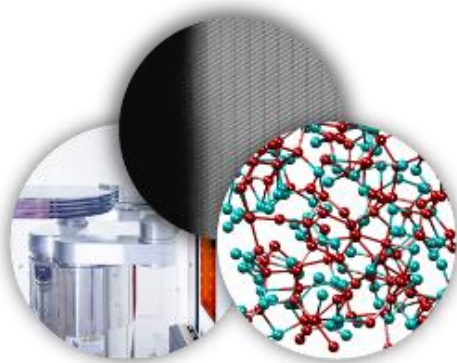


20 et 21 Juin 2022
Forum des savoirs, Maison des Sciences de l'Homme, Dijon



<https://gdrchalco.cnrs.fr/>



Le **GDR CHALCO** organise ses premières journées scientifiques à Dijon les **20 et 21 Juin 2022**. L'accent sera porté autour du développement des concepts, des méthodes et des enjeux en lien avec les matériaux chalcogénures. Ces journées seront l'occasion de faire le point sur les avancées scientifiques des groupes de recherche autour de ces différents aspects tant du point de vue fondamental que technologique ou instrumental. Le principal objectif sera de

favoriser les échanges entre les différents acteurs nationaux du domaine autour des problématiques émergentes sur ces matériaux et des fonctionnalités que l'on peut en attendre.

Ces journées seront ponctuées par des exposés sollicités et des présentations de synthèse par l'équipe d'animation du GDR sur les enjeux actuels pour les mémoires, le neuromorphisme, l'optique, la photonique, la thermique, l'énergie et la spinorbintronique. Au-delà ces exposés, cette rencontre permettra à chacun de soumettre sa dernière contribution, achevée ou en cours, avec une attention particulière donnée aux travaux des doctorants. Les contributions seront présentées sous forme de communication orale ou par affiche.

Comité d'organisation : Benoît Cluzel (ICB, Univ. Bourgogne-Franche-Comté), Jérôme Gaudin (CELIA, Univ. Bordeaux), Françoise Hippert (LMGP, UGA INP Grenoble), Pierre Noé (UGA, CEA-Leti), Virginie Nazabal (CNRS, Univ. Rennes), Andrea Piarristeguy (ICGM, Univ. Montpellier)



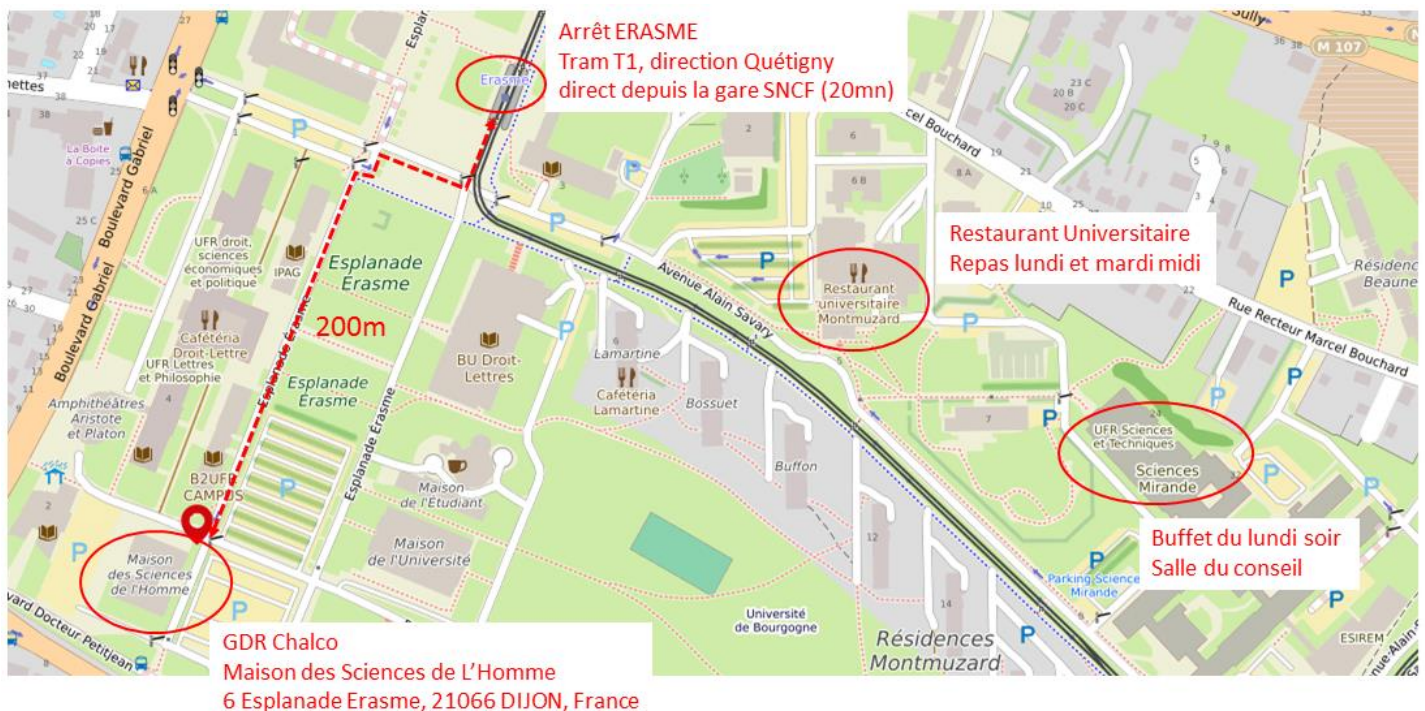
SPONSORS



INFORMATIONS GÉNÉRALES



La Maison des Sciences de l'Homme, Forum des Savoirs



- **Accès et transports :**
 - <https://www.divia.fr/bus-tram> : Depuis la gare, prendre le Tramway T1 et descendre à l'Arrêt Erasme du Campus Universitaire. La Maison des Sciences de l'Homme se situe à 200m pied.
- **La Maison des Sciences de l'Homme :**
 - <https://msh-dijon.u-bourgogne.fr>

GDR Matériaux Chalcogénures : Recherche, développement et Innovation GDR2122

Le comité de pilotage du GDR :

- Benoît Cluzel (ICB, Univ. Bourgogne-Franche-Comté)
- Jérôme Gaudin (CELIA, Univ. Bordeaux)
- Françoise Hippert (LMGP, UGA INP Grenoble)
- Pierre Noé (UGA, CEA-Leti)
- Virginie Nazabal (CNRS, Univ. Rennes)
- Andrea Piarristeguy (ICGM, Univ. Montpellier)

Contact via : gdrchalco_contact@services.cnrs.fr

Le comité scientifique du GDR:

Théorie et Modélisation : Christophe BICHARA (CiNAM-Marseille), Jean-Yves RATY (CEA-Leti & Univ. Liège)

Elaboration des Matériaux : Catherine BOUSSARD-PLEDEL (CNRS, Univ. Rennes), Laurent CARIO (IMN, Nantes), Caroline Vigreux (ICGM, Univ. Montpellier)

Structure et caractérisation avancée : Magali PUTERO (IM2NP, Université Aix-Marseille), Gabriel CUELLO (ILL, Grenoble)

Applications spinorbitronique : Laurent VILA (SPINTEC, Grenoble), Jean-Philippe ATTANE (SPINTEC, Grenoble)

Applications mémoire et neuromorphique : Alain CLAVERIE (CEMES, Toulouse).

Applications optique/photonique : Thibaut SYLVESTRE (Femto-ST, Univ. Bourgogne-Franche-Comté, Besançon), Joël CHARRIER (Institut Foton, Lannion), Gilles RENVERSEZ (Institut Fresnel, Marseille)

Applications énergie : Valentina GIORDANO (ILM, Villeurbanne), Christophe CANDOLFI (IJL, Nancy), Virginie VIALLET (LRCS, Amiens), Nicolas BARREAU (IMN, Nantes), Stéphane JOBIC (IMN, Nantes).

