

Séparation de Phases et Conductivité Ionique dans les Verres Chalcogénures: Une étude par Microscopies en Champ Proche

Andrea Piarristeguy, Michel Ribes, Annie Pradel

Institut Charles Gerhardt
Équipe Chalcogénures et Verres, UMR 5253 CNRS
Université Montpellier 2, Montpellier, FRANCE

Michel Ramonda

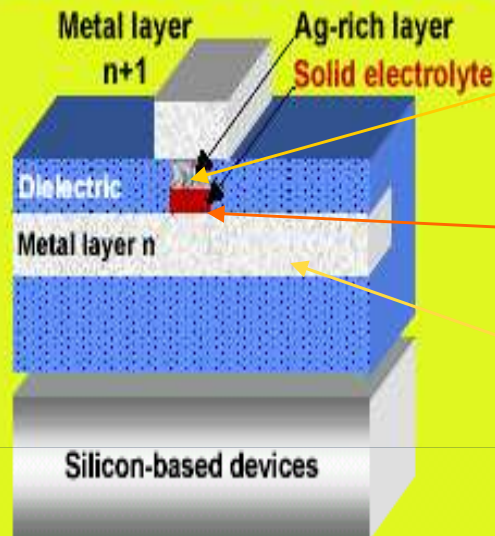
Laboratoire de Microscopie en Champ Proche (LMCP)
Université de Montpellier 2, Montpellier, FRANCE

Application: Mémoires électriques

« Programmable Metallization Cell (PMC) Memory Devices »

■ Système: Verres Ag-Ge-Se(S)

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



Anode: Ag ou Matériau contenant Ag

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

Cathode: Métal inerte
(Cr, Ni..)

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

... création de chemins métalliques?

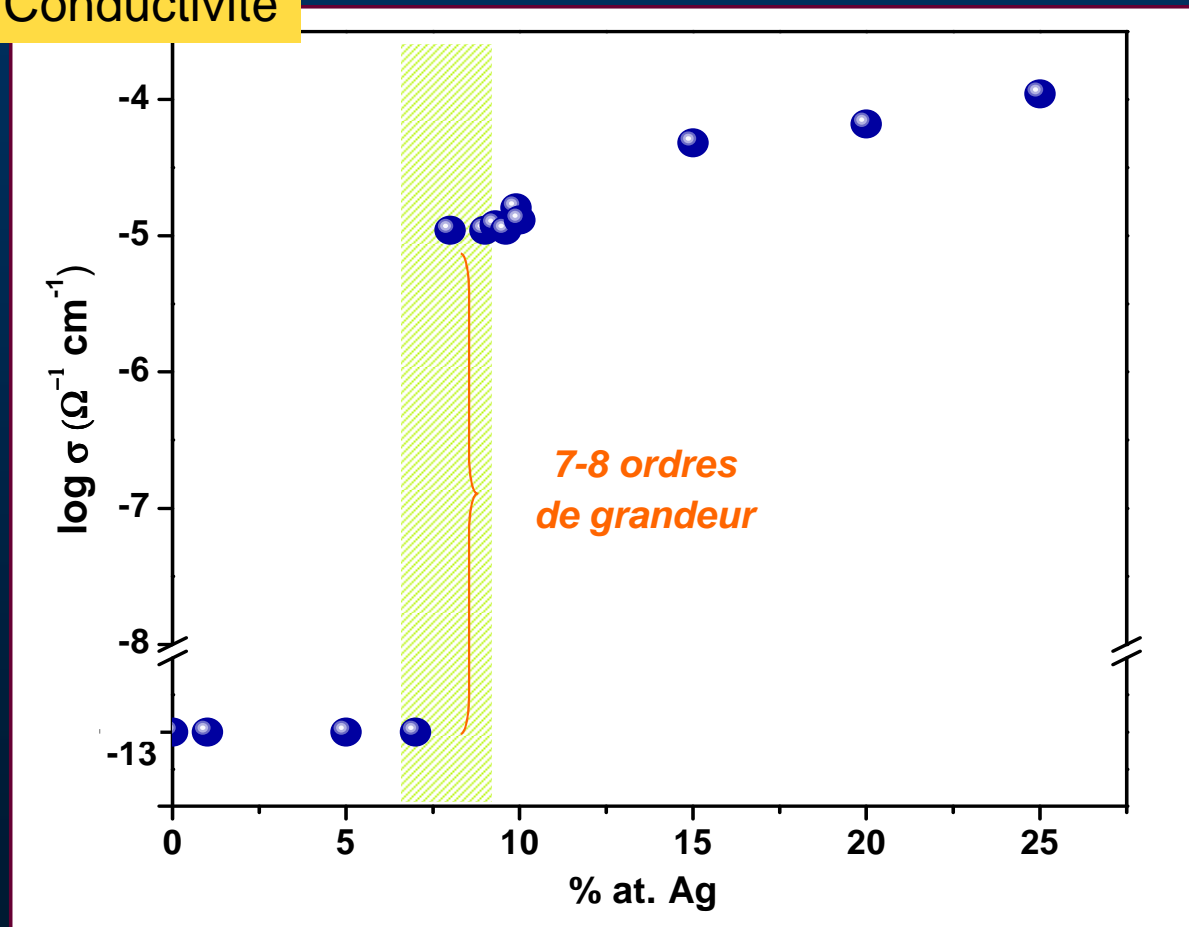
... percolation de zones riches en argent?

Structure / propriétés électriques

Verres massifs



Conductivité



**Saut brusque dans la
courbe « conductivité vs
teneur en Ag »
pour 8-10% at. Ag**

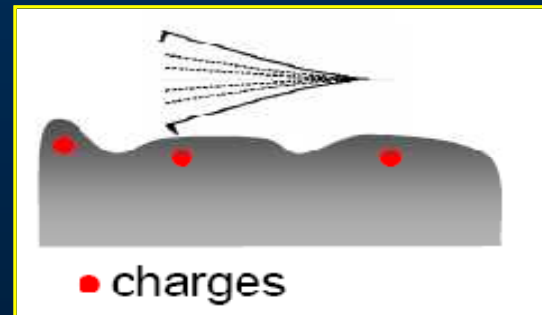
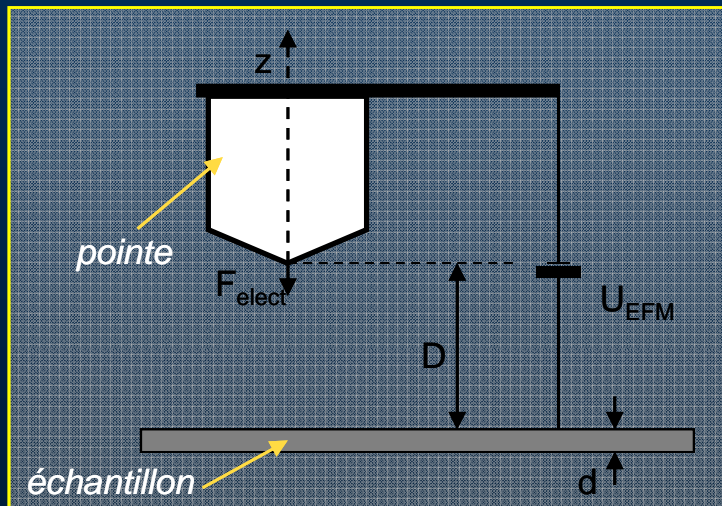
Étude microstructurale : FE-SEM et EFM

■ FE-SEM - Microscopie électronique à effet de champ

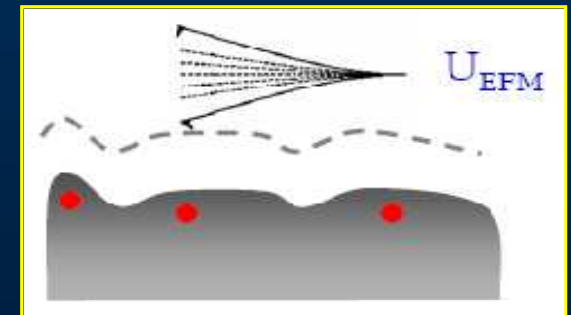
→ Hétérogénéité chimique

■ EFM - Microscopie à force électrostatique

→ Hétérogénéité électrique



1^{er} balayage:
Topographie



2^{eme} balayage:
EFM

Tension appliquée entre l'échantillon et la pointe du cantilever AFM

Constante diélectrique élevée ↔ attraction forte

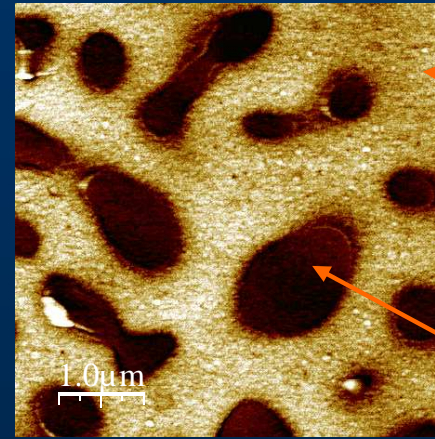
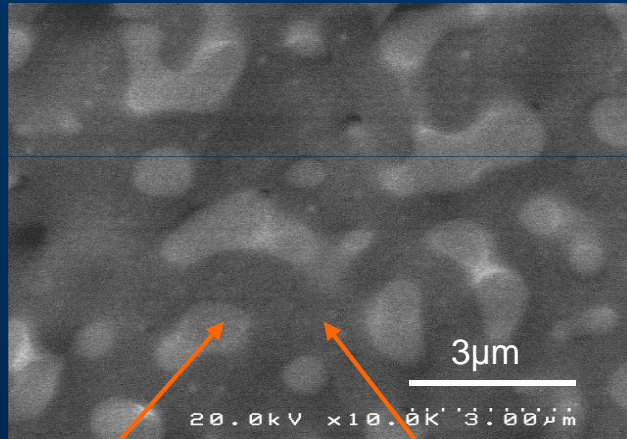
Constante diélectrique faible ↔ attraction faible

Étude microstructurale : FE-SEM et EFM

FE-SEM

EFM V = - 5V

Ag5



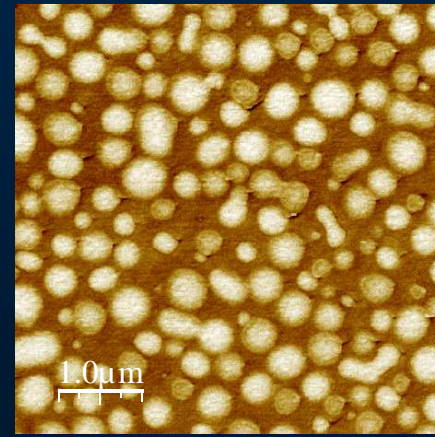
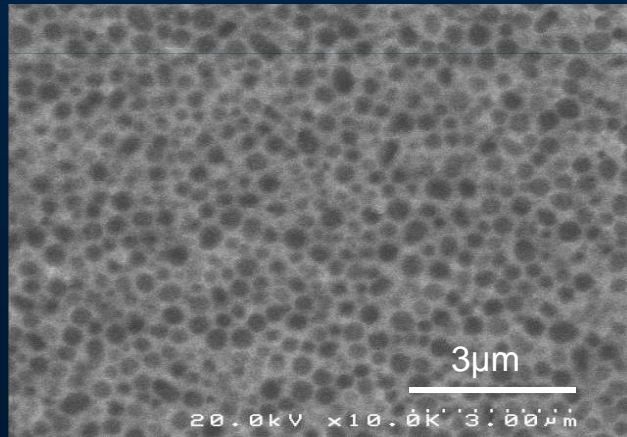
Zone Claire
(phase riche en argent)

Zone Sombre
(phase pauvre en argent)

Zone Claire
(phase pauvre en argent)

Zone Sombre
(phase riche en argent)

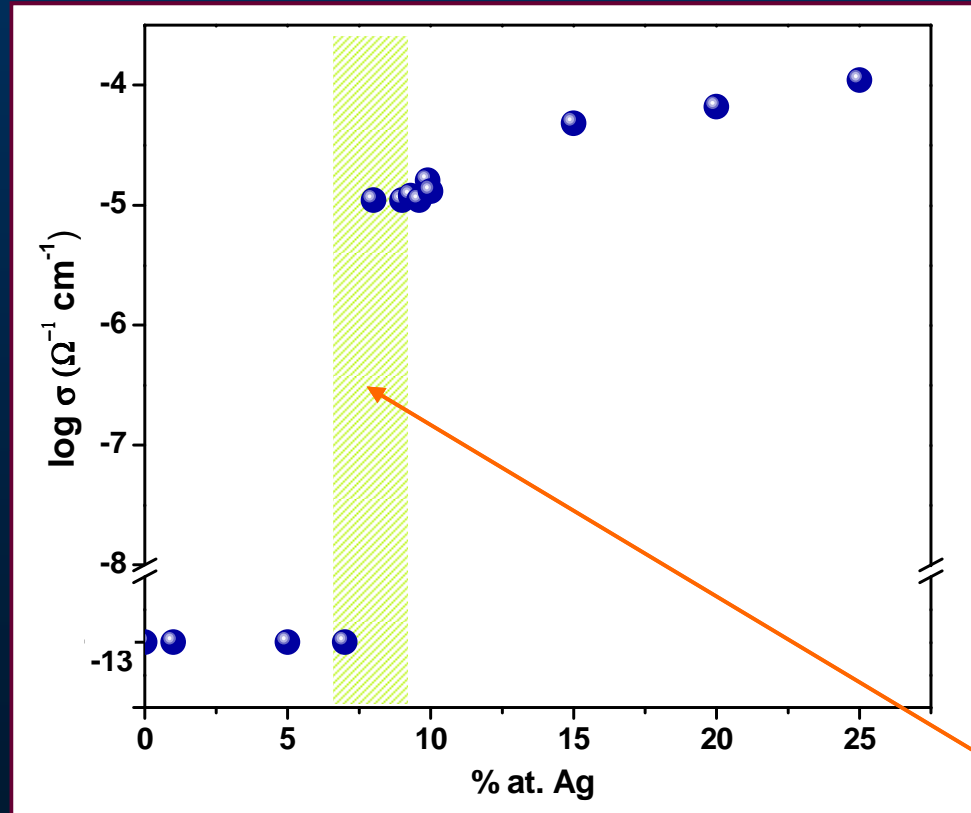
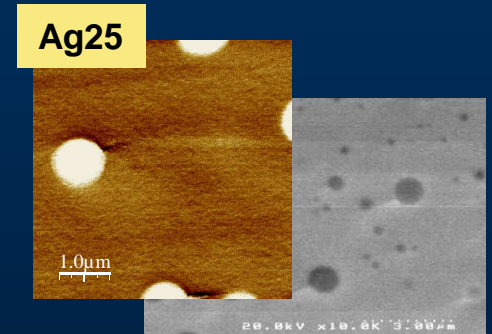
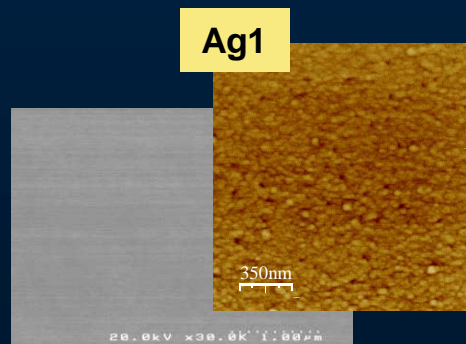
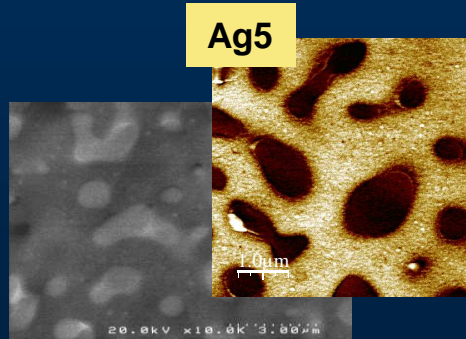
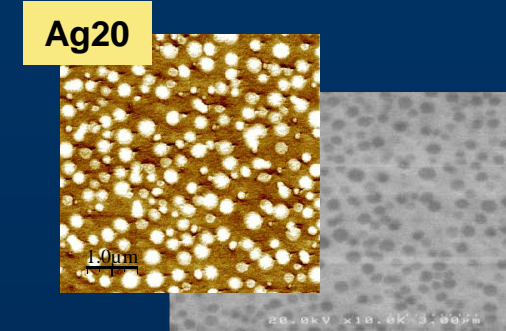
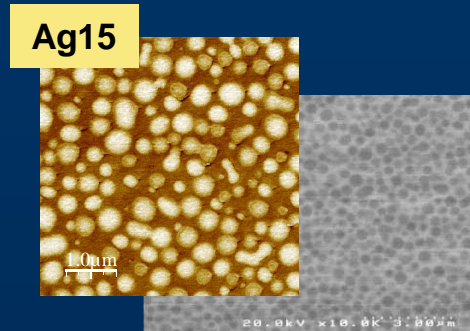
Ag15



Étude microstructurale des verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_{100-x}$

Systeme : $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_{100-x}$
avec $x = 1, 5, 15, 25$ % at. (Agx)

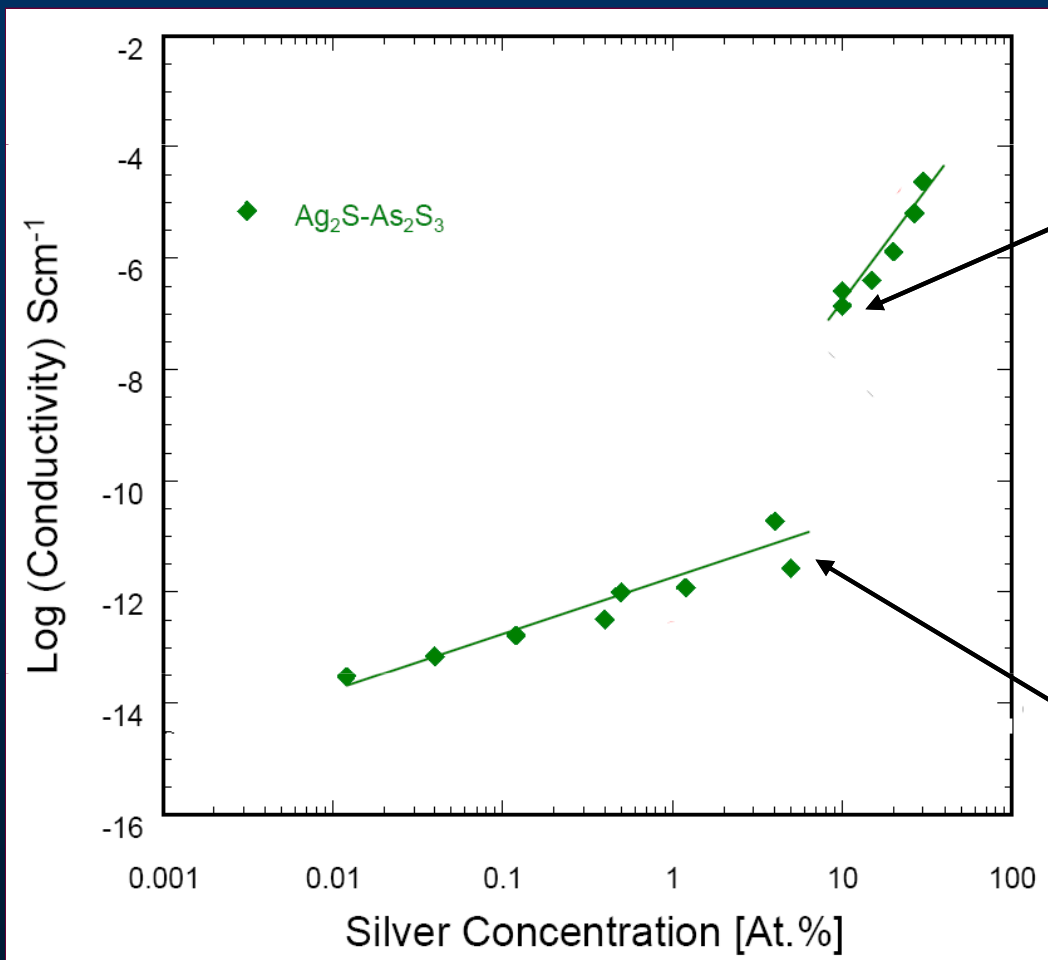
Hétérogénéités
électriques



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

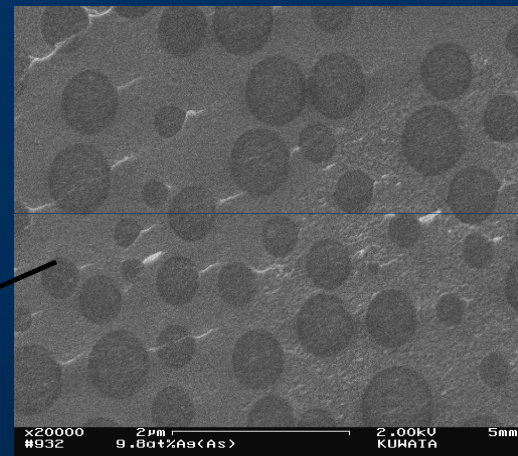
Seuil de percolation

Étude microstructurale des verres Ag-As-S



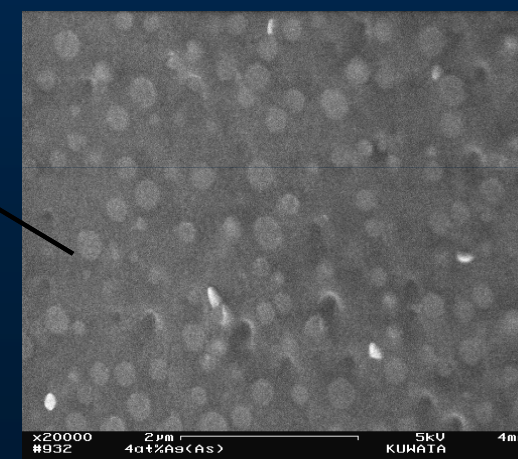
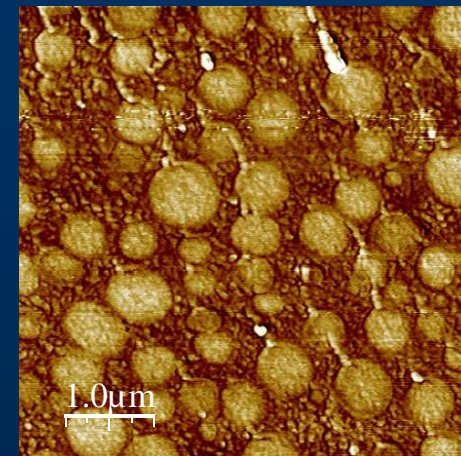
A. Pradel, N. Kuwata, M. Ribes, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, 1561 (2003).

FE-SEM

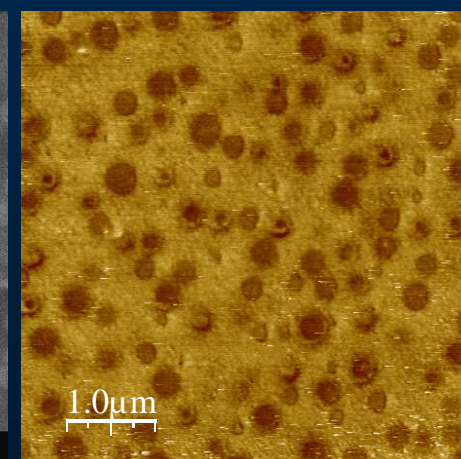


Ag₂S-As₂S₃ (10%Ag)

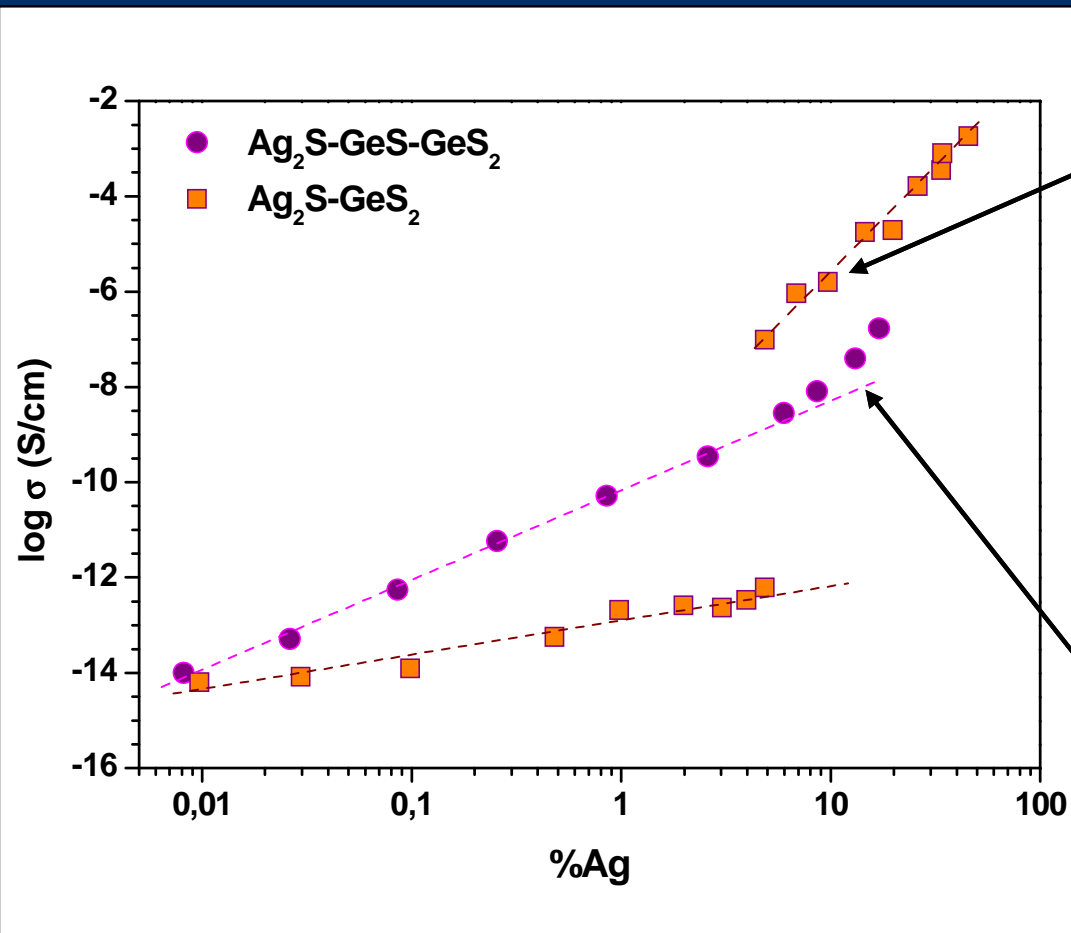
EFM -3V



Ag₂S-As₂S₃ (4%Ag)



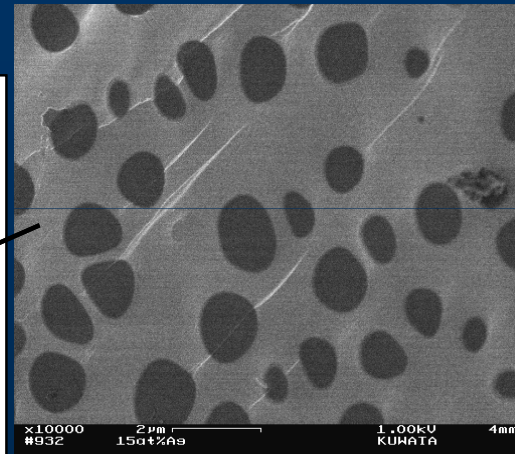
Étude microstructurale des verres Ag-Ge-S



E. Bychkov, V. Tsegelnik, Yu. Vlasov, A. Pradel, M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids* 208, 1 (1996).

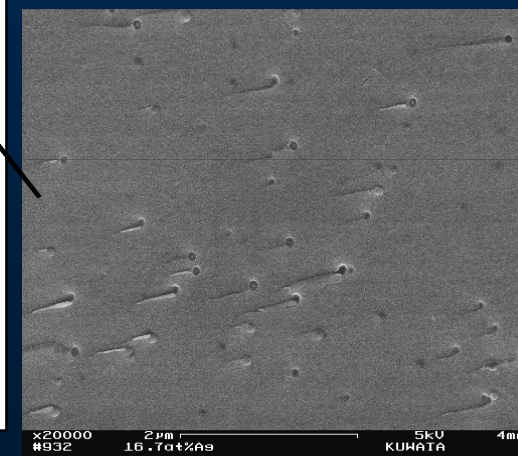
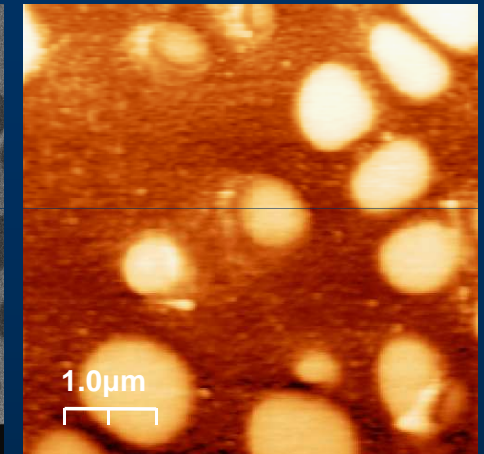
A. Pradel, N. Kuwata, M. Ribes, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, 1561 (2003).

FE-SEM

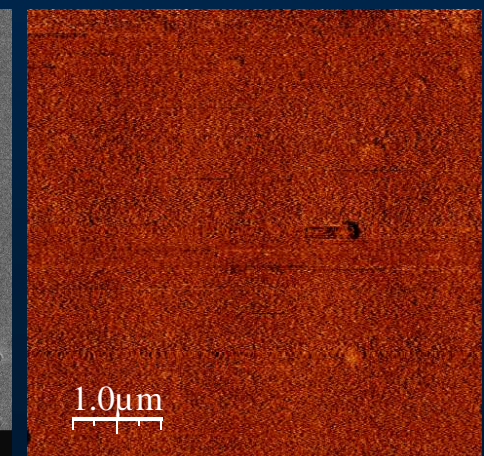


$\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$ (15%Ag)

EFM -3V



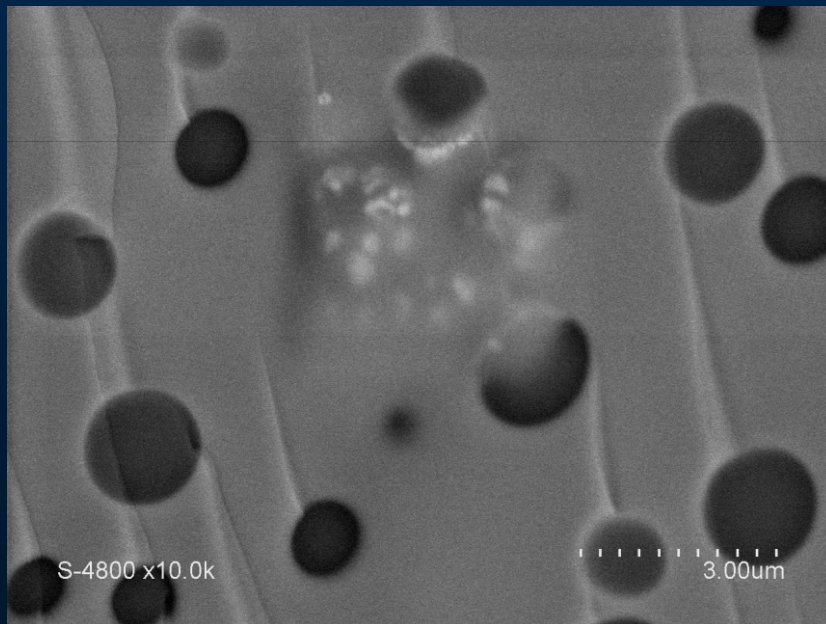
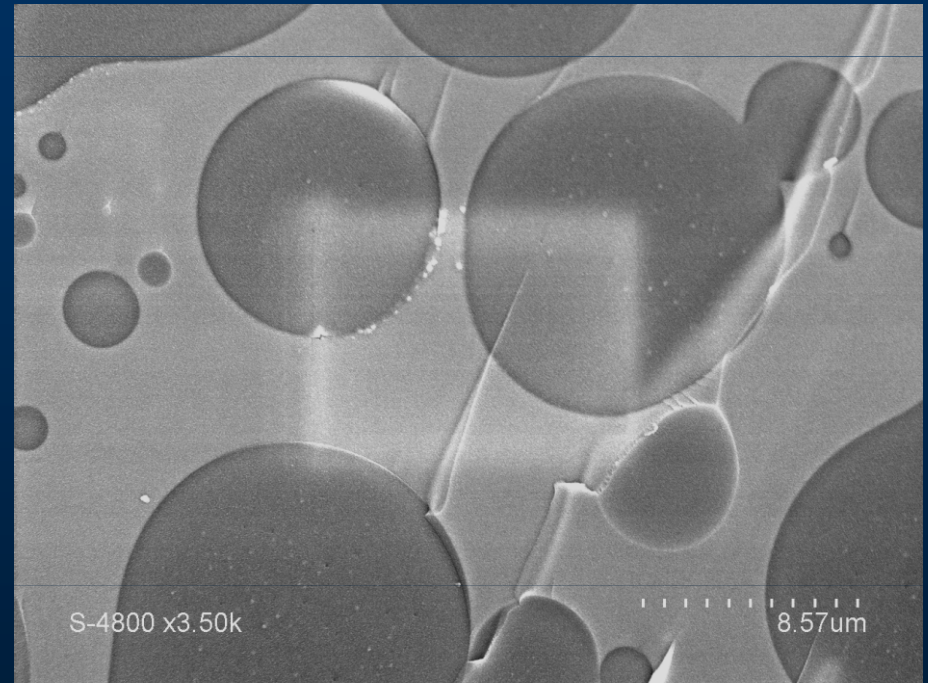
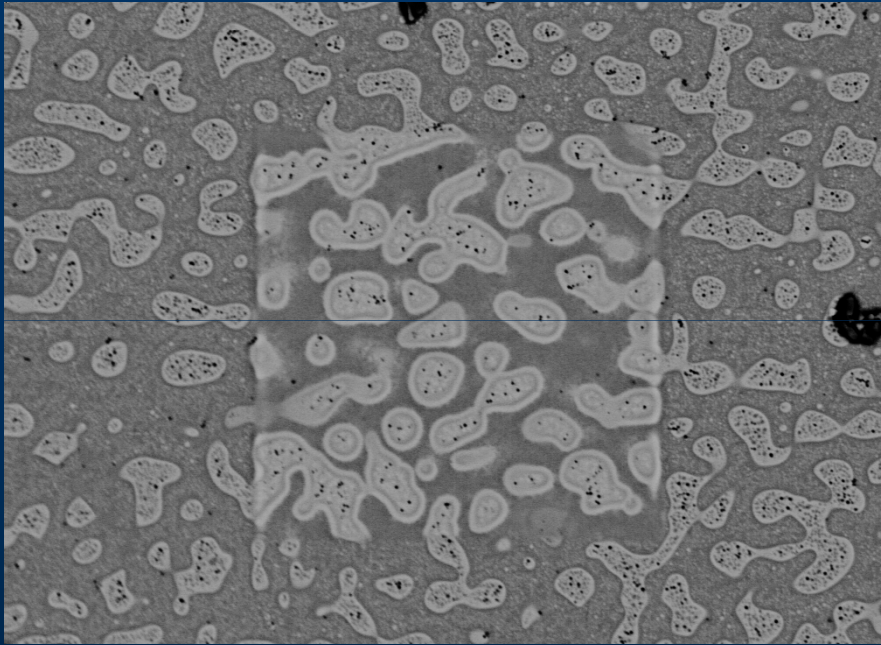
$\text{Ag}_2\text{S-GeS-GeS}_2$ (16,7%Ag)



Verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_{100-x}$



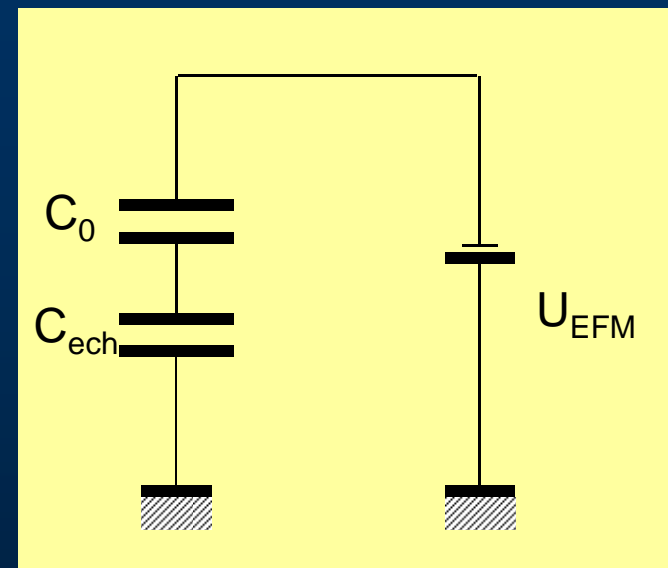
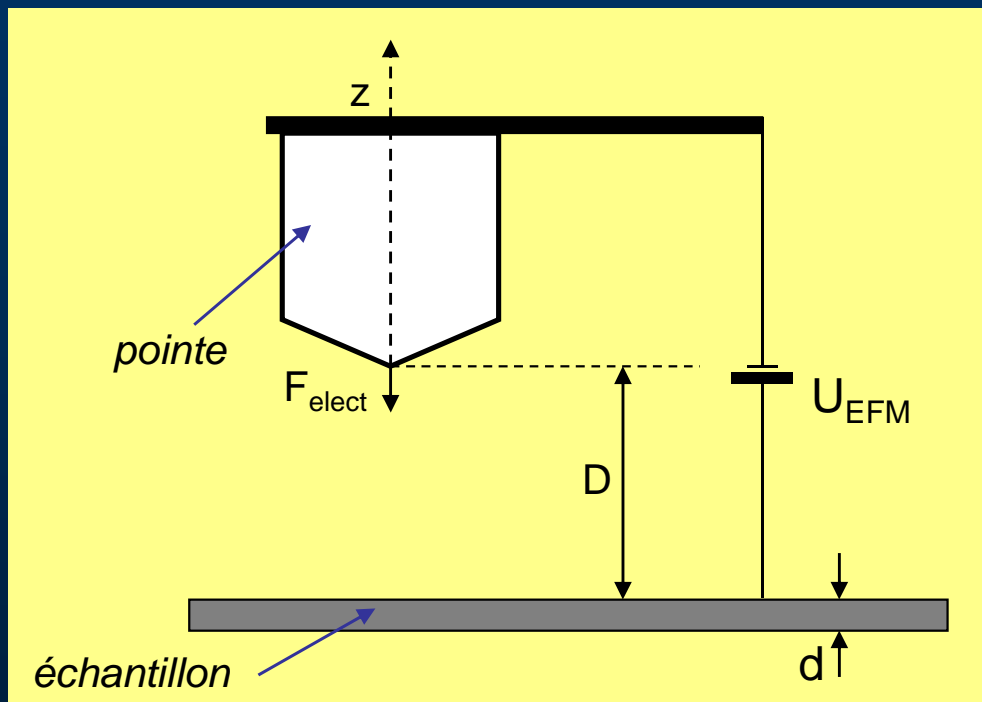
Composition : EDX, microsonde...



Microscopie à Force Electrostatique

➔ Le changement en fréquence est proportionnel au gradient de force électrique qui agit sur la pointe du cantilever :

$$\Delta f = \frac{-f_o}{2k} \frac{\partial F_{elec}}{\partial z}$$



Force Electrique: $F_{elec} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2$



$$\Delta f = \frac{f_o}{2k} \frac{S \epsilon_o \epsilon_{sample}^3}{(D \epsilon_{sample} + d \epsilon_o)^3} V^2$$



$$\Delta f \approx \frac{\epsilon_o S}{\underbrace{\left(D + \frac{d \epsilon_o}{\epsilon_{sample}}\right)^3}} V^2$$

parabole

Concavité

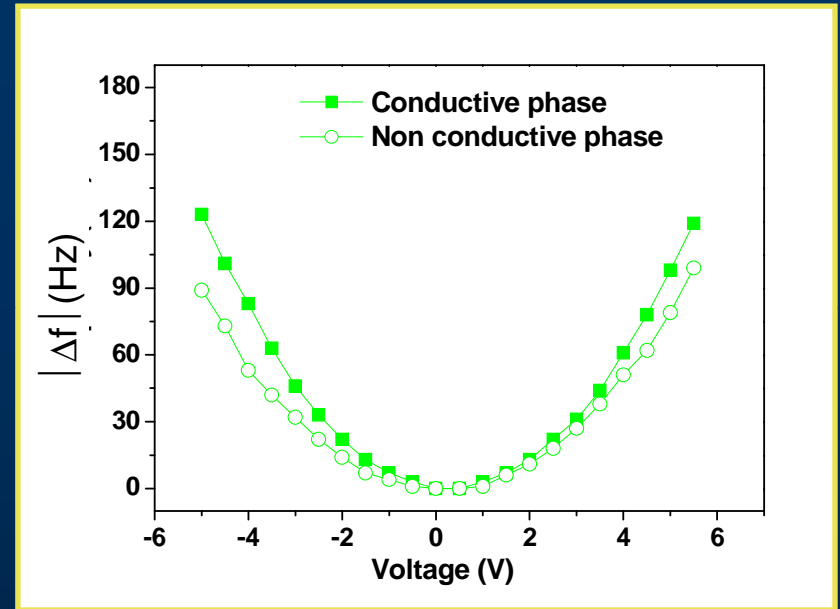
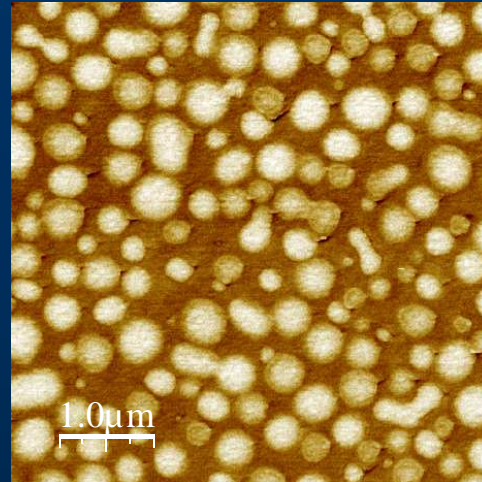
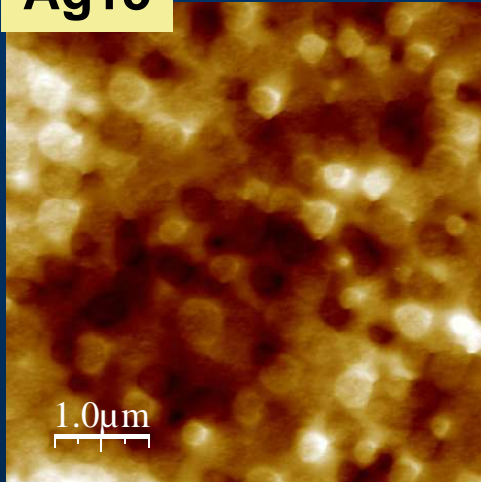


$\epsilon_{échantillon}$
Concavité

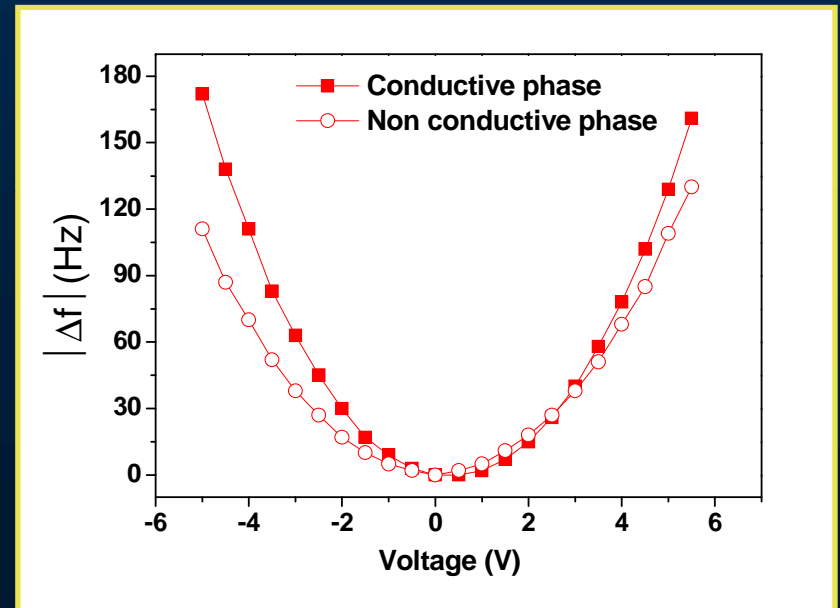
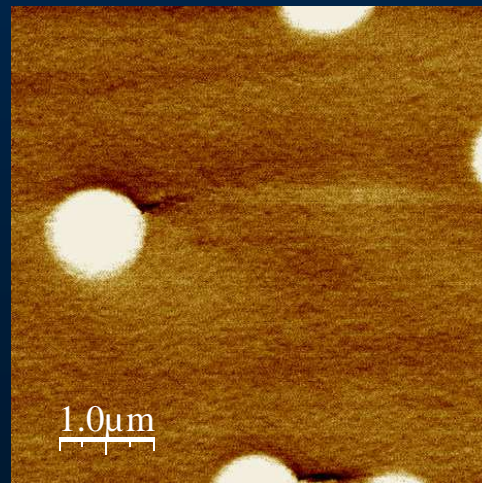
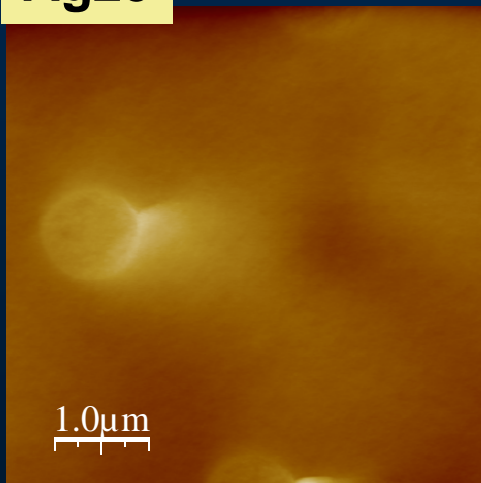
Permittivité relative de chaque phase : EFM

Analyse qualitative

Ag15



Ag25

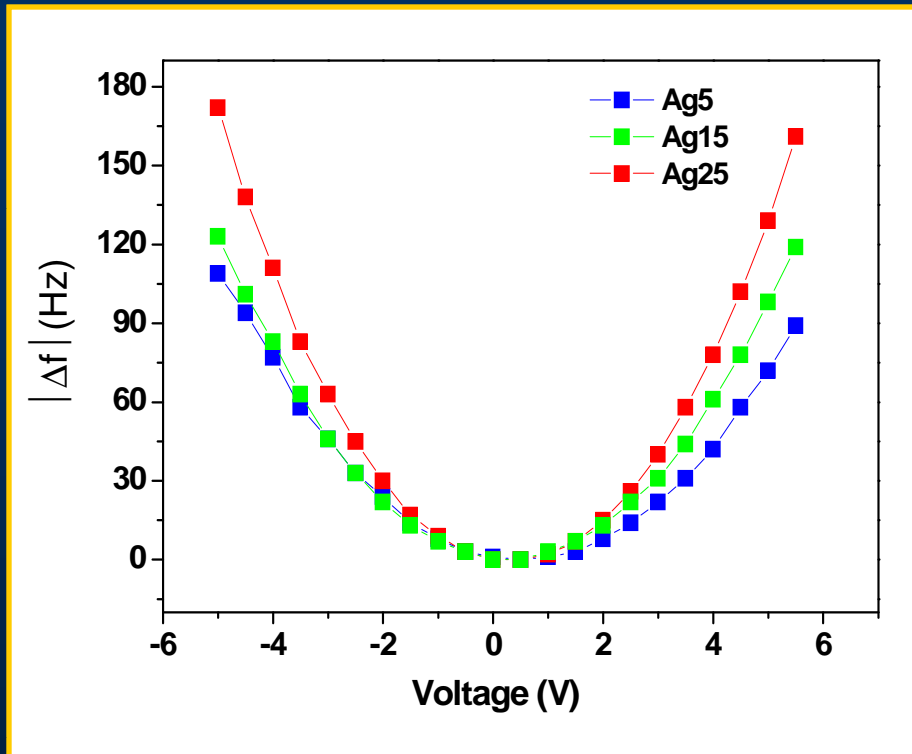


Topo

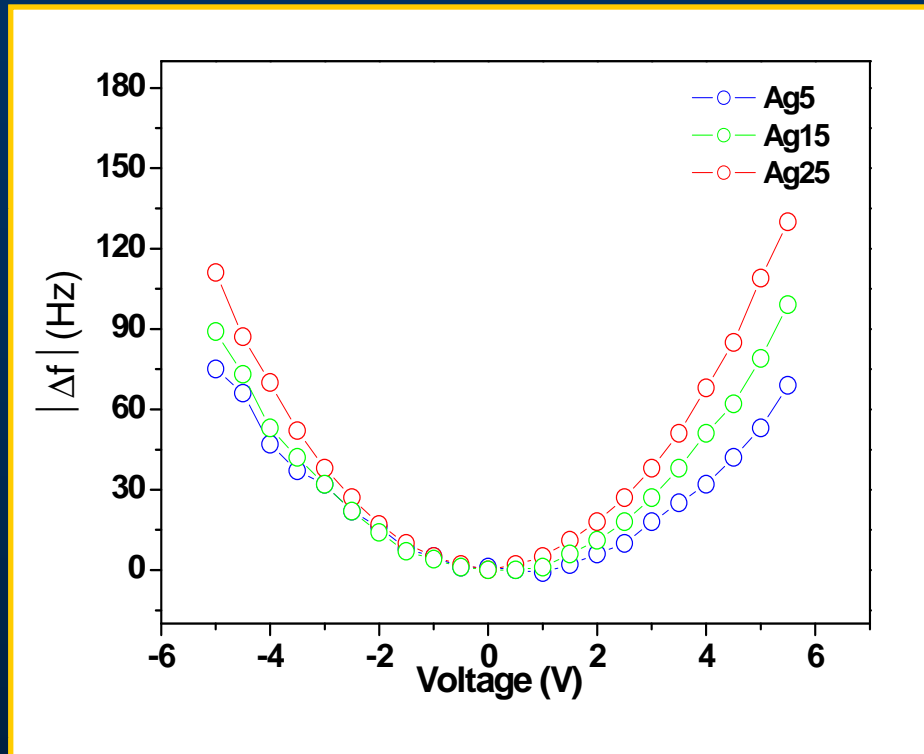
V = -6V

Permittivité relative de chaque phase : EFM

Phase conductrice



Phase non conductrice

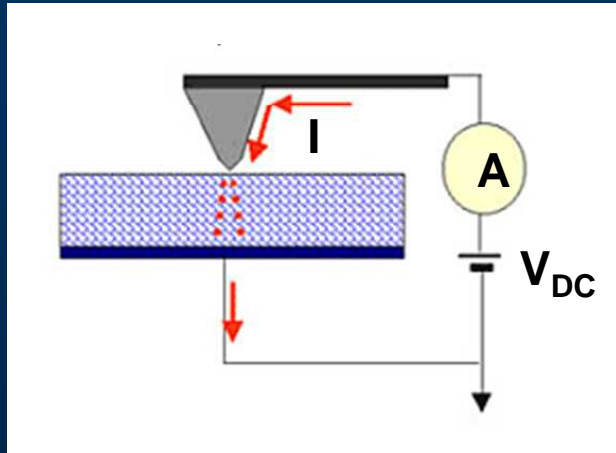


La différence en concavité reflète une différence en constante diélectrique.

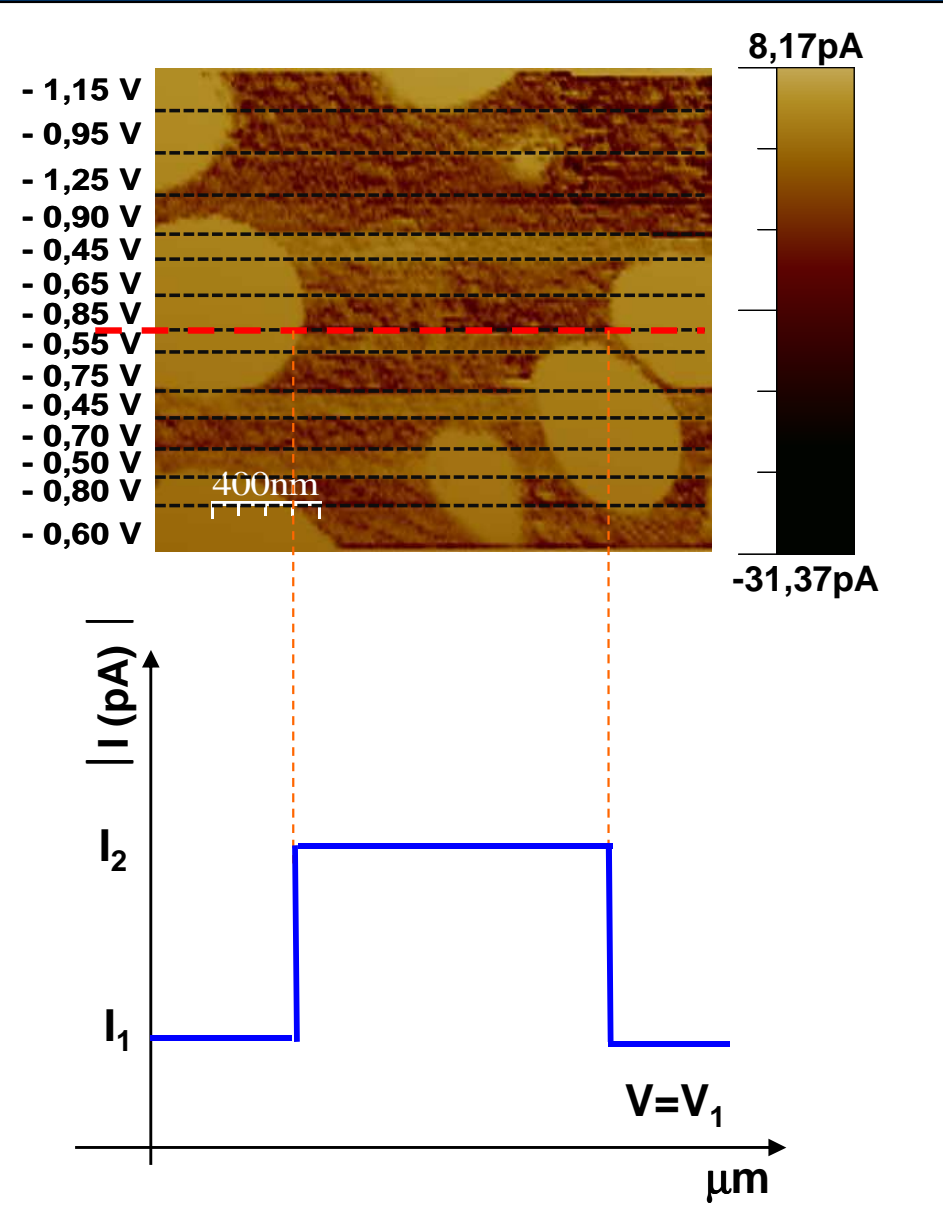
Ni la phase riche en argent ni la phase pauvre en argent n'ont la même constante diélectrique quand on change la teneur en argent. Leur composition chimique change donc avec la teneur en argent -

Conductivité de chaque phase : C-AFM

- ✓ C-AFM: Microscopie à force atomique conductrice
(*Conductive Atomic Force Microscopy*)



Le courant qui traverse la *phase riche en Ag* augmente avec la tension appliquée, alors que pratiquement aucun courant ne passe dans la *phase pauvre en Ag*.

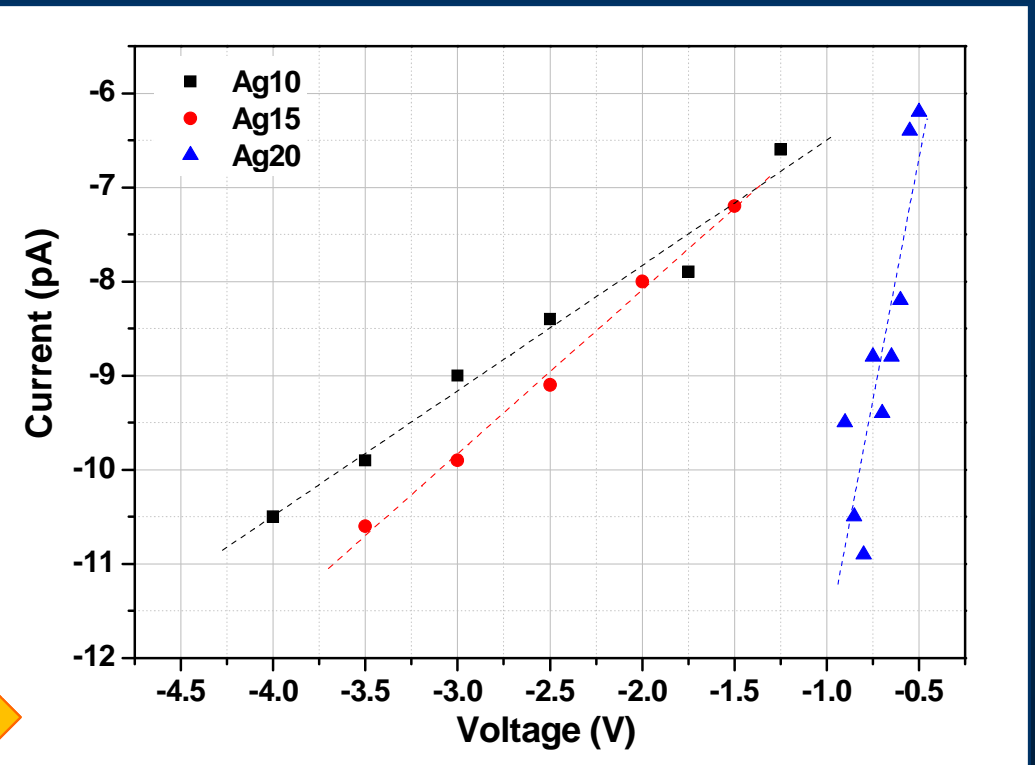


Conductivité de chaque phase : C-AFM

- ✓ C-AFM: Microscopie à force atomique conductrice
(*Conductive Atomic Force Microscopy*)

Évaluation qualitative de la conductivité

Si le contact est supposé circulaire et *ohmique*, la relation entre la *résistance R* et la *résistivité ρ* est donnée par la formula; $R \sim \rho / 4r$ où *r* est le rayon du contact.



Pour un rayon de la pointe : $r \sim 10 \text{ nm}$

σ varie de $0,3 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

à $3 \times 10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

avec l'augmentation de la teneur en argent dans les verres.

Conclusion

■ Verres Ag-Ge(As)-Se(S)

➔ Hétérogénéités électriques dues à une séparation de phases.

➔ Existence d'un seuil de percolation avec une augmentation abrupte de la conductivité.

■ Verres $Ag_x(Ge_{0.25}Se_{0.75})_{100-x}$

➔ Avec l'augmentation de la teneur en argent, la composition des phases riches et pauvres en argent changent.

➔ Complémentarité entre l'EFM et C-AFM.

Conclusion

■ Verres Ag-Ge(As)-Se(S)

- ➔ Hétérogénéités électriques dues à une séparation de phases.
- ➔ Existence d'un seuil de percolation avec une augmentation abrupte de la conductivité.

■ Verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_{100-x}$

- ➔ Avec l'augmentation de la teneur en argent, la composition des phases riches et pauvres en argent changent.
- ➔ Complémentarité entre l'EFM et C-AFM.

Merci beaucoup pour votre attention !!