

Institut Charles Gerhardt Montpellier Groupe «Verres et Matériaux Chalcogénures»

PRÉSENTATION DU GROUPE DE RECHERCHE

L’Institut Charles Gerhardt est une unité mixte de recherche (UMR 5253 Université Montpellier II, CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Université Montpellier I) au sein de laquelle œuvre une partie importante des chimistes montpelliérains intéressés par la chimie moléculaire et les matériaux. Il comporte huit équipes de recherche parmi lesquelles l’équipe « physico-chimie des matériaux désordonnés et poreux ». Dans cette équipe, le groupe « Verres et Matériaux Chalcogénures » a une activité importante dans le domaine des verres et des amorphes.

L’équipe comprend des personnels permanents : Annie Pradel Directeur de Recherches CNRS (animateur) ; Philippe Jund Professeur (modélisation) ; Michel Ribes Professeur ; Joël Sarradin Ingénieur de Recherche (ionique, électrochimie) ; Caroline Vigreux Maître de Conférence (optique) ; Pascal Yot Maître de Conférence (nanocomposites).

Sont également présents des chercheurs invités et des post-docs.

Ce groupe trouve ses racines dans les activités initiées dans les années 80 par Michel Ribes qui fut le premier à synthétiser des verres chalcogénures conducteurs ioniques par ions Ag^+ ou Li^+ .

Les activités de l’équipe concernent l’étude de matériaux essentiellement chalcogénures, cristallisés ou vitreux, massifs ou sous forme de films minces, dont les applications se situent dans les domaines de l’ionique

du solide, de l’optique intégrée infrarouge et du stockage de l’information.

Certains travaux sont dans le droit fil des activités historiques de l’équipe : il s’agit des travaux qui se situent dans le domaine de l’ionique du solide. Mais ils se sont largement renouvelés au cours des années à la fois par les moyens mis en œuvre comme les méthodes de simulation par dynamique moléculaire pour aborder l’étude de la diffusion ionique dans les verres chalcogénures, par les applications visées à savoir les mémoires électriques PMC (programmable metallization cells) qui sont des dispositifs qui fonctionnent à l’échelle nanométrique ce qui nous pousse à utiliser de nouvelles techniques d’investigation comme les microscopies en champ proche (AFM ou EFM), ou même par une problématique nouvelle : nous venons en effet de démarrer des travaux qui s’intéressent aux effets de taille/confinement et à l’existence de ruptures dans les lois d’échelle quand la taille des systèmes devient nanométrique. Pour cela nous préparons des matériaux composites nanostructurés et étudions les effets de taille sur les propriétés de conduction ionique.

L’étude des propriétés de transparence IR dans les couches minces chalcogénures et son extension vers l’optique intégrée infrarouge, débutées il y a huit ans, ont désormais pris de l’ampleur et se poursuivront dans les années à venir avec le développement de guides d’onde, briques de base des composants optiques, capteurs, interféromètres spatiaux,

pouvant fonctionner du proche au lointain infrarouge.

Enfin et il s’agit là d’une véritable ouverture pour notre équipe, nous amplifierons l’étude, abordée depuis quelques mois, des phénomènes photo-induits dans les verres de chalcogénures et plus particulièrement l’étude des processus fondamentaux qui interviennent à l’échelle nanométrique dans ces matériaux sous l’effet de pulses optiques intenses et qui sont à l’origine des changements de phase utilisés pour la réalisation des mémoires optiques de type DVD-RAM et DVD-RW. Cet effet peut aussi être interprété comme un effet de confinement et rejoint ainsi les préoccupations évoquées ci-dessus.

RÉSULTATS RÉCENTS ET PROJET DE RECHERCHE

Un bref résumé des résultats obtenus ces dernières années et leurs perspectives de développement vont être maintenant décrits. Le détail des travaux les plus récents peut être trouvé dans les thèses et publications citées dans cet article.

CHALCOGÉNURES ET DIFFUSION DANS LE SOLIDE

Structure, dynamique et modélisation

La relation « structure – conductivité électrique » a été abordée au travers de deux types d’étude :

- l’évolution de la conductivité électrique de verres thiogerma-nates et thioarseniates dopés par des ions argent a été expliquée par la présence de sépara-tions de phase mises en évidence par microscopie

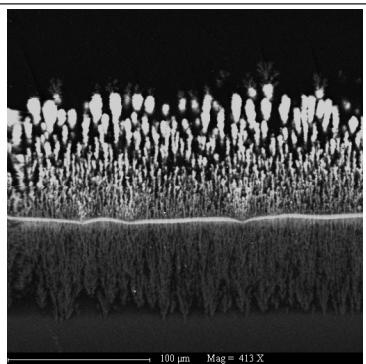


Image MEB d'une coupe d'un composite SiO_2/AgI préparé par électrocristallisation : mise en évidence de la formation de AgI dans les pores du vycor

électronique à effet de champ mais aussi par microscopie à force atomique (AFM) et à force électrique (EFM);

- une analyse très fine par diffraction des rayons X à différentes températures de la structure d'un matériau chalcogénure cristallisé (mais présentant un désordre dans le sous réseau cationique), à savoir une argyrodite substituée $\text{Ag}_x\text{GeSe}_5\text{I}$, a permis d'expliquer pourquoi un écart à la loi d'Arrhenius était observé sur la courbe de conductivité. De façon plus générale, nous avons tenté de décrire les phénomènes de conductivité dans les superconducteurs ioniques vitreux ou cristallisés en proposant une courbe « maîtresse » qui rend compte de la coopérativité des mouvements dans le matériau. Les simulations en dynamique moléculaire restent un des points forts de l'étude de la diffusion ionique dans les verres de chalcogénure. Un dernier travail sur la matrice vitreuse GeS_2 est en train de s'achever : il s'agit de l'étude de l'influence de la vitesse de trempe (très élevée en simulation) sur les caractéristiques structurales de nos verres. L'étude des propriétés de diffusion du sodium et de l'argent dans la matrice thiogermanate va faire l'objet des travaux ultérieurs.

L'étude des séparations de

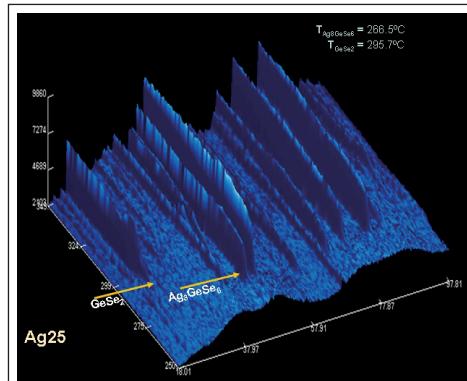
phase dans les verres chalcogénures se poursuivra d'autant plus qu'on peut penser qu'ils jouent un rôle essentiel dans le fonctionnement des mémoires PMC. Nous nous intéressons donc particulièrement aux verres $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{S}(\text{Se})$. Par ailleurs nous essaierons de mieux comprendre la nature des deux régimes de conduction qui existent aux basses et hautes teneurs en modificateurs, qu'il y ait ou non séparation de phase.

L'étude des effets de taille sur les propriétés de conduction mis en évidence par Liang dans les années 70 mais dont l'explication reste controversée ne fait que commencer dans notre équipe. Notre originalité est d'utiliser les phénomènes de séparation de phase dans les verres du système $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ pour réaliser les composites. Ainsi nous nous intéressons plus particulièrement à des composites de type $x\text{MI}-(1-x)$ « verre de silice poreux » avec $M=\text{Ag}, \text{Li}$. Maintenant que nous maîtrisons la préparation des composites par diverses voies de synthèse, nous allons nous attacher à leur caractérisation électrique. Dans chacun des cas, l'étude de la conductivité sera reliée à l'étude systématique de la structure des composites afin de tenter d'expliquer les phénomènes observés. Ainsi nous mesurerons l'influence de la dimensionnalité de l'espace, de la taille des domaines de phase conductrice et du rapport entre phase conductrice et phase isolante (taille, proportion...) sur la conductivité.

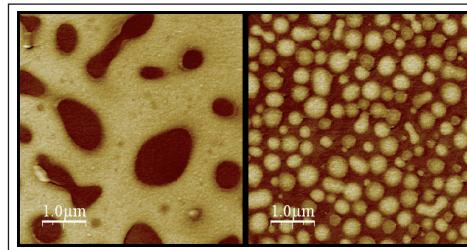
Applications aux mémoires électriques

Dans ce domaine ce sont surtout les aspects fondamentaux qui seront explorés.

Pour comprendre le phénomène régissant le saut de conductivité lors de l'application d'une tension (la création de chemin de conduction entre



Recrystallisation du verre $\text{Ag}_{25}(\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75})_{75}$ observée par thermodiffraction neutronique



Images en microscopie en champ proche de verres $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75})_{100-x}$: mise en évidence d'hétérogénéités électriques

zones riches en argent a été proposée mais aucune évidence expérimentale n'a été apportée pour conforter cette hypothèse), nous avons commencé une étude structurale et électrochimique des couches chalcogénures concernées et en particulier des couches $\text{Ag}-\text{Ge}-\text{S}(\text{Se})$. Nous souhaitons, en particulier, étudier les séparations de phase dans les couches minces $\text{Ag}-\text{GeSe}_x$ par microscopie électrique à effet de champ (inhomogénéités chimiques) et microscopie sous champ électrique (EFM) (inhomogénéités électriques), réaliser des études XANES modulées in-situ pour mesurer directement l'état chimique de l'argent sous pulses électriques et étudier le rôle du champ électrique sur les processus d'oxydo-réduction par voltamétrie cyclique.

CHALCOGÉNURES POUR LE STOCKAGE OPTIQUE DE L'INFORMATION

Dans ce projet qui concerne les matériaux chalcogénures à changement de phase sous irra-

diation laser, éléments essentiels des principaux supports optiques du stockage de l'information, notre implication restera essentiellement fondamentale. Nous essaierons de comprendre les mécanismes d'amorphisation du chalcogénure ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) essentiellement) lors de l'application d'un pulse optique intense sur la structure sandwich constituant la part active du support optique.

Les résultats obtenus à partir de mesures EXAFS ou de mesures de diffraction X sous pression indiquent que l'amorphisation du matériau GST est un phénomène complexe et non une classique mise en désordre du réseau covalent. Par ailleurs plusieurs paramètres peuvent jouer un rôle non négligeable dans le changement de phase qui se produit dans GST lors de l'inscription d'un bit dans la mémoire optique : la pression (puisque le matériau est pris en sandwich entre deux films de ZnS-SiO_2), la nature du chauffage (l'irradiation laser génère forcément un grand nombre de porteurs hors équilibre qui peuvent modifier de façon significative les liaisons interatomiques dans les matériaux intrinsèquement métastables que sont les chalcogénures).

Nous nous proposons donc de réaliser un certain nombre d'expériences qui permettront de comprendre le rôle des différents facteurs. Nos études s'appuient souvent sur l'utilisation des grands instruments, seuls capables de fournir assez de puissance pour étudier des couches nanométriques mais aussi sur certains dispositifs disponibles au laboratoire qui permettent d'aborder les études par un biais original (appareillage d'hypertrempe pour préparer les formes métastables ou amorphes sous forme massive, diffractomètre X équipé d'une enclume diamant pour étudier les effets de pression). Nous

étendrons par ailleurs nos études à d'autres matériaux comme le matériau AIST utilisé dans les disques réinscriptibles et les autres phases du quasibinaire $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$.

Pour étudier l'influence de la pression, ce sont des mesures de diffraction et des expériences XAFS sous pression qui seront réalisées à ESRF et Spring8 (les résultats des premiers runs sont en cours d'exploitation). Ces travaux seront complétés par des mesures en spectroscopie Raman sous pression réalisées à Montpellier où l'équipement vient d'être installé.

L'étude de la structure électronique de GST sera abordée par le biais de mesure par spectroscopie de photoémission X (XPS) réalisées à partir de source synchrotrons.

Des mesures en absorption X (Spring8) et en diffusion des neutrons (ILL) permettront d'explorer la structure de la phase liquide et de voir comment elle est reliée à celle de la phase amorphe.

Enfin, pour compléter le travail expérimental et tenter de confirmer les mécanismes proposés pour expliquer les changements de phase, nous proposons de réaliser des simulations en dynamique moléculaire "ab initio".

CHALCOGÉNURES ET OPTIQUE INTÉGRÉE INFRAROUGE

À l'avenir, nous nous consacrerons surtout au développement de composants passifs. Nous viserons à la fois le moyen et le lointain IR ce qui nécessitera le développement de deux types de guides d'onde.

Les composants pour le moyen IR fonctionnant jusqu'à 12 voire 18 microns sont essentiellement composés de matériaux séléniums. Forts d'une longue expérience dans le dépôt et

la gravure de ce type de couches chalcogénures, nous espérons pouvoir rapidement réaliser les premiers composants modélisés à l'IMEP et procéder aux premiers tests de guidage. Cette étape qui permettra d'aborder les problèmes cruciaux de perte de propagation est déterminante pour valider la viabilité du composant.

Nous continuerons en parallèle les travaux sur le développement de guides d'onde pour l'interférométrie spatiale. Ceux-ci nécessitent l'utilisation de matériaux tellurures, seuls transparents jusqu'à 20 microns. Seules les méthodes de co-évaporation permettent l'obtention de couches épaisses. En effet on ne peut longtemps envisager le dépôt de couches complexes par la méthode d'évaporation classique et l'utilisation de la pulvérisation cathodique radiofréquence est prohibée vu l'épaisseur des couches à obtenir (plusieurs microns). Nous venons d'acquérir l'appareillage nécessaire.

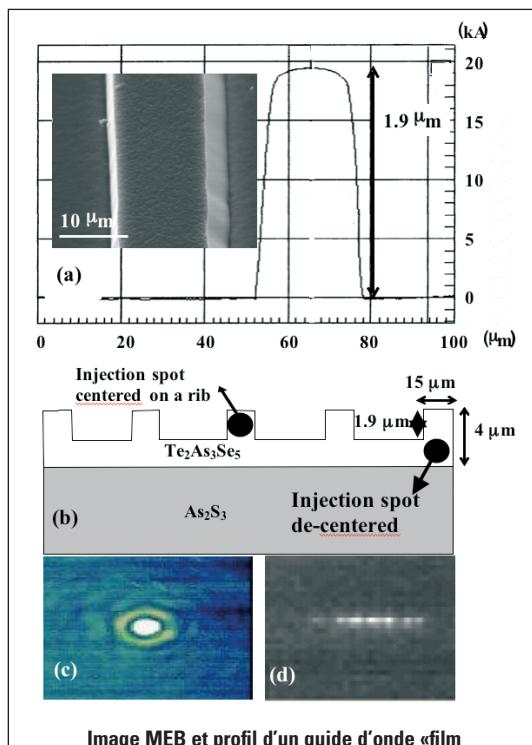


Image MEB et profil d'un guide d'onde «film $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5/\text{As}_2\text{S}_3$ massif» (a) : schématisation des tests de guidage (b) : images obtenues en sortie de guide d'onde lorsque le spot est centré sur le guide (c) et décentré (d).

CONTRATS DEPUIS 2000

Contrat "Communauté de Travail des Pyrénées" (Région Languedoc - Roussillon) 2000-2004: Capteurs d'espèces chimiques en optique intégrée infrarouge basés sur des verres de chalcogénures.

Contrat "Riteau" (MRT) 2002-2006: Mise au point d'un système analytique autonome à base de nouveaux capteurs pour le suivi en continu de polluants écotoxiques (projet Vercapol).

Contrat de Collaboration CEA LETI – LPMC (UM II-CNRS) 2004-2006: Etude des mémoires non volatiles PMC.

Contrat collaboration IMEP/ LPMC (ESA) 2003 – 2004 : Guides d'onde chalcogénures pour l'IR thermique.

Projet ANR Chalmemstory 2005-2008: Développement de nouveaux matériaux à base de chalcogénure pour applications avancées dans le domaine du stockage de l'information.

Contrat de collaboration Alcatel Alenia Space/ LPMC 2006 : Réalisation de guides d'onde chalcogénures monomodes à 10.6 µm et/ou fonctionnant jusqu'à 16 µm.

COLLABORATIONS DEPUIS 2000

Centro Nacional de Microelectrónica (Barcelone - Espagne)

Institut de Ciencia del Materials de Barcelona -ICMAB (Barcelone - Espagne)

Société Bouisson Bertrand Laboratoires (Montpellier)

Laboratoire d'Hydrosciences UM II (Montpellier)

Centre National de Recherches sur les Sites et les Sols pollués (Douai) :

LETI (Grenoble)

IMEP-INPG (Grenoble)

LAOG (Grenoble)

Laboratorio de Solidos Amorfos, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires Argentina (projet ECOS-Sud)

Center for Applied Near-Field Optics Research (CANFOR) Tsukuba Japon

Laboratoire de Colloïdes, Verres et Nanomatériaux, Université Montpellier 2

Alcatel Alenia Space

Université de Pau et des pays de l'Adour (Pau)

Université Henri Poincaré de Nancy

GROUPEMENT DE RECHERCHE/PÔLE COMPÉTITIVITÉ

GdR Nomade jusqu'en 2003 (Etude de verres chalcogénures pour le stockage d'iodures radioactifs – collaboration CEA-Marcoule)

GdR Matériaux Vitreux
Pôle de compétitivité Trimatec

THÈSES SOUTENUES ET EN COURS (DEPUIS 2005)

- S. Blaineau, Propriétés physico-chimiques des verres chalcogénures GeS₂ et xNa₂S-(1-x)GeS₂: une étude par dynamique moléculaire ab initio, 10 novembre 2005

- M. Essi, Elaboration et caractérisation de membranes chalcogénures ionosensibles. Réalisation d'un module de pré-concentration d'ions lourds en solution, 9 juin 2006

- S. Albert, Role du désordre et de la nanostructuration sur les propriétés de transport ionique: les chalcogénures superconducteurs ioniques et les composites nanostucturés SiO₂ / MI avec M = Ag, Li, 11 décembre 2006

- S. Leroux, Etude par dynamique moléculaire ab initio de verres chalcogénures, (soutenance prévue novembre 2007)

- N. Frolet, Etude des mécanismes à l'origine du fonctionnement de mémoires électriques à base de couches minces chalcogénures, (soutenance prévue en 2009)

PUBLICATIONS DEPUIS 2006

- S. Albert, N. Frolet, P. Yot, A. Pradel, M. Ribes, Ionic conductivity in nanoporous composites SiO₂/AgI, *Solid State Ionics*, 177, (2006), pp. 3009 – 3013

- S. Blaineau, P. Jund, Structural properties of various sodium thiogermanate glasses through DFT-based molecular dynamics simulations, *Phys. Rev. B* 74, 054203 (2006)

- C. Vigreux-Bercovici, A. Fuchs, A. Pradel et J. Fick, Effect of annealing on the photoluminescence in sputtered films of Er-doped chalcogenide glasses, *Phys. Chem. Glasses: European Journal of Glass Science and Technology B*, 47(2), 162 (2006)

- C. Vigreux-Bercovici, V. Ranieri, L. Labadie, J.-E. Broquin, P. Kern et A. Pradel, Waveguides based on Te₂As₃Se₅ thick films for spatial interferometry, *J. Non-Crystalline Solids*, 352(23-25), 2416 (2006)

- D. Foix, H. Martinez, A. Pradel, M. Ribes, D. Gonbeau, XPS valence band spectra and theoretical calculations for investigations on thio-germanate and thiosilicate glasses, *Chemical Physics*, 323(2-3), 606-616, (2006)

- F. Mizuno, J.-P. Belieres, N. Kuwata, A. Pradel, M. Ribes, C.A. Angell, Highly decoupled ionic and protonic solid electrolyte systems, in relation to other relaxing systems and their energy landscapes, *J. Non-Crystalline Solids*, 352(42-49), 5147-5155, (2006)

- L. Labadie, P. Kern, B. Arezki, C. Vigreux-Bercovici, A. Pradel et J.-E. Broquin, M-lines characterization of selenide and telluride thick films at 1.2-µm and 10.6-µm, *Optics Express*, 14(18), 8459-8469 (2006)

- A.V. Kolobov, J. Haines, A. Pradel, M. Ribes, P. Fons, J. Tominaga, Pressure-induced site selective amorphization : a way to nanometer-scale optical recording, *Phys. Rev. Letters* 97 (3) 035701 (2006)

- Cid B. de Araújo, G. Boudebs, V. Briois, A. Pradel, Y. Messaddeq et M. Nalin, Nonlinear refractive index measurements in antimony-sulfide glass films using a single beam nonlinear image technique, *Optics Communications*, 260(2), 723-726 (2006)

- A. Piarristeguy, M. Ramonda, N. Kuwata, A. Pradel et M. Ribes, Microstructure of Ag₂S-As₂S₃ glasses, *Solid State Ionics*, 177 (35-36), 3157-3160, (2006)

- L. Bindi, M. Evain, A. Pradel, S. Albert, M. Ribes et S. Menchetti, Fast ion conduction character and ionic phase transitions in disordered crystals : the complex case of the minerals of the pearceite-polybasite group, *Physics and chemistry of Minerals* 33, 677-690, (2006)

- V. Balan, A. Piarristeguy, M. Ramonda, A. Pradel, M. Ribes,

- Phase separation and ionic conductivity: an Electric Force Microscopy investigation of silver chalcogenide glasses, *J. Optoelectr. Advanced Materials* 8(6), 2112-2116 (2006)
- V. Kolobov, J. Haines, A. Pradel, M. Ribes, P. Fons, J. Tominaga, Phase change optical recording: the role of confinement, *J. Optoelectr. Advanced Materials* 8(6), 2161-2163 (2006)
- A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, T. Uruga, Why DVDs work the way they do : The nanometer-scale mechanism of phase change in Ge-Sb-Te alloys, *J. Non Cryst. Solids* 352 (9-20), 1612-1615 (2006)
- A.V. Kolobov , P. Fons, J. Tominaga, A.I Frenkel, A.L. Ankudinov, T. Uruga, Nanometer-scale mechanism of phase-change optical recording as revealed by XAFS, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B-Beam Interactions with Materials and Atoms* 246 (1), 69-74 (2006)
- K. Andrikopoulos, S. Yannopoulos, G.A. Voyatzis, A.V. Kolobov, M. Ribes, J. Tominaga J., Raman scattering study of the a-GeTe structure and possible mechanism for the amorphous to crystal transition, *J. Phys.: Condensed Matter* 18 (3): 965-979 (2006)
- S. Albert, N. Frolet, P. Yot, A. Pradel, M. Ribes, Characterisation of porous Vycor® 7930-AgI composites synthesised by electro-crystallisation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 99, 1-2, (2007), pp. 56-61
- S. Le Roux et P. Jund, Influence of the cooling-rate on the glass transition temperature and the structural properties of glassy GeS_2 : an ab initio molecular dynamics study, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 196102 (2007)
- B. Arcondo, M.A. Ureña, A. Piarristeguy, A. Pradel et M. Fontana, Homogeneous-inhomogeneous models of $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75})_{100-x}$ bulk glasses, *Physica B: Condensed Matter*. 389(1) (2007) 77-82
- C. Vigreux-Bercovici, E. Bonhomme, A. Pradel, J.-E. Broquin, L. Labadie et P. Kern, Transmission measurement at 10.6 μm of $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_2$ rib-waveguides on As_2S_3 substrate, *Appl. Phys. Lett.* 90, 011110 (2007)
- A.A. Piarristeguy, M. Ramonda, M.A. Ureña, A. Pradel, M. Ribes, Phase separation in Ag-Ge-Se glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1261-1263
- A.A. Piarristeguy, G.J. Cuello, B. Arcondo, A. Pradel, M. Ribes, Neutron thermodiffractometry study of silver chalcogenide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 1243-1246
- G.J. Cuello, A.A. Piarristeguy, A. Fernández-Martínez, M. Fontana, A. Pradel, Structure of chalcogenide glasses by neutron diffraction, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 729-732
- B. Arcondo, M.A.Ureña, A.A. Piarristeguy, A. Pradel, M. Fontana, Homogeneous-inhomogeneous models of AgGeSe bulk glasses, *Physica B* 389 (2007) 77-82
- C. Vigreux-Bercovici, E. Bonhomme et A. Pradel, Te-rich Ge-As-Se-Te bulk glasses and films for future infrared integrated optics, *J. Non-Cryst. Solids*, 353, 1388 (2007)
- A. Ureña, A. Piarristeguy, M. Fontana, C. Vigreux, A. Pradel, B. Arcondo, Characterisation of thin films obtained by laser ablation of $\text{Ge}_{28}\text{Se}_{60}\text{Sb}_{12}$ glasses, *J. Phys. Chem. Solids*, 68 (2007) 993

CONTACT

Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253
Equipe Physicochimie des Matériaux Désordonnés et Poreux
Université Montpellier 2
CC 1503
Place Eugène Bataillon
34095 Montpellier Cedex 5 - FRANCE
Tel: +33 (0)4 67 14 33 79
Annie Pradel, Directeur de Recherches CNRS (animateur)
apradel@lpmc.univ-montp2.fr
<http://www.icgm.fr/PMDP/> ■