Site web

<https://gdrchalco.cnrs.fr/>

PROGRAMME

20 juin 2022

09:00 **Accueil**

09:45
10:00 **Présentation du GDR**

10:00 Chalcogénures : des mémoires e-PCM aux circuits neuromorphiques - Claverie
10:30 Alain (CEMES)

10:30 Fibres optiques et optiques intégrée en verre de chalcogénure - Sylvestre
11:00 Thibaut (FEMTO-ST)/ Charrier Joël (Institut FOTON)

11:00 Les chalcogénures et leur utilisation dans le domaine de l'énergie : état de l'art
11:30 et défis actuels - Giordano Valentina (Institut Lumière Matière)

11:30 Spin to charge conversion in HgTe, Sb₂Te₃ and GeTe - Attané Jean-Philippe
12:00 (CEA SPINTEC)

12:00
14:00 **Déjeuner au Restaurant Universitaire Montmuzard**

14:00 From quantitative predictive modelling to unexplored non-covalent interactions
14:30 in amorphous chalcogenides and chalcogenides - Ori Guido (IPCMS)

14:30 Nanodomains ferroélectriques dans GeTe épitaxié sur Si(111) - Leroy Frédéric
14:45 (CINAM)

14:45 Dépasser la limite de stabilité thermique pour les applications des mémoires à
15:00 changement de phase embarquées grâce aux alliages chalcogénure innovants
GeSe_{1-x}Te_x - Tomelleri Martina (CEA LETI)

15:00 DFT study of the effect of spin-orbit coupling and strains on the electronic and
15:15 thermoelectric properties of Ge₂Sb₂Te₅ - Tian Jing (MADIREL)

15:15
15:45 **Session poster 1 / Pause Café**

15:45 Fibres chalcogénures à l'Université de Bourgogne : science des matériaux et
16:15 optique non-linéaire - Smektala Frédéric (ICB)

16:15 Metasurfaces actives à base de matériaux à changement de phase - Bentata
16:30 Fouad (CRHEA)

16 :30 Probing Orbital Properties of 2D Materials using Novel Dichroisms in Angle-
16 :45 Resolved Photoemission Spectroscopy - Beaulieu Samuel (CELIA)

16:45
18:00 **Session poster 2**

18:00
20:00 **Buffet Dinatoire – UFR Sciences et Techniques, Bâtiment Mirande**

21 juin 2022

08:30 Elaboration de verres et fibres de chalcogénures pour applications
09:00 dans le moyen infrarouge - Troles Johann (ISCR)

09:00 Photo-inscription par laser à impulsions ultra-brèves de guides
09:15 d'onde pour des applications dans le moyen infrarouge - Masselin
Pascal (LPCA)

09:15 Raman Thermometry Characterization of GeSbTe Based Phase
09:30 Change Materials - Patil Akash (IEMN)

09:30 Dispositifs photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)S_2 : vers une
10:00 renaissance de la filière CIS ? - Barreau Nicolas (IMN)

10:00 Session poster 3 / Pause Café **10:30**

10:30 Challenges of Ge rich GST material in ePCM - Redaelli Andrea (ST-
11:00 Microelectronics)

11:00 Impact des lacunes dans des échantillons cristallins de Ge-Te étudiés
11:15 par la RMN du ^{125}Te couplée à des calculs *ab initio* - Lizion Juliette
(ICGM)

11:15 Scénario de cristallisation du Ge-rich GST par DRX synchrotron au
11:30 cours de recuits isothermes in-situ. - Rahier Eloïse (CEMES)

11:30 On the electrical properties of Ge-rich GeSbTe alloys: an
12:00 experimental and numerical multi-scale approach - Grisolia Jérémie
(LPCNO)

12:00 Déjeuner au Restaurant Universitaire Montmuzard **14:15**

14:15 Sulfures de cuivre d'origine minérale : structures, défauts et
14:45 propriétés thermoélectriques - Guilmeau Emmanuel (CRISMAT)

14:45 Synthesis and characterization of $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ glass & glass-
15:00 ceramics for solid-state electrolytes in batteries. - Jiajie Zhang
(ISCR)

15:00 Méthodes de synthèses innovantes pour l'obtention du quaternaire
15:15 thioantimoniate $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$ - Bertrand Adam (CRISMAT)

15:15 Novel "Chimie Douce" Strategy for Design of Layered Metal
15:30 Chalcogenides; a Use of Redox-Active Chalcogen Anions - Sasaki
Shunsuke (IMN)

15:30 Chalcogenide materials for Solid State Batteries - Lavanant Enora
16:00 (UMICORE)

16:00 Clôture - Copil **16:15**

LISTE DES PARTICIPANTS

Albanese Anthony
Attane Jean-Philippe
Bailleul Damien
Barbier Tristan
Barreau Nicolas
Beaulieu Samuel
Belhcen Amal
Bentata Fouad
Bertrand Adam
Bizot Rémi
Bouhbou Meriem
Boulet Pascal
Boussard-Pledel Catherine
Boutu Willem
Brachais Claire-Hélène
Braems-Abbaspour Isabelle
Caldes Maria Teresa
Calvo Florent
Cario Laurent
Charrier Joël
Chassain Clément
Chen Xiaohong
Claverie Alain
Cluzel Benoit
Cordiez Justine
Cravero Roderic
Crunteanu Aurelian
Cuello Gabriel
De Fornel Frédérique
Désévéday Frédéric
Escalier Raphaël
Evrard Marianne
Gadret Gregory
Gaspard Jean-Pierre
Gaudin Jérôme
Giordano Valentina
Grisolia Jeremie
Guillot-Deudon Catherine
Hamaoui Antoine
Hammouti Abdelali

Hippert Françoise
Ibnooussina Meryem
Jobic Stéphane
Kibler Bertrand
Laprais Capucine
Lavanant Enora
Le Mercier Thierry
Lepetit Thomas
Leroy Frédéric
Lizion Juliette
Luong Minh Anh
Maldonado Anthony
Mathey Pierre
Meziani Sofiane
Mvele Louis-Béni
Noé Pierre
Ori Guido
Paterson Jessy
Patil Akash
Piarristeguy Andrea
Rahier Eloïse
Ran Sijia
Raty Jean-Yves
Record Marie-Christine
Redaelli Andrea
Sasaki Shunsuke
Sawant Rajath
Serrano Esteban
Sever Vitomir
Silly Gilles
Smektala Frédéric
Strutynski Clément
Sylvestre Thibaut
Szymczyk Léo
Terebenec Damien
Tian Jing
Troles Johann
Verger Louisiane
Viallet Virginie
Vigreux Caroline

EXPOSES ORAUX

Chalcogénures : des mémoires e-PCM aux circuits neuromorphiques

Alain Claverie * 1

¹ CEMES-CNRS – CNRS : UPR8011 – France

claverie@cemes.fr

Les mémoires digitales à Changement de Phase (PCM) utilisent la capacité de certains matériaux chalcogénures de commuter rapidement et de façon réversible, par application d'impulsions électriques directes chauffant localement le matériau, entre un état amorphe fortement résistif et un état cristallin conducteur. Les mémoires à base de PCM sont parmi les mémoires émergentes les plus prometteuses du moment car elles offrent simultanément non-volatilité, faible latence de lecture/écriture, un débit élevé et une grande endurance tout en étant intégrables en 3D. Dans cet exposé, on analysera la structure et le fonctionnement d'un point mémoire PCM typique. Le plus souvent, chaque cellule est constituée de deux types de matériaux chalcogénures utilisés, soit comme élément résistif de stockage, soit comme élément sélecteur, dont on détaillera les caractéristiques. On notera ainsi que quasiment toutes les propriétés du dispositif mémoire résultent directement des caractéristiques morphologiques et physico-chimiques d'un alliage au sein d'un dôme de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Aujourd'hui de nombreuses améliorations sont souhaitées générant ainsi de nouvelles directions de recherche.

Dans le domaine des mémoires digitales, elles concernent tout d'abord la miniaturisation et la gestion de l'énergie. Dans ce contexte, l'utilisation de super-réseaux de chalcogénures (IPCM) est étudiée. Un autre domaine concerne l'extension des températures de fonctionnement des dispositifs à des températures significativement plus hautes que 300°C, telles que requises pour les systèmes embarqués. Dans ce cas, on recherche un verre dont la stabilité thermique est très grande alors que sa vitesse de cristallisation doit rester très élevée. De nombreuses compositions sont alors étudiées ainsi que l'effet du dopage par des impuretés. C'est toute une recherche en " nano-métallurgie " qui doit alors être mise en place afin d'identifier les compositions d'alliages d'intérêt, ne dégradant à terme ni la fiabilité ni l'endurance des dispositifs.

Au-delà des mémoires digitales, certains matériaux PCM montrent des caractéristiques prometteuses pour leur utilisation au sein de dispositifs mimant le fonctionnement de notre cerveau. On cherche alors à utiliser la cellule PCM comme une synapse artificielle, dont le poids peut être ajusté via des trains de pulses de courant en modifiant progressivement la résistance électrique. Multi-niveaux et plasticité sont les qualités requises des cellules pour le neuromorphique.

Cet exposé introduira ces différentes notions et mettra en exergue les dernières avancées dans ces différents domaines en rapide évolution.

Recent Progress in mid-infrared supercontinuum generation in optical fibers

Thibaut Sylvestre * ¹

¹ FEMTO-ST institute, University Bourgogne Franche- Comté

thibaut.sylvestre@univ-fcomte.fr

A longstanding challenge since the invention of the laser has been the development of efficient methods to exploit nonlinearity to convert laser light to new infrared wavelengths. Supercontinuum (SC) generation in soft-glass fibers has been shown to offer a convenient and elegant solution to this challenge, as it massively broadens the laser spectrum while maintaining a spatially coherent output [1]. This provides an inherently fiber-delivered broadband light spectrum possessing the brightness of a laser and the spectral width of a lamp, capable of replacing most IR sources used today in optical metrology, spectroscopy, and microscopy. Important applications of fiber-based broadband SC sources include optical coherence tomography (OCT), material processing, optical sensing, absorption spectroscopy, and optical frequency comb technologies. The last few years have seen significant research efforts focused on extending the wavelength coverage of SC sources towards the 2 to 20 μm molecular fingerprint mid-infrared (MIR) region, while also improving stability, noise and coherence, output power, and polarization properties. In this talk I will review a selection of recent advances in SC generation in a range of specialty optical fibers, including fluoride, chalcogenide, telluride, and silicon-core fibers for the MIR. I will summarize the significant developments that have been made in reaching target MIR wavelength ranges and ultra-low noise coherent SC sources. As the result, the fiber SC has matured considerably to become a truly disruptive technology able to meet a range of societal and industrial challenges.

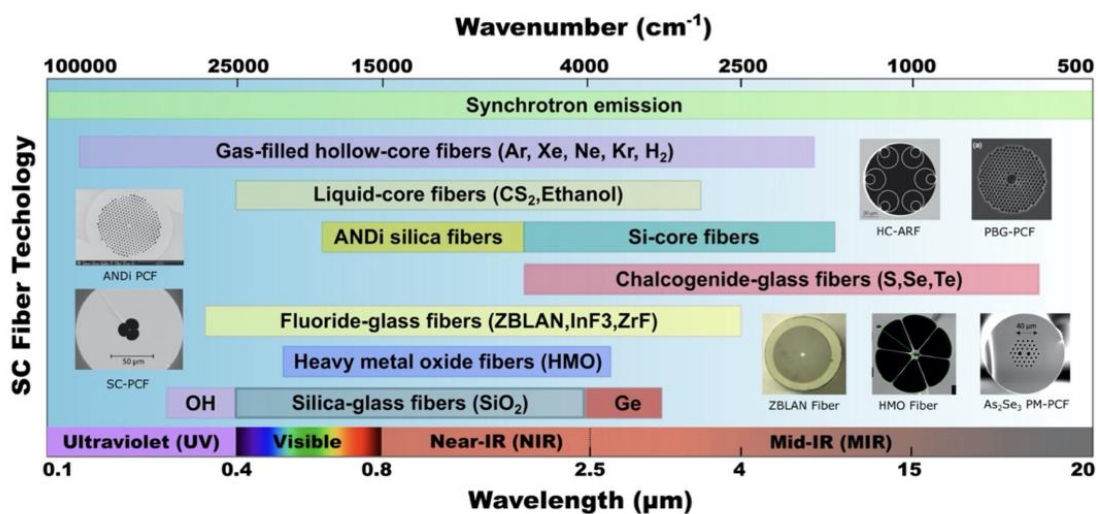


Figure 1: Survey of SC bandwidths in various specialty optical fibers from UV to MIR ranges.

Référence: 1. T. Sylvestre, E. Genier, A. N. Ghosh, P. Bowen, G. Genty, J. Troles, A. Mussot, A. C. Peacock, M. Klimczak, A. M. Heidt, J. C. Travers, O. Bang, and J. M. Dudley, "Recent advances in supercontinuum generation in specialty optical fibers [Invited]," *J. Opt. Soc. Am. B* 38, F90-F103 (2021).
<https://www.osapublishing.org/JOSAB/abstract.cfm?uri=JOSAB-38-12-F90>

Optique intégrée à base de verres de chalcogénures pour des applications dans le proche et moyen infrarouge

S. Meziani¹, A. Hammouti¹, L. Bodiou¹, A. Bénardais², N. Lorrain¹, J. Lemaitre¹, P. Pirasteh¹,
C. Boussard-Pledel², V. Nazabal² et J. Charrier¹

¹Univ Rennes, CNRS, Institut Foton-UMR 6082, 22305 Lannion, France

²CNRS UMR 6226 ISCR, Université de Rennes 1, 22302 Rennes, France

joel.charrier@univ-rennes1.fr

RÉSUMÉ

Les challenges scientifiques et technologiques actuels et futurs dans les applications en optique et en photonique des verres de chalcogénures sont le développement de nouveaux composants optiques aux fonctionnalités améliorées notamment pour le proche et moyen infrarouge plus particulièrement la fabrication de capteurs optiques intégrés basés sur des verres de chalcogénures transparents dans le proche au moyen IR (2 à 20 μm) et de dispositifs spectroscopiques pour la détection visant les applications des sciences de la vie, de l'environnement, de défense et des communications optiques. Les structures photoniques envisagées en optique intégrée sont des structures à bases de guides d'onde planaires ou ruban.

Ainsi, après une brève description générale en optique intégrée, nous présenterons des résultats expérimentaux de caractérisations optiques dans le proche et le moyen infrarouge d'une plateforme intégrée en verres de chalcogénures à base GeSbSe en exploitant leur propriété non linéaire d'ordre 3 et leur large transparence dans l'infrarouge (Fig 1). Ainsi, des mesures notamment de mélange à quatre ondes ont été réalisées sur des guides de type ruban et des microcavités en anneau à 1550 nm. Par ailleurs, des mesures de transduction ont permis de détecter des substances liquides absorbantes dans le moyen infrarouge. Enfin, avec un pompage en co-propagation à 1550 nm, la photoluminescence guidée dans le moyen IR a été démontrée au-dessus de 4 μm à partir de guides en verres de chalcogénures dopés par des ions Praséodymes dans la perspective de fabriquer une source dans le moyen IR

Dans cet exposé, nous proposons donc d'illustrer le développement de cette plateforme en optique intégrée à base de verres de chalcogénures dans le proche et moyen infrarouge [1, 2].

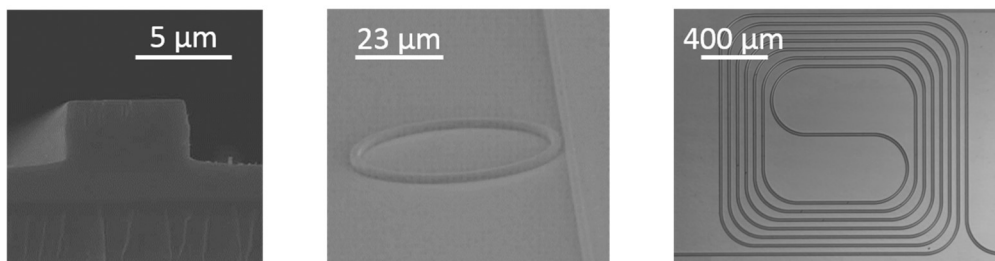


Fig. 1 : Images de microscope électronique à balayage d'un a) guide de type ruban, b) micro-résonateur en anneau, c) guide de type ruban en spirale à base de verres de ChG.

Références

- [1] E. Delcourt et al., « Self-phase modulation and four-wave mixing in a chalcogenide ridge waveguide », *Opt. Mater. Express*, vol. 10, no 6, p. 1440, 2020, doi: 10.1364/OME.393535.
- [2] A. Gutierrez-Arroyo, et al., Optical characterization at 7.7 μm of an integrated platform based on chalcogenide waveguides for sensing applications in the mid-InfraRed, *Opt. Express*, 24, 23109 (2016)..

**1ères Journées Scientifiques du GDR CHALCO
sur les matériaux chalcogénures et leurs applications
Dijon, 20-21 Juin 2022**

Les chalcogénures et leur utilisation dans le domaine de l'énergie : état de l'art et défis actuels

Valentina Giordano * ¹, Christophe Candolfi ², Nicolas Barreau ³, Stéphane Jobic ³,
Virginie Viallet ^{4,5}

¹ Institut Lumière Matière – Centre National de la Recherche Scientifique : UMR5306 – UMR5306
CNRS Université Claude Bernard Lyon 1, France

² Institut Jean Lamour (IJL) – CNRS : UMR7198, Université de Lorraine – Ecole Nationale
Supérieure des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, 54042 Nancy, France, France

³ Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN) – Université de Nantes, Centre National de la
Recherche Scientifique : UMR6502 – Campus Sciences 2 Rue de la Houssinière - BP 32229 44322
NANTES CEDEX 3, France

⁴ Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E) – CNRS FR 3459 – 33 Rue
Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

⁵ Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS) – CNRS : UMRCNRS/UPJV 7314,
Université de Picardie Jules Verne – 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

valentina.giordano@univ-lyon1.fr

Dans cette présentation de l'axe transverse Énergie/Thermique, nous nous focaliserons sur l'utilisation des chalcogénures dans des applications photovoltaïques, thermoélectriques, de catalyse et dans les batteries. Plus généralement, nous montrerons que ces matériaux peuvent être utilisés pour la gestion thermique qui est souvent sous-jacente à l'ensemble de ces axes. Nous présenterons brièvement ces différents axes et offrirons un panorama de l'état de l'art et des enjeux actuels.

Spin to charge conversion in HgTe, Sb₂Te₃ and GeTe

P. Noel¹, S. Varotto², S. Teresi¹, M. Cosset-Cheneau¹, T. Frottier¹, A. Kandazoglou¹, P. Sgarro¹, Y. Fu¹, C. Thomas³, S. Gambarelli¹, T. Meunier³, P. Ballet⁵, M. Bibes⁴, C. Rinaldi², R. Bertacco², P. Noé⁵, F. Hippert⁵, D. Terebenec⁵, J. Paterson⁵, L. Vila¹, J. P. Attané¹

1 UGA, CEA, CNRS, Grenoble INP, IRIG (SPINTEC, SyMMES), France

2 Dipartimento di Fisica, Politecnico di Milano, Milan, Italy

3 CNRS, Institut NEEL, 38042 Grenoble, France

4 Unité Mixte de Physique, CNRS, Thales, Université Paris-Saclay, Palaiseau, France

5 UGA, CEA Grenoble, LETI, MINATEC campus, Grenoble, France

6 CNRS, Grenoble INP, LMGP, Université Grenoble Alpes Grenoble, France

contact : jean-philippe.attane@cea.fr

Résumé

To generate and detect spin currents, spintronics traditionally uses ferromagnetic materials, in which the spins are all aligned in the same direction (spin up or spin down). Ferromagnetism has the advantage of giving spintronic devices a non-volatile character, which can reduce the overall energy cost of the devices.

While spintronics has thus traditionally relied on ferromagnetic metals as spin generators and detectors, spin-orbitronics exploits the efficient spin-charge interconversion enabled by spin-orbit coupling in non-magnetic systems. In these systems, the injection of a charge current in a given direction generates spins in a transverse direction; reciprocally, the injection of spins in one direction gives rise to a charge current in the transverse direction. We performed transport and spin-pumping experiments, with the help of the SyMMES Laboratory, in HgTe (in collaboration with the Néel Institute and CNRS/Thales Joint Physics Unit), in Sb₂Te₃ and in GeTe (in collaboration with LETI and Politecnico di Milano).

We report the observation of spin-to-charge current conversion in strained HgTe at room temperature and in Sb₂Te₃, using spin pumping and transport experiments [1]. In particular we show that a HgCdTe barrier can be used to protect the HgTe from direct contact with the ferromagnet, leading to very high conversion rates. The influence of the HgTe layer thickness on the conversion efficiency is found to differ strongly from what is expected in spin Hall effect systems. These measurements, associated with the temperature dependence of the resistivity, suggest that these high conversion rates are due to the spin momentum locking property of HgTe surface states.

In GeTe, which is a ferroelectric semiconductor, we demonstrated that the spin-to-charge conversion, due to the spin-orbit coupling, can be controlled in a remanent way through the ferroelectric polarization [2]. This ferroelectric control of the spin-charge conversion provides a new degree of freedom for the control of spins [3]. By replacing or complementing the usual magnetization switching by spin-orbit or spin-transfer torques, it provides the opportunity to develop innovative architectures for ultralow power spintronics.

Références

- [1] P. Noel et al., Physical Review Letters, 120(16), 167201 (2018)
- [2] S. Varotto et al., Nature Electronics, 4(10), 740-747 (2021)
- [3] P. Noël et al., Nature, 580(7804), 483-486 (2020)

From quantitative predictive modelling to unexplored non-covalent interactions in amorphous chalcogenides and chalcogenides

G. Ori

Université de Strasbourg, CNRS, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de
Strasbourg, Strasbourg, France
guido.ori@ipcms.unistra.fr

Summary

In the last decades, first-principles molecular dynamics (FPMD) has been a key method in molecular modelling, allowing the accurate description of complex amorphous materials for which classical empirical potentials could only offer qualitative (or even erroneous) results. Amorphous chalcogenides represent the archetypical materials of such class, for which “simple” classical empirical potentials cannot easily describe the complex interplay of covalent/ionocovalent and non-covalent interactions that characterize these systems. On the basis of a proper choice of all the required DFT and MD elements for a given system, FPMD is nowadays fully considered a mature approach to deliver a quantitative description of the structural and bonding properties for amorphous chalcogenide-based systems [1,2]. The progress in electronic structure calculations and HPC computing power has boosted FPMD simulations’ impact as a driver for structural optimization and dynamics, making these approaches suitable to produce accurate databases for materials prediction and design.

In this talk, I will present a few cases for which FPMD has been crucial in comprehending the structure and bonding of amorphous chalcogenides, chalcogenides and oxyhalides [3-5]. Particular attention will be given to the quantitative degree of description achievable by FPMD and to, so far, unexplored non-covalent interactions found in such systems. At last, I will give a brief overview of the exceptional level of knowledge that can be achieved for amorphous materials by combining FPMD with FPMD-based machine learning potentials.[6]

[1] C. Massobrio et al. Making computer materials real: The predictive power of first-principles molecular dynamics. In *theory and simulation in physics for materials applications*, pp. 3-21. Springer, Cham, 2020.

[2] G. Ori et al. Chalcogenide glasses as a playground for the application of first-principles molecular dynamics to disordered materials. *Solid State Sci.* 95, 105925 2019.

[3] A. Bouzid et al. Quantitative assessment of the structure of Ge₂₀Te₇₃I₇ chalcogenide glass by first-principles molecular dynamics. *Phys. Rev. B* 103, 9 094204 2021.

[4] PL. Silvestrelli et al. Atomic structure of glassy GeTe₄ as a playground to assess the performances of density functional schemes accounting for dispersion forces. *J. Phys. Chem. B* 124, 11273-11279 2020.

[5] TQ. Duong et al. Heat transport in disordered network forming materials: Size effects and existence of propagative modes. *Comput. Mater. Sci.* 177, 109607.

[6] J. Behler et al. Machine learning potentials for extended systems: a perspective *Eur. Phys. J. B* 94:142 2021.

Nanodomains ferroélectriques dans GeTe épitaxié sur Si(111)

Boris Croes,¹ Fabien Cheynis,¹ Yide Zhang,² Cédric Voulot,² Kokou Dodzi Dorkenoo,² Salia Cherifi-Hertel,² Cristian Mocuta,³ Michaël Texier,⁴ Thomas Cornelius,⁴ Olivier Thomas,⁴ Marie-Ingrid Richard,⁵ Pierre Müller,¹ Stefano Curiotto,¹ and Frédéric Leroy¹

¹Aix Marseille Univ, CNRS, CINAM, AMUTECH, Marseille, France, ²Université de Strasbourg, CNRS, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Strasbourg, 67000, France, ³Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, St Aubin BP 48, F-91192 Gif Sur Yvette, France, ⁴Aix Marseille Univ, Univ Toulon, IM2NP, AMUTECH, CNRS, F-13397 Marseille 20, France, ⁵Univ Grenoble Alpes, CEA Grenoble, IRIG, MEM, NRS, 17 Rue Martyrs, F-38000 Grenoble, France, e-mail: frederic.leroy.3@univ-amu.fr

contact : frederic.leroy.3@univ-amu.fr

Parmi les ferroélectriques, une nouvelle classe de matériaux pour la spintronique a récemment été introduite : les semi-conducteurs ferroélectriques à effet Rashba [1,2]. Les principaux résultats, obtenus sur des films minces de GeTe, ont démontré que le retournement de la polarisation ferroélectrique conduit à un changement de la chiralité en spin de la structure de bande [3,4]. Une conversion « spin to charge » a également été mise en évidence à température ambiante dans des structures ferromagnétique-GeTe [5-7].

Dans cette présentation, j'aborderai l'organisation des nanodomains ferroélectriques présents dans les films minces de GeTe réalisés sur Si(111) [8], le type de paroi de domaine et la structure de l'interface avec le substrat. Des films minces de GeTe quasi-monocristallins peuvent être réalisés sur Si(111) par épitaxie par jet moléculaire en déposant au préalable une monocouche atomique de Sb [9]. Ce substrat permet d'étudier et de contrôler les domaines ferroélectriques car ils ne sont pas limités par les joints de grains. La fraction volumique des nanodomains ferroélectriques et la taille des domaines ont été mesurées par diffraction des rayons X et microscopie à électron lent (LEEM) dans une large gamme d'épaisseur de film (10-1800 nm). La microscopie par génération de seconde harmonique (SHG) combinée à une analyse polarimétrique révèle la symétrie locale de ces domaines. En utilisant la microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM), nous montrons que les parois de domaines sont à 71° et que l'interface GeTe/Si est stabilisée par des dislocations qui relaxent l'important désaccord paramétrique entre les deux réseaux cristallins. L'apparition/disparition réversible des nanodomains ferroélectriques par cyclage thermique, visualisée par LEEM in situ, est attribuée aux contraintes thermiques induites par le différentiel d'expansion thermique entre les deux matériaux.

Références

- [1] D. Di Sante et al., Adv. Mater. **2013**, 25, 509.
- [2] M. Liebmann et al., Adv. Mater., **2016**, 28, 560.
- [3] C. Rinaldi et al., Nano Lett., **2018**, 18, 2751.
- [4] J. Krempasky et al., Phys. Rev. X, **2018** 8, 021067.
- [5] C. Rinaldi et al., APL Mater., **2016**, 4, 032501.
- [6] J. Slawinska et al., Phys. Rev. B., **2019**, 99, 075306.
- [7] S. Varotto et al., Nature Electronics, **2021**, 4, 740
- [8] B. Croes et al., Phys. Rev. Materials, **2021**, 5, 124415.
- [9] R. Wang et al., J. Phys. Chem. C, **2014** 118, 29724.

Dépasser la limite de stabilité thermique pour les applications des mémoires à changement de phase embarquées grâce aux alliages chalcogénure innovants $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$

Martina Tomelleri * ^{1,2}, Françoise Hippert ³, Albanese Anthony ⁴, Jessy Paterson ⁵,
Damien Terebenec ², Fransesco D'acapito, Jean Raty ⁶, Valentina M. Giordano ⁷, Daniel
Benoit ¹, Pierre Noé ⁸

¹ STMicroelectronics, F-38926 Crolles – STMicroelectronics, F-38926 Crolles – France

² Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, F-38000, Grenoble F-38000, Grenoble – France

³ LNCMI (CNRS, Université Grenoble Alpes, UPS, INSA), 25 rue des Martyrs, F 38042 Grenoble, France

⁴ Laboratoire d'Électronique et de Technologie de l'Information – Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives : DRT/DPFT/SDEP/LDJ, ICB UMR 6303, CNRS, UBFC – France

⁵ Institut Néel – CNRS : UPR2940, Université Grenoble Alpes – 25 rue des Martyrs - BP 166 38042 GRENOBLE CEDEX 9, France

⁶ Physics of Solids Interfaces and Nanostructures – Université de Liège, B4000 Sart-Tilman, Belgique

⁷ Institut Lumière Matière – CNRS: UMR5306, Université Claude Bernard Lyon 1 – Domaine Scientifique de La Doua Bâtiment Kastler, 10 rue Ada Byron 69622 Villeurbanne CEDEX

⁸ Université Grenoble Alpes, CEA-LETI, MINATEC – 17 rue des Martyrs, F 38054 Grenoble, France

Grâce à leurs propriétés uniques, les matériaux chalcogénures à changement de phase (PCM) ont permis le développement de la technologie de mémoire résistive la plus prometteuse. (1) Malgré leurs performances bien établies, les mémoires PCM ont encore des limites technologiques à surmonter pour les applications embarquées, pour lesquelles une rétention élevée des données à haute température devient critique. (2) L'approche la plus étudiée jusqu'à présent pour augmenter la stabilité thermique de la phase amorphe des PCM a été d'utiliser des alliages Ge-Sb-Te fortement enrichis en Ge. (3) Cependant, alors que la diffusion nécessaire de l'excès de Ge lors de la cristallisation du PCM augmente fortement la température de cristallisation (T_x), sa ségrégation risque de compromettre la fiabilité de la fabrication des dispositifs et entraver la programmation de la cellule de mémoire. Au travers de cette présentation, nous montrerons que les films minces $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ riches en Se présentent une T_x et donc une stabilité thermique extrêmement élevées, tout en restant un composé homogène sans séparation de phases grâce à la solubilité complète du Se dans le GeTe. De plus, un contraste électrique exceptionnel entre les phases amorphe et cristalline est observée dans toute la gamme x de compositions. (4) Ceci est liée à la présence dans la phase cristalline d'un mécanisme de liaison unique récemment renommé "Metavalent Bonding" par opposition aux liaisons covalentes de la phase amorphe. (5) Cette combinaison exceptionnelle de propriétés est sans précédent parmi tous les matériaux PCM étudiés jusqu'à présent, ce qui rend ces alliages extrêmement prometteurs pour l'intégration dans des dispositifs de mémoire nécessitant une forte rétention de données.

Références :

(1) P. Noé et al., *Semicond. Sci. Technol.* 2018, 33, 013002 ; (2) P. Cappelletti et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020, 53, 193002 ; (3) M. Agati et al., *J. Mater. Chem. C.* 2019, 7, 8720 ; (4) M. Tomelleri et al., *Phys. Status Solidi RRL*, 2020, 15, 22000451 ; (5) a) J.-Y. Raty et al., *Adv. Mater.* 2019, 31, 1806280 ; b) Kooi, B. J., Wuttig, M., *Adv. Mater.* 2020, 32, 1908302

DFT study of the effect of spin-orbit coupling and strains on the electronic and thermoelectric properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Jing Tian *¹, Pascal Boulet¹, Marie-Christine Record²

¹ MADIREL – Laboratoire MADIREL, Aix-Marseille Université - AMU – France

² IM2NP – IM2NP UMR7334, Campus Scientifique de St Jérôme, 13997 Marseille cedex 20, France, Aix-Marseille Université - AMU – France

jing.tian@etu.univ-amu.fr

Chalcogenide phase-change materials, such as GeSb_2Te_4 , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, show strikingly contrasting optical and electrical properties, leading to promising extensive implementation in both memory devices and thermoelectric applications. For $2(\text{GeTe}) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)$, namely $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, two different possible atoms sequences have been reported: -Te-Sb-Te-Ge-Te-Ge-Te-Sb-Te- (S1) (1) and -Te-Ge-Te-Sb-Te-Sb-Te-Ge-Te- (S2) (2). In this paper, we performed a series of first principles calculations using density functional theory (DFT) to determine electronic and thermoelectric properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ with these two different atoms sequences. The related compounds GeTe and Sb_2Te_3 were also investigated for comparison. Different exchange-correlation functionals (LDA, WC, PBE and HSE potentials) were tested, w/o spin-orbit coupling, which has been found to have important effects. The calculated electronic bands indicate that S1 is a direct band gap semiconductor, however S2 shows metallic characters. We also calculated elastic moduli, dielectric constants, Born effective charges, and phonon dispersion within the quasi-harmonic approximation. Based on the above-mentioned calculations results, thermal conductivity has been obtained by solving the Boltzmann transport equation. The most interesting compound for thermoelectric applications was found to be $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ with the S1 sequence. Furthermore, S1 shows robust bandgap under slight biaxial strains (-1.6% to 2%) and a sensitive semiconductor-to-metal transition (-1.6% to -1.8% and 2.1% to 3%). In addition, the QTAIM theory was employed to explain the differences in the properties of the two stackings.

Références:

(1) Kooi, B. J., and J. Th M. De Hosson. "Electron diffraction and high-resolution transmission electron microscopy of the high temperature crystal structures of $\text{Ge}_x\text{Sb}_2\text{Te}_{3+x}$ ($x=1, 2, 3$) phase change material." *Journal of applied physics* 92.7 (2002): 3584-3590.

(2) Petrov, I. I., R. M. Imamov, and Z. G. Pinsker. "Electron-diffraction determination of the structures of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeSb_4Te_7 ." *Sov Phys Crystallogr* 13.3 (1968): 339-342.

Fibres chalcogénures à l'Université de Bourgogne : science des matériaux et optique non-linéaire

F. Smektala, R. Bizot, A. Maldonado, E. Serrano, D. Bailleul, C. Strutynski, F.
Désévéday, J.C. Jules, G. Gadret, P. Mathey, C.H. Brachais, B. Kibler

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-UBFC, Dijon
contact : frederic.smektala@u-bourgogne.fr

Résumé

Les sources lumineuses dans l'infrarouge (IR) moyen entre 2 et 20 μm sont d'un grand intérêt pour les applications de détection moléculaire, de médecine, de sécurité et de défense, ainsi que pour les communications en espace libre [1]. En effet, le spectre du moyen IR couvre notamment d'importantes fenêtres atmosphériques (3-5 μm et 8-12 μm) et la gamme spectrale des signatures moléculaires. Disposer de sources fibrées, large bande, cohérentes et de forte brillance présente alors de nombreux avantages par comparaison aux sources infrarouges thermiques ou aux lasers à cascade quantique, et la génération de supercontinuum (SC) dans des fibres optiques adaptées et pompées par des lasers femtosecondes est un moyen d'y parvenir [2,3]. Au cours de la dernière décennie, des efforts considérables ont ainsi été déployés pour transposer, vers le moyen IR, les résultats obtenus avec des sources fibrées à supercontinuum (SC) dans le proche infrarouge, principalement dans le but de couvrir la plus grande région spectrale possible [4,5]. Les développements se concentrent également sur des aspects tels que la réalisation de sources compactes, entièrement fibrées, monomodes, cohérentes, à fort taux de répétition et de forte densité spectrale de puissance [6]. Avec cet objectif, le développement récent de fibres optiques hautement non linéaires basées sur des verres de chalcogénures offre une solution en raison de la large transmission IR de ces matériaux combinée à leur forte non-linéarité [7]. Ceci implique de maîtriser les compositions des verres et leur synthèse, les opérations d'étirage des fibres optiques, et la gestion de la dispersion chromatique des guides afin d'obtenir des profils de dispersion adéquats en fonction de la source de pompe utilisée. Nous présentons ici les travaux réalisés ces dernières années à l'Université de Bourgogne et relatifs à la fabrication des verres de chalcogénures, des fibres et à l'étude de leurs propriétés non linéaires.

Références

- [1] M. Ebrahim-Zadeh, I.T. Sorokina, "Mid-infrared coherent sources and applications", Springer: Dordrecht, The Netherlands, (2007).
- [2] J.M. Dudley, J.R. Taylor, "Supercontinuum generation in optical fibers", Cambridge University Press: Cambridge, UK, (2010).
- [3] J. Swiderski, "High-power mid-infrared supercontinuum sources: Current status and future perspectives", Prog. Quantum Electron., 38, 189–235 (2014).
- [4] Y. Yu et al., "Mid-infrared supercontinuum generation in chalcogenides", Opt. Mater. Express, 3, 1075–1086 (2013).
- [5] C.R. Petersen et al., "Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4–13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre", Nat. Photonics, 8, 830–834 (2014).
- [6] T. Sylvestre et al., "Recent Advances in Supercontinuum Generation in Specialty Optical Fibers", JOSA B, 38, F90-F103 (2021).
- [7] A. Lemièrre et al., "1.7–18 μm mid-infrared supercontinuum generation in a dispersion engineered step-index chalcogenide fiber", Results in Physics, 26, 104397 (2021).

Metasurfaces actives à base de matériaux à changement de phase

Fouad Bentata * ^{1,2,3}, Lotfi Berguiga ², Xavier Letartre ², Stephane Monfray ¹, Patrice Genevet ³, Sébastien Cueff ²

¹ STMicroelectronics – 850 Rue Jean Monnet, 38920 Crolles – France

² INL – UMR 5270 CNRS, l'ECL, l'INSA, l'Université Lyon 1 et CPE Lyon – France

³ Centre de Recherche en Hétérostructures et épitaxie et ses applications – Université de Nice, Rue Bernard Grégory, 06560 Valbonne – France

fouad.bentata@crhea.cnrs.fr

Les métasurfaces est un domaine issu des métamatériaux, est basé sur le contrôle de l'interaction lumière-matière par un agencement spatial de nanostructures sub-longueurs d'onde communément appelées méta-atomes. Elles permettent ainsi l'ingénierie de la lumière pour réaliser différentes fonctionnalités optiques, telles que le filtrage optique, la focalisation, la projection holographique, la modulation spatiale de la lumière, les Lidars, et le calcul neuromorphique (1).

Au cours de leur développement, les métasurfaces ont été réalisées à partir de différentes familles de matériaux. Les propriétés plasmoniques des métaux (Au, Al, etc) ont tout d'abord été exploitées mais les performances sont alors limitées par l'efficacité. L'utilisation des résonances de nanostructures diélectriques (GaN, TiO₂, etc.) permet de contourner ce problème et a donné lieu à nombreuses démonstrations. Les propriétés de ces dispositifs sont cependant figées après fabrication et l'enjeu majeur de la prochaine génération de métasurfaces est de remplacer ces composants passifs par des plateformes reconfigurables afin d'obtenir des fonctions telles que le contrôle actif de faisceaux optiques. Les Matériaux à Changement de Phase (PCM), telles que GST, Sb₂S₃, ont des propriétés optiques remarquables qui peuvent être modulées en changeant réversiblement la cristallinité du matériau. (2) La réalisation de métasurfaces agiles à base de PCMs demande d'optimiser à la fois les propriétés optiques des nanostructures, le matériau PCM lui-même (contrôle des indices optiques dans les 2 phases, dynamique de la transition de phase, durée de vie), ainsi que l'architecture de l'ensemble afin de réduire son coût énergétique.

En premier lieu, nous présenterons un rappel de l'état de l'art des métasurfaces à base de PCMs, en termes d'avancées majeures et de maturité technologique (1,2). Nous monterons des designs de métasurfaces agiles à base de Sb₂S₃ qui permettent un contrôle actif des fonctionnalités optiques. Enfin, nous discuterons de leur démonstration expérimentale en montrant les principaux défis et les solutions proposées pour y répondre.

Références:

(1) Elena Mikheeva, Christina Kyrou, Fouad Bentata, Samira Khadir, Sébastien Cueff, Patrice Genevet "Space and Time Modulations of Light with Metasurfaces: Recent Progress and Future Prospects", ACS Photonics, 2022

(2) Abdollahramezani, Sajjad, et al. "Electrically driven reprogrammable phase-change meta-surface reaching 80% efficiency." Nature Communications 13.1 (2022): 1-11.

Probing Orbital Properties of 2D Materials using Novel Dichroisms in Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy

S. Beaulieu¹

¹CELIA, UMR 5107 CNRS, Université de Bordeaux/CNRS/CEA, Bordeaux

contact : samuel.beaulieu@u-bordeaux.fr

Résumé (1 Page max)

Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) is the most powerful technique to investigate the electronic eigenvalues of crystalline solids. To completely characterize the electronic structure of materials, one needs to go beyond band structure mapping and probe the orbital texture, associated with Berry curvature and topological invariants. I will present new measurement methodologies in ARPES based on i) crystal rotation mimicking time-reversal symmetry operation [1,2], ii) continuous modulation of the ionizing radiation polarization axis [3], and iii) modulation of the light helicity [4]. I will show how such manipulation of the photoemission transition dipole matrix elements, complemented by minimal theory inputs, allows accessing the momentum-dependent orbital texture and Berry curvature. I will show how these novel dichroisms can be used to probe the emergence of topological Floquet-Bloch states in laser-driven transition metal dichalcogenides - TMDCs [5]. Last, I will briefly discuss the new beamline that we have developed at CELIA-Bordeaux, specifically designed for such novel dichroisms in trARPES (250kHz, 21.6eV, 120fs, and fully polarization tunable) [6].

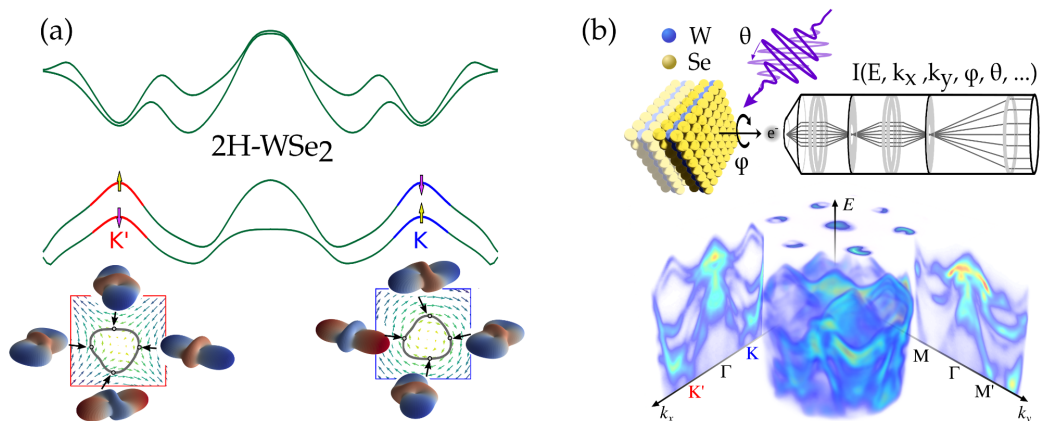


Figure 1: Revealing orbital properties of TMDCs using multidimensional ARPES. (a) Band structure of 2H-WSe₂ and associated orbital texture at K and K' valleys (close to valence band maximum). (b) Experimental scheme. We measure high-dimensional photoemission intensity - as a function of energy, momenta, crystal orientation, and light polarization state - to generate new observables in ARPES and gain unique insights into energy- and momentum-resolved (hidden) orbital texture.

Références

- [1] Beaulieu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **125**, 216404 (2020)
- [2] Beaulieu *et al.*, npj Quantum Materials **6**, 11 (2021)
- [3] Schüler, [...], and Beaulieu, Phys. Rev. X (2022)
- [4] Schüler *et al.*, Science Advances **6**, eaay2730 (2020)
- [5] Schüler and Beaulieu, *under review at Communication Physics* (2022)
- [6] Comby, [...], and Beaulieu, *in preparation* (2022)

**1ères Journées Scientifiques du GDR CHALCO
sur les matériaux chalcogénures et leurs applications
Dijon, 20-21 Juin 2022**

**Elaboration, mise en forme de verres et de fibres de chalcogénures pour applications
dans le moyen infrarouge**

J. Troles, C. Boussard-Pledel, V. Nazabal, L. Verger, L. Calvez, D. Lecoq, B.
Bureau, J.L. Adam, X.H. Zhang

Univ Rennes, CNRS, ISCR-UMR 6226, F-35000 Rennes, France

contact : johann.troles@univ-rennes1.fr

Résumé (1 Page max)

Les verres massifs de chalcogénures sont principalement synthétisés sous vide dans des ampoules scellées de silice vitreuse. Suivant les études et/ou applications visées et notamment la qualité optique nécessaire, les procédures d'élaboration des verres doivent être adaptées. Par exemple, différentes opérations de purifications des produits de départ, de purifications des verres synthétisés peuvent être mises en œuvre [1]. Après la description de ces différentes méthodes de synthèse et de purification, plusieurs exemples de mises en forme à partir des verres massifs ainsi obtenus seront présentées. La mise en forme de disques, lentilles, couches minces, préformes de fibrage, fibres optiques et les différentes méthodes de mise en forme comme le moulage [2], le frittage [3], l'impression 3D et l'étirage [4] seront ainsi présentées. Enfin, quelques applications des différents objets en verres de chalcogénures ainsi synthétisés et mis en forme seront discutés.

Références

- [1] Adam, J.-L.; Zhang, X. *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications*; Woodhead Publishing: 2014.
- [2] Zhang, X.H.; Guimond, Y.; Bellec, Y. "Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging" *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 326&327, 519-523.
- [3] Hubert, M.; Delaizir, G.; Monnier, J.; Godart, C.; Ma, H.L.; Zhang, X.H.; Calvez, L. "An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range" *Optics Express* **2011**, 19, 23513-23522.
- [4] Carcreff, J.; Chevirié, F.; Galdo, E.; Lebullenger, R.; Gautier, A.; Adam, J.L.; Coq, D.L.; Brilland, L.; Chahal, R.; Renversez, G & Troles J.. "Mid-infrared hollow core fiber drawn from a 3D printed chalcogenide glass preform" *Optical Materials Express* **2021**, 11, 198-209.

Photo-inscription par laser à impulsions ultra-brèves de guides d'onde pour des applications dans le moyen infrarouge

D. Le Coq¹, A. Mohamed Omar², E. Bychkov², P. Masselin²

¹*Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes,
F-35700 Rennes*

²*Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral-Côte d'Opale,
F-59140 Dunkerque*

Contact : pascal.masselin@univ-littoral.fr

Au cours des vingt cinq dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés au développement de la technique d'écriture par laser femtoseconde pour la fabrication de dispositifs optiques passifs et actifs dans divers matériaux [1]. En ce qui concerne les applications dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen, les verres chalcogénures sont l'un des matériaux les plus évidents à utiliser pour la production de composants intégrés en raison de leur large plage de transparence, du visible à plus de 20 μm . Nous présentons ici la méthode développée au LPCA pour produire des guides d'ondes par une technique d'écriture laser dans un verre à base de germanium, gallium et soufre ($90[0,80 \text{ GeS}_2 - 0,20 \text{ Ga}_2\text{S}_3] - 10 \text{ CsCl}$) pour des applications dans l'infrarouge moyen.

Le guide d'onde écrit est de type multicoeur et consiste en des canaux parallèles de variation d'indice (Δn) positive placés sur un maillage hexagonale (voir figure 1). Si les canaux sont suffisamment proches les uns des autres, un couplage évanescent va exister entre les ondes se propageant dans les canaux individuels et le mode recouvrira la structure entière. Cette structure multicoeur nous permet d'adapter les dimensions du guide aux conditions d'injection et de longueur d'onde, simplement en variant le nombre de canaux.

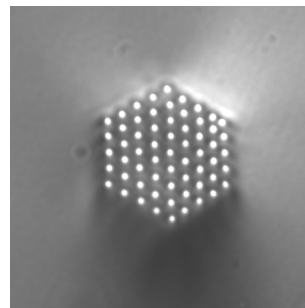


Fig. 1 – Structure d'un guide multicoeur

Nos travaux portent sur l'élaboration de nouveaux composants et l'optimisation de leurs performances. Cela passe par une étude du rôle des paramètres d'inscription et de la géométrie des composants mais ce dernier aspect est également abordé sous l'angle de la composition du verre avec une analyse par spectroscopie Raman des variations de structure du réseau vitreux responsables de l'apparition de Δn .

Références

- [1] R. Osellame, G. Cerullo, and R. Ramponi, *Femtosecond Laser Micromachining : Photonic and Microfluidic Devices in Transparent Materials*, Topics in Applied Physics (Springer, 2012).

Raman Thermometry Characterization of GeSbTe Based Phase Change Materials

Akash PATIL^{1,2}, Yannick LE-FRIEC², Jury SANDRINI², Roberto SIMOLA³,
Philippe BOIVIN³, Emmanuel DUBOIS¹, Jean-François ROBILLARD¹

¹Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Junia, Univ. Polytechnique Hauts-de-France,
UMR 8520 - IEMN – Institut d'Electronique de Microélectronique et de
Nanotechnologie, F-59000 Lille, France

²STMicromicroelectronics, 850 rue Jean Monnet 38920 Crolles, France

³STMicromicroelectronics, 190 avenue Coq, 13106 Rousset, France

jean-francois.robillard@iemn.fr, +33 3 20 19 79 18

contact : jean-francois.robillard@iemn.fr

Résumé

Phase Change Random Access Memories (PCRAM) based on Ge₂Sb₂Te₅ (GST-225) have been widely studied and realized for storage class memory [1] and automotive applications [2]. Knowledge of the thermal properties of materials, interfaces and temperature distribution is key to optimize this nanoscale non-volatile memory. Demanding automotive requirements for robust high temperature operation require these chalcogenide-based memories to have higher crystallization temperature. Owing to materials engineering, the crystallization temperature of GST-225 has been improved from 120-150 °C to above 350 °C by increasing the Ge content and doping with Nitrogen [3]. In this work, we report the temperature-dependent evolution of Raman spectra of N-doped Ge-rich GST (NGGST) to understand the structure, crystallization temperature and its effect on Raman shift. Fig. (1) shows the transition from amorphous to crystalline phase reflected in the Raman spectra by the change of amorphous-Ge at 272 cm⁻¹ to crystalline-Ge vibrational mode at 300 cm⁻¹ around 350°C, demonstrating the increased crystallization temperature. This significant increase in crystallization temperature was recorded due to increased Ge content and N doping with complete crystallization occurring above 450°C. Furthermore, we implemented Raman thermometry to identify the temperature-sensitive vibrational modes in the material to extract the temperature rise of the probed volume in the thin film. By using a temperature-controlled stage, we performed in-situ Raman thermometry experiments from room temperature to 200 °C to identify these modes which can act as efficient thermometers. From this, we were able to extract the linear temperature dependence of Raman shift (calibration coefficient - $d\Delta\omega/dT$). The SbTe₃ vibrational mode in amorphous-NGGST and c-Ge vibrational mode in crystalline-NGGST were identified as temperature sensitive modes with good calibration coefficients of -0.01865 cm⁻¹K⁻¹ and -0.01795 cm⁻¹K⁻¹, respectively, acting as efficient thermometers. This helped us to extract the local hotspot temperature in the thin film as shown in fig. (2) and further would be beneficial in extracting the thermal conductivity of the material with the help of simulations.

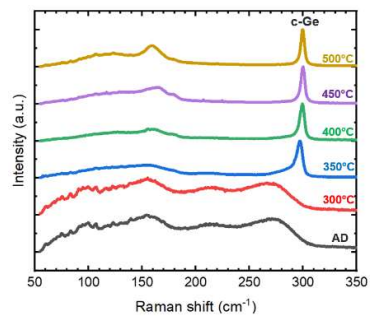


Fig 1. Raman spectra of annealed and as-deposited NGGST

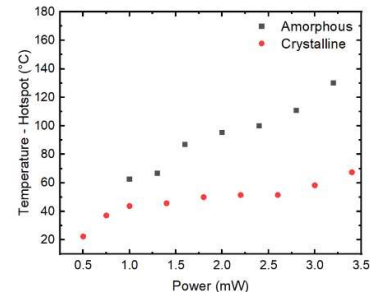


Fig 2. Local hotspot temperature for increasing laser power.

Références :

- [1] H.-Y. Cheng et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 52, 473002 (2019).
- [2] F. Arnaud et al., IEDM 2018, p. 18.4.1-18.4.4.
- [3] M. A. Loung et al., Phys. Status Solidi RRL 15, 2000443 (2020)

Dispositifs photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)S₂ : vers une renaissance de la filière CIS ?

Nicolas Barreau * ¹, Eugène Bertin ², Alexandre Crossay ³, Léo Choubac, Olivier Durand, Ludovic Arzel, Sylvie Harel, Thomas Lepetit, Lionel Assmann, Eric Gautron, Daniel Lincot

¹ Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN) – Université de Nantes, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR6502 – Campus Sciences 2 Rue de la Houssinière - BP 32229 44322 NANTES CEDEX 3, France

² Institut FOTON – Univ Rennes, INSA Rennes, CNRS – France

³ IPVF – Centre National de la Recherche Scientifique - CNRS, Chimie Paristech-PSL – France

nicolas.barreau@univ-nantes.fr

Les matériaux chalcogénures à structure chalcopyrite ont démontré depuis près de 30 ans leur capacité à être utilisés comme absorbeur dans les dispositifs photovoltaïques en couches minces. Les cellules solaires à base de Cu(In,Ga)(Se,S)₂ ont permis d'atteindre des rendements records supérieurs à 23 % (1). Cette famille de matériaux semi-conducteurs offre l'avantage de balayer une gamme de largeur de bande interdite (ie. bandgap) comprise entre 1.0 eV (CuInSe₂) et 2.5 eV (CuGaS₂), ce qui offre des perspectives uniques quant à leur utilisation comme cellule haute dans des dispositifs tandem avec du silicium cristallin comme cellule basse. Cependant, pour ce type d'applications les bandgaps idoines sont compris entre 1,6 eV et 1,9 eV (tandem à deux jonctions), ce qui correspond à des composés CuGaSe₂ ou CuIn_{1-x}Ga_xS₂ (avec $x \in (0,1 ; 0,4)$). Le travail présenté concerne les purs sulfures, à savoir la famille de composés CuIn_{1-x}Ga_xS₂. Les rendements atteints par les dispositifs photovoltaïques avec ce type d'absorbeurs n'excèdent pas 16%. Une des raisons à cette infériorité est la complexité du diagramme pseudo-ternaire Cu₂S-In₂S₃-Ga₂S₃ (2). En effet, contrairement aux composés séléniés dont la structure chalcopyrite supporte de forts déficits en cuivre, la tolérance aux déficits de cuivre des composés soufrés est très étroite. La conséquence directe de cette très faible tolérance aux écarts à la stœchiométrie est que les échantillons, même légèrement déficitaires en cuivre, sont multi-phasés. Ainsi, la phase thio-spinelle qui est rédhibitoire pour le bon fonctionnement des dispositifs photovoltaïques se forme spontanément dès de très faibles déficits de cuivre. Cette présentation montrera les stratégies mises en œuvre pour contrecarrer ce manque de tolérance aux écarts à la stœchiométrie, qui nous ont permis d'atteindre des rendements de conversion photovoltaïques de 16%.

Référence:

(1) M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto, Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%, *IEEE J. Photovoltaics*. 9 (2019) 1863–

1867. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2937218>.

(2) Thomere, A.; Guillot-Deudon, C.; Caldes, M. T.; Bodeux, R.; Barreau, N.; Jobic, S.; Lafond, A. Chemical Crystallographic Investigation on Cu₂S-In₂S₃-Ga₂S₃ Ternary System. *Thin Solid Films* 2018, 665, 46–50.

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.09.003>

Challenges of Ge rich GST material in ePCM
Andrea Redaelli

¹ STMicroelectronics, ePCM excellence center, 20864 Agrate Brianza, Italy

contact: andrea.redaelli@st.com

The basic of embedded phase change memory operation is discussed highlighting the main opportunities of this device in terms of performance and reliability comparing it with actual mainstream memories. To fulfil stringent automotive requirements, a huge material engineering effort has been done to offer much high reliability suitable for the most demanding System on Chip (SoC) markets. The challenges from material engineering side are thus discussed in detail with focus on the material interactions with integration process, especially looking to the fabrication thermal budget effect [1, 2]. Novel metrics are introduced to properly describe statistically the segregation effects in Ge-rich GST compounds and a path for process optimization is described [3]. In general, the role of material segregation in the ePCM operation is identified as a key driver of ePCM performance and reliability.

Références

- [1] A. Redaelli et al., "Improving Ge-rich GST ePCM reliability through BEOL engineering," ESSDERC 2021 - IEEE 51st European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC), pp. 231-234, 2021.
- [2] A. Redaelli et al., « BEOL Process Effects on ePCM Reliability », Journal of Electron Device Society, DOI : 10.1109/JEDS.2022.3162755 (2022)
- [3] E. