenuti *et al.*
Electronic switching in phase-change memories
Ieee Transactions On Electron Devices, 2004, 51, 3, 452-459
- ⁽¹⁶⁾ V. Giraud
Etude des phénomènes électrothermiques liés à l'amorphisation et à la cristallisation d'un matériau à changement de phase pour application aux mémoires non-volatiles, 210
Micro et nano-Electronique, Grenoble, 2005,
- ⁽¹⁷⁾ M. Wuttig and C. Steimer
Phase change materials: From material science to novel storage devices
Applied Physics A-Materials Science & Processing, 2007, 87, 3, 411-417
- ⁽¹⁸⁾ S. M. Yoon, K. J. Choi, N. Y. Lee *et al.*
Electrical characterization of nonvolatile phase-change memory devices using Sb-rich Ge-Sb-Te alloy films
Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, 2007, 46, 11, 7225-7231
- ⁽¹⁹⁾ R. Pandian, B. J. Kooi, G. Palasantzas *et al.*
Polarity-dependent reversible resistance switching in Ge-Sb-Te phase-change thin films
Applied Physics Letters, 2007, 91, 15, 4431-4437
- ⁽²⁰⁾ R. Pandian, B. J. Kooi, G. Palasantzas *et al.*
Nanoscale electrolytic switching in phase-change chalcogenide films
Advanced Materials, 2007, 19, 24, 4431
- ⁽²¹⁾ L. C. Wu, Z. T. Song, B. Liu *et al.*
Multiple phase-transition in Ge₂Sb₂Te₅ based phase change memory cell by current-voltage measurement
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2007, 353, 44-46, 4043-4047
- ⁽²²⁾ C. Esrounes
Mise en forme de matériaux par frittage flash
Technique de l'ingénieur, 2006, IN56,

- ⁽²³⁾ H. Kado and T. Tohda
Nanometer-scale erasable recording using atomic force microscope on phase change media
Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1997, 36, 1B, 523-525
- ⁽²⁴⁾ S. Gidon, O. Lemonnier, B. Rolland *et al.*
Electrical probe storage using Joule heating in phase change media
Applied Physics Letters, 2004, 85, 26, 6392-6394
- ⁽²⁵⁾ N. Gaillard, M. Gros-Jean, D. Mariolle *et al.*
Method to assess the grain crystallographic orientation with a submicronic spatial resolution using Kelvin probe force microscope
Applied Physics Letters, 2006, 89, 15, 154101
- ⁽²⁶⁾ P. Girard, P. Cadet, M. Ramonda *et al.*
Atomic and electrostatic force microscopy observations on gallium nitride
Physica Status Solidi A-Applied Research, 2003, 195, 3, 508-515
- ⁽²⁷⁾ Y. Yin, H. Sone and S. Hosaka
A chalcogenide-based device with potential for multi-state storage
Microelectronics Journal, 2007, 38, 6-7, 695-699
- ⁽²⁸⁾ S. M. Yoon, S. Y. Lee, S. W. Jung *et al.*
Improvement of operational stability in SET states of phase-change-type nonvolatile memory devices using Sb-rich phase of Ge-Sb-Te alloys
Solid-State Electronics, 2009, 53, 5, 557-561
- ⁽²⁹⁾ K. Tanaka
Smallest (similar to 10 nm) phase-change marks in amorphous and crystalline Ge₂Sb₂Te₅ films
Journal Of Non-Crystalline Solids, 2007, 353, 18-21, 1899-1903

CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés aux verres chalcogénures qui peuvent trouver des applications dans le domaine des mémoires électriques, et plus particulièrement dans le domaine des dispositifs « PMC » à base de chalcogénure Ag-Ge-Se et des dispositifs à base de tellure Ge₂Sb_{2+x}Te₅ contenant un excès d'antimoine.

La première partie du travail, de loin la plus importante, traite de l'étude des verres d'argent. Dans un premier temps, nous avons effectué une étude fondamentale des verres massifs Ag_x(Ge_{0,25}Se_{0,75})_{100-x} où $0 \leq x \leq 25$ % at. Ag. Les images obtenues par microscopie à émission de champ et microscopie à force électrostatique sont en accord avec la présence d'une séparation de phase avec une phase riche en argent conductrice et une phase pauvre en argent non-conductrice. Un phénomène de percolation de la phase riche en argent permet de comprendre le saut de conductivité de huit ordres de grandeur, observé lorsque la teneur en argent atteint 10 % at. Ag.

Les expériences de microscopie à force électrostatique (EFM) et de microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) très complémentaires, ont permis une caractérisation électrique à l'échelle nanométrique et donc une caractérisation de chacune des phases présentes dans les verres chalcogénures hétérogènes. Les études par EFM, à travers un modèle simple de circuit électrique, montrent une augmentation relative de la permittivité de chaque phase avec l'augmentation de la teneur en argent dans les verres. D'un autre côté, les études par C-AFM permettent de montrer une augmentation de conductivité de la phase riche en argent au fur et à mesure que la teneur globale en argent dans les verres augmente, ce qui explique l'augmentation de conductivité des verres Ag-Ge-Se dans la région de haute conduction ionique ($x > 8-10$ % at. Ag)

Les verres Ag-Ge-Se ont ensuite été caractérisés par spectroscopie Raman, infra-rouge et diffusion inélastique des neutrons. L'étude Raman a été effectuée avec un soin particulier dans le choix de la longueur d'onde de l'excitatrice et de la puissance du laser.

Globalement l'étude spectroscopique permet de montrer que l'introduction d'argent entraîne la dépolymérisation des chaînes Se_n tandis que se forment des liaisons ioniques Ag-Se. Le nombre de tétraèdres GeSe_{4/2} partageant une arête diminue dans un même temps. Cette évolution implique un « assouplissement » de la structure.

L'étude *in situ* en température des verres contenant 5 et 10 % at. Ag permet de mettre en évidence les « perturbations » structurales qui se produisent dans le verre lors de la transition vitreuse puis à plus haute température lors de la recristallisation du verre. En plus de la cristallisation de la phase Ag₈GeSe₆ nous avons pu observer la cristallisation des deux formes

du composé GeSe_2 : $\alpha\text{-GeSe}_2$ (phase basse température) et $\beta\text{-GeSe}_2$ (phase haute température).

Les mesures *in situ* sous pression montrent que les chaînes sélénées sont affectées de façon partiellement irréversible. Sous l'effet de la pression elles s'étirent tandis que les tétraèdres $\text{GeSe}_{4/2}$ plus rigides se distordent. Ces résultats sont plus marqués pour le verre contenant 25 % at. Ag, plus fortement dépolymérisé que le verre à faible teneur en argent (5 % at. Ag).

Les mémoires électriques sont des dispositifs miniaturisés dans lesquels le matériau actif est déposé sous forme de films minces. Dans un second temps, nous avons donc effectué une étude des films minces $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{100-x}$. L'élaboration des films est faite par copulvérisation cathodique et photodiffusion de l'argent. Nous avons obtenu des résultats similaires en termes de composition et de morphologie que ceux obtenus pour des films élaborés par évaporation thermique. Une étude systématique de trois familles de films minces : $\text{Ag}_{54}(\text{Ge}_{0,13}\text{Se}_{0,87})_{46}$, $\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$ et $\text{Ag}_{33}(\text{Ge}_{0,37}\text{Se}_{0,63})_{67}$ permet de constater que la teneur de saturation en argent est d'autant plus importante que la teneur en sélénium est grande. Par contre, ces films présentent une plus forte hétérogénéité. Nous obtenons le meilleur compromis quantité d'argent-homogénéité pour une teneur intermédiaire en germanium ($\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$). Les mesures en spectroscopie Raman ont mis en évidence que la structure des films se modifie sous l'effet du laser si sa puissance est trop importante. Cette modification est due à la diffusion de l'argent hors de la zone analysée. Comme dans l'étude des massifs, la spectroscopie Raman met en évidence la dépolymérisation des chaînes sélénées au profit de la formation de liaisons ioniques Ag-Se.

Pour mieux comprendre les mécanismes de commutation électrique au sein des films minces Ag-Ge-Se, nous avons effectué des essais de commutation par microscopie à force atomique conductrice sur deux types de structure : un film $\text{Ag}_{41}(\text{Ge}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_{59}$ obtenu par photodiffusion d'argent dans un film binaire $\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y}$ et une multi-couche comportant un film d'argent sur lequel est déposé un film $\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$ (Ag/ $\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$). La commutation électrique n'est observée que dans la multi-couche Ag/ $\text{Ge}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$, ce qui confirme la nécessité d'un excès d'argent qui sert d'électrode active. Nous supposons que la conduction au sein des films et donc la commutation se produit par la formation et la dissolution aléatoire de chemins conducteurs d'argent de part et d'autre des électrodes.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés aux films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ riches en antimoine et il avait déjà été démontré qu'ils pouvaient être utilisés dans le domaine des mémoires électriques. Nous avons choisi d'élaborer les films minces par pulvérisation cathodique. Il a donc fallu dans un premier temps élaborer des cibles de bonne tenue mécanique. L'élaboration par frittage flash a permis d'obtenir des cibles répondant à ce critère. Les films minces déposés à partir des cibles ont une composition proche de la composition visée, avec toujours un léger excès d'antimoine. Ces films minces sont amorphes si leur épaisseur est inférieure à 110 nm. Au-delà de cette épaisseur les films contiennent des cristallites de la phase cristalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

La suite du travail a porté sur l'étude de la commutation électrique au sein de ces films et plus particulièrement au sein du film le plus riche en antimoine ($\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{Te}_5$) par microscopie à force atomique conductrice. Ces travaux préliminaires nous ont permis de confirmer la possibilité d'effectuer une commutation électrique par passage d'un état résistif à un état conducteur. Dans les conditions particulièrement de notre étude, la tension de lecture est de +4 V, la tension d'écriture est de -5 V et la tension d'effacement est +6 V. Les images en topologie après élaboration de la marque conductrice indiquent un retrait de matière compatible une cristallisation de la zone étudiée. L'effacement n'induisant aucun changement topologique, nous avons supposé que l'état cristallin est maintenu lors de l'effacement bien que la zone ne soit plus conductrice. Ces observations et les études bibliographiques nous ont conduits à proposer une hypothèse qui pourrait expliquer la commutation. Dans la zone balayée, le matériau est multiphasé avec des régions cristallisées $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et des régions amorphes riches en antimoine. Ce sont ces régions amorphes qui changeraient de façon réversible lors des étapes d'écriture et d'effacement. Selon la polarité utilisée, elle permettrait ou ne permettrait pas le passage du courant.

Une étude plus approfondie est nécessaire pour mieux expliquer ce phénomène.

Annexes A

Chapitre B

Annexe A-1 : Spectre Infra-Rouge du Polyéthylène



Figure 1 : Spectre Infra-Rouge du polyéthylène.

Annexe A-2 : Spectre Raman de référence du Rubis

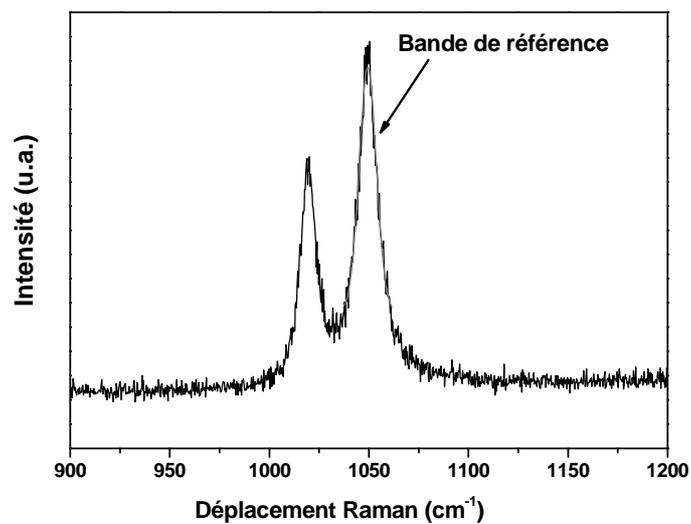


Figure 2 : Spectre Raman d'une bille de Rubis.

Annexes B

Techniques expérimentales

Annexe B-1 : Microsonde électronique

L'analyse d'un échantillon par Sonde Electronique (EPMA : Electron Probe Microanalysis) permet de mesurer la composition. Elle s'appuie pour cela sur la mesure de l'intensité du rayonnement X caractéristique émis par un élément donné, dans des conditions particulières d'excitation.

Castaing ⁽¹⁾ a été le premier à établir les bases physiques de l'analyse quantitative en démontrant l'existence d'une relation entre cette intensité et la concentration de l'élément correspondant. Dans les 40 dernières années, la microanalyse a largement évolué. Si les bases physiques posées par Castaing sont sensiblement les mêmes, nous avons maintenant à notre disposition des moyens de calcul performants grâce au développement des calculateurs.

Ces dernières années le développement de l'instrumentation (nouveaux cristaux analyseurs en WDS (Wave Dispersion spectre) et nouvelles diodes en EDS (energy dispersion spectre), canons à effet de champ et utilisation des faibles tensions d'accélération), a augmenté les possibilités d'analyse quantitative en EPMA. Utiliser ces nouvelles possibilités permet de réduire de manière importante les volumes analysés et donc de travailler sur des échelles sub-microniques, mais nécessite de bien connaître les conditions aux limites.

De plus, l'utilisation de faibles tensions d'accélération, a comme conséquence, entre autres, de mesurer des raies de faible énergie et d'avoir de faibles taux d'excitation. Dans de telles conditions, un calcul précis de la distribution en profondeur du rayonnement X et de l'émission X primaire devient primordial.

1- Eléments de base

Les phénomènes physiques qui interviennent en microanalyse X par sonde électronique peuvent être résumés de la manière suivante: les électrons, focalisés sur l'échantillon, sont ralentis et diffusés au fur et à mesure de leur pénétration dans l'échantillon. Certains de ces électrons vont sortir de l'échantillon à la suite de processus élastiques; ce sont les électrons rétrodiffusés. Une partie de l'énergie perdue par les électrons à la suite des chocs inélastiques va servir à ioniser les atomes de la cible, et donc à générer un rayonnement X. L'intensité du rayonnement X primaire de l'élément analysé qui dépend du volume irradié est caractérisée

par sa distribution spatiale. Cette distribution, qui varie dans de grandes proportions suivant les conditions expérimentales et les matériaux analysés, est fonction de nombreux paramètres:

- l'énergie initiale des électrons,
- l'énergie d'excitation des raies considérées,
- l'angle d'incidence du faisceau initial par rapport à l'échantillon,
- la structure de l'échantillon (massif, couche mince, multicouches),
- la composition de l'échantillon.

Une partie de cette intensité primaire va être absorbée dans l'échantillon avant d'atteindre le spectromètre. L'intensité X primaire peut également être augmentée par fluorescence secondaire.

Des phénomènes physiques complexes interviennent lorsque les électrons sont ralentis et diffusés. Il en va de même lorsque le rayonnement X participe à la fluorescence. Ces différents phénomènes peuvent, en principe, être calculés grâce aux lois physiques faisant intervenir les paramètres fondamentaux tels le nombre atomique, la masse atomique, etc... Mais ces lois sont souvent trop complexes pour être utilisées dans les cas concrets qui nous intéressent en microanalyse X. Les méthodes de quantification analytiques utilisent donc des expressions simplifiées, qui seront, soit des approximations des lois physiques de base, soit des ajustements sur des données obtenues à partir de ces lois physiques, soit encore des expressions totalement empiriques déduites des données expérimentales. Les expressions utilisées sont décrites dans un contexte restreint et leur justesse doit être vérifiée dans toute la gamme des applications proposées.

2- Quantification des couches minces (méthodes analytiques)

Castaing et Descamps en 1956 ⁽²⁾, ont été les premiers à poser le problème de la quantification des couches minces, et des multicouches en utilisant la méthode des traceurs. Ils ont effectué des mesures sur un échantillon multicouches pour connaître la distribution en profondeur du rayonnement X. Dans les méthodes de quantification des couches minces, le calcul de la distribution en profondeur du rayonnement X permet de quantifier les différentes couches de l'échantillon. Suivant le modèle et la procédure utilisés (Reuter ⁽³⁾, Cazaux *et al.* ⁽⁴⁾, Pouchou et Pichoir ⁽⁵⁾, Packwood *et al.* ⁽⁶⁾, Bastin *et al.* ⁽⁷⁾, August *et al.* ⁽⁸⁾, Merlet ⁽⁹⁾), la

technique de quantification est plus ou moins facile à mettre en œuvre et plus ou moins juste. Pouchou et Pichoir ⁽⁴⁾, Packwood *et al.* ⁽⁵⁾, Bastin *et al.* ⁽⁷⁾, Merlet ⁽⁹⁾ ont chacun développé une méthode de quantification ayant pour point de départ leur modèle de $\phi(\rho z)$ obtenu pour les échantillons massifs.

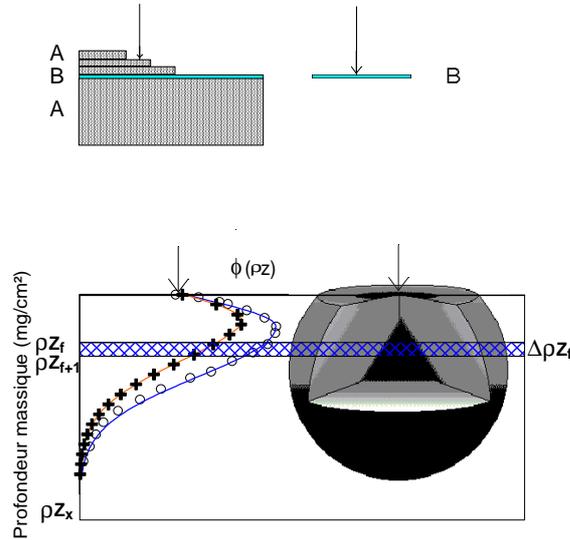


Figure 3 : Distribution en profondeur du rayonnement X ($\phi(\rho z)$) obtenue par la méthode du traceur développée par Castaing et Descamps [2]. La distribution du rayonnement caractéristique de l'élément B (traceur) dans une matrice A est donnée (après correction d'absorption) par le rapport de l'intensité du rayonnement de l'élément B dans le système multicouche A-B-A à celle dans le film mince autosupporté.

Le principe de calcul d'une couche en surface, ou de plusieurs couches minces ayant une structure en sandwich est le suivant: l'intensité générée par l'élément B dans une couche mince (Figure 3) d'épaisseur massique ($\rho z_{f+1} - \rho z_f$) à la profondeur massique ρz_f dans un substrat A est donnée par:

$$I_{o_{film}} = C_B \cdot cst. \int_{\rho z_f}^{\rho z_{f+1}} \phi(\rho z)_B \cdot d\rho z \quad (1)$$

$\phi(\rho z)_B$ est la distribution de l'élément B dans le système complexe composé du substrat A et de la couche mince F, cst est une constante et C_B est la concentration de la couche B. L'hypothèse utilisée dans les méthodes de $\phi(\rho z)$, est que cette distribution peut varier suivant l'épaisseur de la couche entre deux limites: les distributions du rayonnement B respectivement dans le composé massif A et dans le composé massif F. La justesse de la procédure sera

fonction de la justesse de la forme de la distribution et des paramètres qui décrivent cette distribution et ceci, en particulier, pour des couches de nombre atomique très différent. L'intensité émergente est donnée, en tenant compte de l'absorption dans le substrat A et de l'absorption dans la couche B par:

$$I_{film}^e = C_B \cdot cst. \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B^A \cos ec(\theta)(\rho z_F)\right) \cdot \int_{\rho z_f}^{\rho z_{f+1}} \phi(\rho z)_B \cdot \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B^F \cos ec(\theta)(\rho z - \rho z_F)\right) \cdot d\rho z$$

soit:
$$I_{film}^e = C_B \cdot cst. \exp(-(\chi_B^A - \chi_B^F)\rho z_F) \cdot \int_{\rho z_f}^{\rho z_{f+1}} \phi(\rho z)_B \cdot \exp(-\chi_B^F \rho z) \cdot d\rho z \quad (2)$$

μ/ρ = coefficient d'absorption massique.

Dans le cas général de plusieurs couches minces disposées en sandwich, il faut tenir compte de l'absorption des différentes couches Δz_k qui recouvrent la couche F.

$$I_{film}^e = C_B \cdot cst. \left\{ \prod_{k=1}^{k=F-1} \exp[(\chi_B^F - \chi_B^k)(\Delta z_k)] \right\} \cdot \int_{\rho z_f}^{\rho z_{f+1}} \phi(\rho z)_B \cdot \exp(-\chi_B^F \rho z) \cdot d\rho z \quad (3)$$

Par exemple, en utilisant le modèle en double gaussienne ⁽⁹⁾, l'intensité mesurée pour l'élément B dans une couche mince F d'épaisseur massique $(\rho z_{f+1} - \rho z_f)$ à la profondeur massique ρz_f est simplement donnée par:

$$I_{film}^e = \frac{C_B \phi_m \zeta \sqrt{\pi}}{2} \exp(c) \left\{ \prod_{k=1}^{k=F-1} \exp[(\chi_B^F - \chi_B^k)(\Delta z_k)] \right\} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{\rho z_{f+1} - \delta}{\zeta}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\rho z_f - \delta}{\zeta}\right) \right] \quad (4)$$

avec $\delta = \rho z_m - \zeta \chi_B^F / 2$, $c = (\zeta \chi_B^F / 2)^2 - \rho z_m \chi_B^F$, dans lequel $\zeta = \rho z_m / [\ln(\phi_m / \phi(0))]^{0.5}$, ou $\zeta = 0.46598(\rho z_x - \rho z_m)$ si le film est situé respectivement dans la première ou dans la seconde gaussienne⁽¹⁾. Le système obtenu n'est guère plus complexe que dans le cas d'un échantillon massif.

3- Appareillage

Une microsonde électronique, comme un microscope électronique à balayage, est constituée d'un canon à électrons, d'une colonne électronique destinée à réduire le diamètre de la sonde électronique au niveau de l'échantillon, d'un dispositif interne de balayage du faisceau électronique, de détecteurs pour le rayonnement X, éventuellement d'autres détecteurs (électrons, photons visibles), et aussi d'un microscope optique (Figure 5).

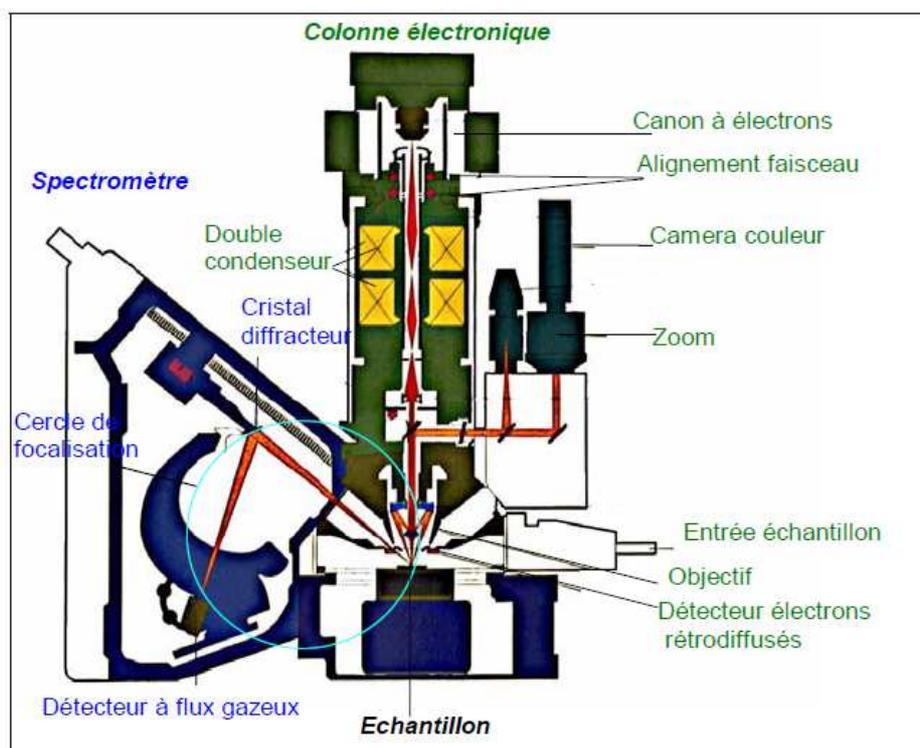


Figure 4 : Schéma d'une microsonde WDS

Le canon à électrons utilise le plus souvent l'effet thermoélectronique, ce qui correspond tout simplement à un fil de tungstène en pointe (le filament) qui est chauffé par effet Joule à une température de 2700°K. Les électrons émis par le filament sont accélérés par le champ électrique qui règne entre le filament (polarisé négativement) et l'anode reliée à la masse. Ce champ électrique correspond à la tension d'accélération des électrons.

La colonne électronique est constituée de plusieurs lentilles électromagnétiques, dont le but est à la fois d'obtenir sur l'échantillon un faisceau focalisé de faible diamètre et d'ajuster l'intensité du faisceau primaire en fonction des besoins.

Références :

⁽¹⁾ Castaing R.

Thèse, ONERA n° 55, 1952

⁽²⁾ Castaing R. and Descamps J.

J. Phys. Rad., 1955, 16, 304

⁽³⁾ Reuter W.

Proceedings of the 6th International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis, edited by G. Shinoda, K. Kohra and T. Ichinokawa, University of Tokyo Press, Tokyo, 1972, 170

⁽⁴⁾ Cazaux J., Jbara O., Mouze D. and Thomas X.

Inst. Phys. Conf ser n°9, 1988, 2

⁽⁵⁾ Pouchou J.L. and Pichoir F.

Electron Probe Quantitation, edited by K.J.F. Heinrich and D.E. Newbury, Plenum Press, 1991, 31.

⁽⁶⁾ Packwood R. H.

Microbeam Analysis, edited by A.D. Romig and W.F. Chambers, San Francisco Press, 1986, 268

⁽⁷⁾ Bastin G.F., Dijkstra J., Heijligers H.J.M. and Klepper D.

Microbeam Analysis, 1993, 2, 29

⁽⁸⁾ August H.J. and Wernisch J.

X-ray Spectrom., 1991, 20, 131

⁽⁹⁾ C. Merlet

Proceed. of Microbeam Analysis, Edited by E. S. Etz, VCH Publishers, 1995, 203

Annexe B-2 : Frittage flash ou Spark Plasma Sintering

La méthode de frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel car les précurseurs (généralement sans adjuvant de frittage) sont également introduits dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uniaxiale lors du frittage. Dans la grande majorité des cas, cette enceinte est constituée d'une chemise et de pistons en graphite (Figure 5) mais elle peut également être en acier ou en carbure ultradur (de type WC-Co). L'usage de graphite spécifique pour les chemises permet d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2000 °C et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 200 MPa. En revanche, l'usage de matrices en acier ou en carbure limite les températures de frittage à respectivement 500 °C et 700 °C. Le frittage est généralement effectué sous vide secondaire, mais il peut également l'être sous atmosphère neutre (argon, azote...), réductrice (hydrogène), voire sous atmosphère oxydante mais dans ce dernier cas, le graphite est à proscrire. La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué *via* des électrodes passe à travers l'enceinte de pressage conductrice, et également dans les cas appropriés à travers l'échantillon. Dans la plupart des machines SPS, des séries de trains d'impulsions de courant continu (impulsions d'une durée de 3 ms) entrecoupés de temps morts d'intensité et de tension variables sont appliquées de manière à atteindre la température de frittage désirée. L'enceinte elle-même agit donc en tant que source de chauffage, de température élevées (jusqu'à 600 °C/min et plus) et assure un bon transfert de la chaleur à l'échantillon. W. Chen *et al.* ⁽¹⁾ font remarquer que les impulsions n'ont pas toujours la même intensité mais pour une température donnée (soit à puissance dissipée constante), les valeurs maximales de la tension et de l'intensité augmentent lorsque l'on diminue le nombre d'impulsions dans la séquence alors que la valeur efficace reste constante. Ce procédé est maintenant utilisé industriellement pour produire de petits objets de forme simple mais également des pièces de forme complexe et de diamètre important (~ 500 mm). Sur les systèmes courants, une pression uniaxiale est appliquée mais dans certains cas, une pression pseudo-isostatique peut être appliquée lorsque les objets sont enrobés dans un milieu conducteur, ce qui permet de transmettre la pression ⁽²⁾. Ainsi, des objets frittés de très grande compacité ont pu être obtenus (sans ajout ni additif facilitant le frittage) pour des températures plus faibles (quelques centaines de degrés moins élevées) et surtout des temps de frittage

significativement plus courts (quelques minutes) que lors de l'utilisation de méthodes conventionnelles. Les inventeurs de ce procédé ont attribué ces capacités de frittage à la production d'un arc ou d'une décharge plasma entre les grains de particules, d'où le nom de la technique ⁽³⁻⁴⁾. Ainsi, au début du traitement, l'arc et/ou le plasma généré lors de la décharge nettoie la surface des grains de toute substance adsorbée. De fait, une augmentation de la diffusion dans les joints de grains est attendue car la surface des grains est rendue fortement active, ce qui favorise le transfert de matière et facilite ainsi le frittage et le grossissement des grains ⁽⁵⁾. Munir *et al.* ont pour leur part proposé un autre mécanisme : comme la génération d'étincelles ou celle d'un plasma n'ont pas réellement été prouvées, seule l'application d'un champ électrique est à l'origine de cette densification plus rapide ⁽⁶⁾. Une troisième voie s'élève également, indiquant que la technique SPS n'apporte rien de plus par rapport aux méthodes de mise en forme conventionnelles ⁽⁷⁻⁸⁾. Ces auteurs indiquent que l'accroissement de la cinétique de frittage peut aisément s'expliquer par une pression exercée plus élevée que pour les méthodes conventionnelles et/ou que la température de frittage indiquée est sous-estimée car mesurée par thermocouple ou pyrométrie optique à la surface de la chemise en graphite et non pas au niveau de l'échantillon. À ce jour, aucune étude ne permet de trancher entre ces différentes hypothèses et tout reste à faire au niveau de la compréhension des mécanismes de frittage mis en jeu lors de la compaction de matériaux par cette technique. En tout état de cause, de nombreux matériaux ont été frittés par cette méthode SPS et dans la plupart des cas avec des cycles bien plus brefs que pour les techniques conventionnelles de mise en forme.

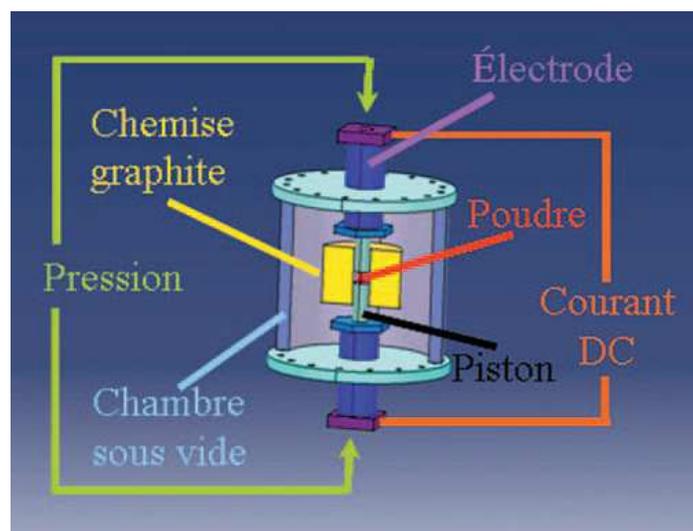


Figure 5 : Principe du frittage flash ⁽⁹⁾.

Références :

- ⁽¹⁾ Chen W., Anselmi-Tamburini U., Garay J.E., Groza J.R. et Munir Z.A.
Materials Science & Engineering A, 2005, 394, 132
- ⁽²⁾ Miyamo N., Tagaya K., Kawase K., Ameyama K. et Sugiyama S.
Sensors and actuators A, 2003, 108, 250
- ⁽³⁾ http://www.scm-sps.com/e_htm/whatsps_e_htm/whatsps4_e.htm
- ⁽⁴⁾ Omori M.
Materials Science and Engineering A, 2000, 287, 183
- ⁽⁵⁾ Nygren M. et Shen Z.
Solid State Science, 2003, 5, 125
- ⁽⁶⁾ Munir Z.A. et Schmalzried H.
J. of Mater. Synth. & Proc., 1993, 1, 3
- ⁽⁷⁾ Dobedoe R.S., West G.D. et Lewis M.H.
Bulletin of Ecers, 2003, 1, 19
- ⁽⁸⁾ Krell A. et Van Bruggen M.P.B.
Bulletin of Ecers, 2004, 2, 35
- ⁽⁹⁾ Estournes C.
Technique de l'ingénieur, 2006, IN56

Annexe B-3 : Microscopie en champ proche

Nous allons aborder le principe des différentes microscopies en champ proche utilisé lors de notre étude : microscopie à force atomique (AFM), microscopie à force électrostatique (EFM) et microscopie à force atomique conductrice (C-AFM).

I- Microscopie à force atomique

Le principe du microscope à force atomique (AFM) est basé sur l'interaction avec une surface d'une pointe sonde, idéalement atomique, fixée à un micro-levier flexible de raideur k (cantilever). La pointe balaye la surface, et les forces d'interaction, proportionnelles à la déflexion, sont suivies par un système de détection de la déflexion du micro-levier. Un asservissement permet d'éloigner ou de rapprocher la surface de la pointe pour contrôler la force exercée par la pointe sur l'échantillon, et donc d'imaginer la topographie de la surface: il est possible de fonctionner avec des forces répulsives (non-contact) ou attractives (contact).

Dans le mode le plus ancien (contact), une pointe ultrafine supportée à l'extrémité d'un levier souple encastré (cantilever) est amenée au contact de la surface. Un système, constitué d'un faisceau laser focalisé sur l'extrémité du levier et d'une photodiode à quadrants, permet la mesure de la déflexion de celui-ci. Grâce à un système piézoélectrique il est effectué un balayage parallèlement à la surface, les variations de différence de tension entre les quadrants de la photodiode permettent de mesurer les variations de déflexion et de torsion du levier. Un asservissement en déflexion équivaut donc, pour un matériau donné, à un asservissement en hauteur de la pointe qui est ajustée grâce à un système piézoélectrique (Figure 6). La force d'interaction pointe-surface se déduit de la déflexion verticale « d » par la loi de Hooke $F = k \cdot d$, où k est la raideur du levier. L'utilisation de leviers avec des constantes de raideurs variées permet d'adapter la sonde au type d'échantillon exploré.

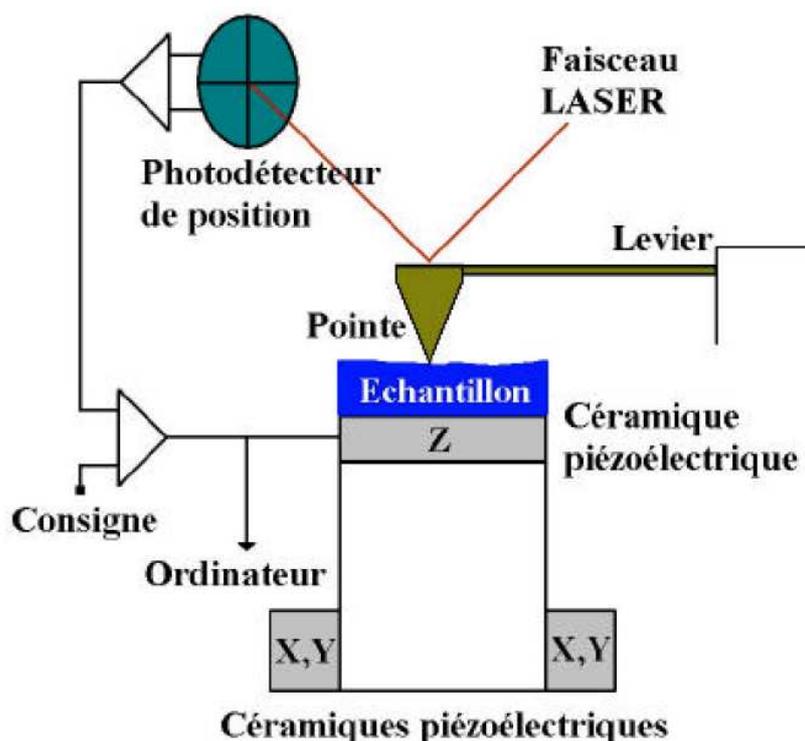


Figure 6 : Schéma d'un microscope à force atomique.

Pour éviter la déformation ou la dégradation des surfaces molles (polymères, matières biologiques, etc...) induites par les forces de frottement en mode contact, des modes oscillants ont été développés. Grâce à un bimorphe piézoélectrique, le levier est soumis à une vibration proche de la fréquence de résonance de celui-ci. En présence de la surface, cette vibration subit des variations d'amplitude et de phase donnant accès à la topologie mais aussi à des propriétés locales (élasticité, viscoélasticité, forces d'adhésion, attractives...) et donc à autant de modes d'imageries. Ces modes oscillants se déclinent largement et permettent de faire varier les interactions du mode « contact intermittent » (tapping) aux modes « non-contact ». Il est nécessaire de prévoir une bonne isolation du son et des vibrations. La résolution latérale est déterminée par le pas du balayage et/ou le rayon de courbure de la pointe. Typiquement à l'air et dans les liquides (eau, solvant ...) la résolution est de l'ordre de 10 nm soit l'échelle moléculaire. L'amplitude balayée est comprise entre quelques nanomètres et plusieurs dizaines de micromètres.

La longueur des leviers est comprise entre 100 et 200 μm , la largeur de 10 à 30 μm et l'épaisseur inférieure au μm . En non-contact, ils sont en silicium avec des pointes de forme conique, des fréquences de résonance allant de 100 à 400 kHz et des constantes de raideurs comprises entre 10 et 100 N/m. En contact, les plus courants sont en nitrure de silicium, avec

des pointes de forme pyramidale et des constantes de raideurs comprises entre 0.01 et 0.3 N/m. L'apex de la pyramide supportée par le cantilever est bien entendu un paramètre important. La raideur et la fréquence de résonance du cantilever sont deux paramètres auquel l'expérimentateur prêtera attention en fonction de l'échantillon à étudier. Il s'agit, à chaque fois, d'un compromis entre sensibilité et bruit.

Par contre, l'AFM est une méthode dont la pointe de mesure touche le matériau analysé et peut l'altérer.

II- Microscopie à force électrostatique

La microscopie à force électrostatique (EFM) permet de mesurer quantitativement le gradient de force électrostatique (interaction entre pointe et l'échantillon) à partir de la variation de fréquence de l'oscillateur (levier+pointe). Le décalage de la fréquence de résonance (Δf) est directement proportionnel au gradient de force d'interaction.

En considérant l'approximation que l'équation de mouvement de l'oscillateur est linéaire, $f(D,t) = F(D+\Delta z)$, dans le cas simplifié correspondant à un mouvement de la pointe plongée dans un potentiel :

$$\ddot{z} + 2\beta\dot{z} + \omega_0^2 z = \gamma \cos \omega t + \frac{F(D+z)}{m} \quad (1)$$

où β est un terme d'amortissement.

Nous pouvons simplifier la description de l'opération du mode de résonance linéaire qui correspond à l'interaction non dissipative, avec une faible amplitude d'oscillation et $z \ll D$. L'interaction du premier ordre en z est développée en considérant le gradient de force électrique ($\frac{\partial F_{\text{elect}}}{\partial z}$) dans une position centrale d'oscillation.

$$\ddot{z} + 2.\beta.z + \omega_0^2.z = \gamma.\cos\omega t + \frac{F(D)}{m} + \frac{1}{m} \frac{\partial F_{\text{elect}}}{\partial z} z \quad (2)$$

Le terme constant produit un changement de la position d'équilibre de la pointe qui est en général négligeable en comparaison avec l'amplitude d'oscillation. Nous obtenons l'équation suivante, écrite en fonction de la nouvelle position d'équilibre :

$$\ddot{z} + 2.\beta.z + (\omega_0^2 - \frac{1}{m} \frac{\partial F_{\text{elect}}}{\partial z})z = \gamma.\cos\omega t \quad (3)$$

Correspondant à un oscillateur harmonique avec la fréquence de résonance ω'_0 :

$$\omega'_0{}^2 = \omega_0^2 (1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F_{\text{elect}}}{\partial z}) \quad (4)$$

et donc
$$\Delta f = - \frac{f_0}{2.k} \frac{\partial F_{\text{elect}}}{\partial z} \quad (5)$$

Les forces attractives réduisent la fréquence de résonance du levier tandis que les forces répulsives augmentent la fréquence de résonance. Une comparaison de ces forces additives est montrée Figure 7.

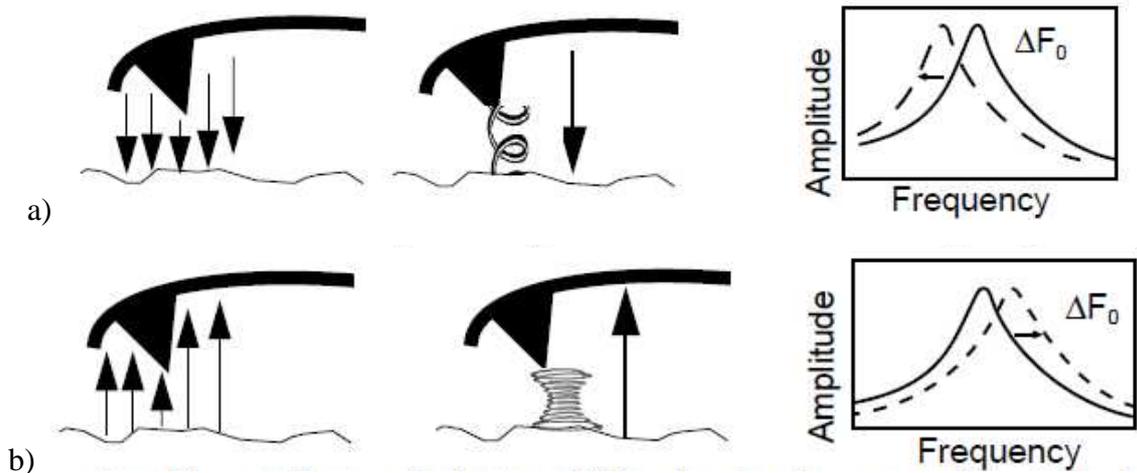


Figure 7 : a) Réponses d'une forces attractives et b) réponses d'une force répulsive.

Le mode de microscopie à force électrostatique utilise les procédures « interleave » ou « lift ». Ce système peut être utilisé pour la modulation de fréquence ou détection de phase. Chaque technique de mesure à champ électrique est basée sur un mode de mesure « lift » à deux passages. Le mode « lift » permet d'imager les interactions électrostatiques en minimisant l'influence de la topographie. Les mesures sont effectuées avec deux passages (chaque passage consiste à un aller puis un retour). Lors du premier passage, les données topologiques sont faites en mode « Tapping ». La pointe est ensuite portée à la hauteur finale de numérisation. Le second passage est effectué en maintenant la séparation constante entre la pointe et la surface de l'échantillon tout en appliquant une tension à la pointe (Figure 8).

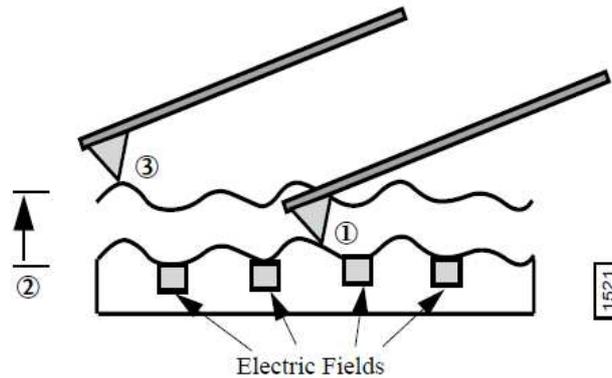


Figure 8 : Schéma du mode « lift »

1- Balayage topographique en mode « Tapping »

2- Augmentation de la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon

3- Balayage en mode « lift » qui suit la topologie en maintenant constante la distance entre la pointe et l'échantillon et mesure les influences électriques.

Les caractéristiques topologiques apparaissent sur les images en mode « lift » car les gradients de force locale sont influencés par la structure de la surface. Les images à champ électrique mesurées par la détection de fréquence montrent souvent des contrastes similaires à ceux de la topologie. L'application d'une tension à travers la pointe permet une meilleure qualité de l'image car cela va augmenter les variations des gradients de force.

III- Microscopie à force atomique conductrice

La microscopie à force atomique conductrice (C-AFM) est une méthode de microscopie à force atomique où la pointe est conductrice sous l'application d'une tension.

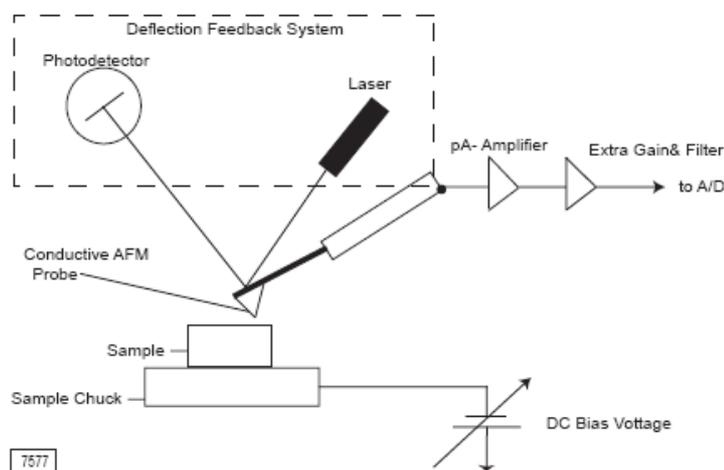


Figure 9 : Schéma d'un microscope à force atomique conductrice (C-AFM).

Il est mesuré le courant qui passe à travers l'échantillon lors de l'application d'une tension entre la pointe et l'échantillon. La pointe balaye l'échantillon en mode contact et image la topologie, un amplificateur linéaire dans une gamme 1 pA à 1 µA mesure le courant qui passe à travers l'échantillon. Les images topologique et de courant sont mesurées simultanément permettant une corrélation directe de la localisation de l'échantillon avec les propriétés électriques. Les images en courant sont représentées en contraste de courant qui varie selon les propriétés de l'échantillon et de la tension appliquée.

Les courants négatifs lorsqu'on applique une tension négative sont en couleur sombre et inversement les courants positives sont en couleur clairs, selon loi d'Ohm : $U = R.I$.

Le C-AFM est très utilisé pour mesurer des films possédant une forte résistivité (courant de fuite dans des oxydes fins par exemple).

Références :

Bouhacina T. , Kopp-Marsaudon S. , Aime J. P.
Evolution des microscopies à sonde locale, domaines d'applications
Spectra 2000 analyse, 1998, 27, 203, 11 – 20

Frétigny C.
Les microscopies de force : Aspects expérimentaux et applications

Application Modules: Dimension and MultiMode Manual
Copyright © [2003] Veeco Instruments Inc.

Annexe B-4 : Pulvérisation cathodique

I- Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à créer un plasma, dont les ions vont frapper une cible constituée du matériau à pulvériser. Grâce à leur vitesse et énergie élevées, les atomes sont éjectés de la cible constituant la cathode et se déposent sur le substrat situé au niveau de l'anode.

Pour créer le plasma, un vide secondaire est créé dans l'enceinte du bâti de pulvérisation cathodique. Après obtention du vide secondaire, un gaz plasmagène, l'argon, est introduit dans l'enceinte et une tension continue ou haute fréquence est appliquée. Une décharge électrique se produit alors, conduisant à l'ionisation du gaz et donc à la création du plasma. Les ions positifs, Ar^+ , sont extraits de ce plasma par la tension continue négative appliquée à la cathode, constituée par la cible. En raison de la différence de vitesse entre les ions et les électrons, un espace sombre appelé gaine se crée autour de la cathode. Entre les parois de cet espace, il existe un champ électrique important qui accélère les ions se dirigeant vers la cathode. Les ions bombardent alors la cible, ce qui s'accompagne de l'éjection des atomes de la cible et de la création d'électrons secondaires. Ces électrons vont alors être accélérés par le champ électrique de l'espace sombre et entrer dans le plasma qu'ils vont entretenir par des collisions avec les atomes d'argon.

Il existe trois principaux types de pulvérisation qui dépendent du champ électrique appliqué : la pulvérisation diode à courant continu, la pulvérisation haute fréquence (radio-fréquence) et la pulvérisation à cathode magnétron. Dans notre cas, le procédé de pulvérisation cathodique RF a été choisi pour l'élaboration des films minces $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x=0 ; 0,5$ et 1).

- **Pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF)**

La pulvérisation radio-fréquence permet d'élaborer avec le même appareillage des films minces conducteurs, isolants ou semi-conducteurs. L'intérêt de la radio-fréquence est qu'une autopolarisation négative se développe sur la surface isolante en contact avec le

plasma grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons. La cible isolante se comporte alors comme un condensateur entre les deux électrodes et il n'y a pas de composante continue dans les courants d'ions et d'électrons. A la fréquence utilisée (13,56 MHz) les ions contrairement aux électrons ne peuvent pas suivre les variations temporelles du potentiel en raison de leur masse. Le phénomène peut alors être représenté par un nuage d'électrons se déplaçant d'une électrode à une autre au sein d'un milieu d'ions peu mobiles. L'électrode porte-cible se comportant comme un condensateur, elle se charge négativement si la cible est isolante en raison du courant d'électrons. Cette charge sera le potentiel d'ionisation de la cible.

II- Paramètres influençant le dépôt

Différents paramètres de dépôt permettent de contrôler la qualité du film mince obtenu par pulvérisation cathodique.

La distance cible-substrat influe sur la vitesse de dépôt. Une distance trop petite augmente les irrégularités à la surface. Une distance trop grande entraîne la diminution de la vitesse du dépôt.

La puissance appliquée a une incidence sur la vitesse de dépôt. Plus la puissance est élevée plus l'épaisseur du film déposée par unité de temps est grande. Les verres chalcogénures présentent une faible conductivité thermique. Ils évacuent mal l'échauffement résultant de la pulvérisation par les ions argon ce qui peut conduire à la détérioration de la cible. Il a été montré qu'une utilisation fréquente d'une puissance supérieure à 30 W conduisait à briser la cible.

La pression d'argon dans l'enceinte est déterminée par le débit d'argon injecté. Cette pression permet de modifier la vitesse de dépôt. Ses variations sont limitées au cours du dépôt car elles jouent sur la stabilité du plasma.

Il est indispensable avant tout dépôt, d'effectuer un « décapage » de la cible afin d'en éliminer les impuretés superficielles. Le décapage de la cible consiste à maintenir un cache devant le substrat pendant la phase de « nettoyage ».

Les dépôts dégradent et peuvent modifier superficiellement la composition de la cible. Pour éviter ces problèmes il est nécessaire de polir la cible avant chaque dépôt.

L'ajustement du temps de dépôt permet de contrôler l'épaisseur des films.

RESUME

Ce travail s'inscrit dans l'étude de matériaux chalcogénures susceptibles d'être utilisés dans le développement de mémoires électriques. Notre but était d'apporter un éclairage sur les matériaux et sur les mécanismes susceptibles d'expliquer les commutations électriques en leur sein. Nous ne nous sommes pas intéressés aux phénomènes de changement de phase cristallisé/amorphe intervenant, par exemple, dans le matériau stoechiométrique $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ et à la base du développement des mémoires PC-RAM (Phase Change Random Access Memory). Nous nous sommes plutôt concentrés sur les phénomènes de commutation électrique pouvant être utilisés dans le développement de mémoires R-RAM (Resistive-Random Access Memory). Deux types de matériaux ont été étudiés : les matériaux Ag-Ge-Se sélectionnés pour le développement de « cellules à métallisation programmable » et les matériaux $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ contenant un excès d'antimoine.

Dans le premier cas, nous avons d'abord réalisé une étude fondamentale du matériau actif $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{100-x}$ sous forme de verre massif et de film mince. La microscopie en champ proche et la spectroscopie Raman ont été les techniques d'analyse de choix au cours de cette étude. Puis nous avons procédé à une étude de la commutation électrique au sein des films minces par une méthode originale : la microscopie à force atomique conductrice. Cette même technique nous a permis d'étudier les phénomènes de commutation électrique dans des films minces préparés par pulvérisation cathodique de cibles $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ contenant un excès d'antimoine ($x = 0.25, 0.5, 1$).

TITLE

Chalcogenides glasses for electrical memory : Characterization by Raman spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy

SUMMARY

Chalcogenide materials which can be used in the development of electrical memory were studied in the course of this work. The aim was to improve our knowledge of the materials and of the mechanisms that could explain the electrical switching. The study was not focused on the crystalline/amorphous phase change phenomena involved, for example, in the stoichiometric material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) at the basis of the development of PC-RAM (Phase Change Random Access Memory). We rather focused on the electrical switching phenomena which can be used in the development of R-RAM memories (Resistive Random Access Memory). Two kinds of materials were studied: Ag-Ge-Se compounds selected to develop "programmable metallization cell" and $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ compounds containing an excess of antimony as compared to the GST phase change material.

First, a structural and electrical investigation of the active material $\text{Ag}_x(\text{Ge}_y\text{Se}_{1-y})_{100-x}$ as a bulk glass and as a thin film was carried out, mainly on the basis of characterization by near field microscopy and Raman spectroscopy. Then, the electrical switching in thin films was investigated with a new method: the conductive atomic force microscopy (C-AFM). The same technique allowed investigating the electrical switching phenomena in thin films prepared by sputtering $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ ($x = 0.25, 0.5, 1$) targets.

DISCIPLINE

Physico-chimie et Chimie des matériaux

MOTS-CLES

Verres chalcogénures, films minces, spectroscopie Raman, microscopie en champ proche, mémoires électriques, pulvérisation cathodique

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Physico-chimie des Matériaux Désordonnés et Poreux (PMDP)- UMR CNRS 5253-07
Institut Charles Gerhardt
Université Montpellier II – CC003 – Place Eugène Bataillon – 34095 Montpellier Cedex 05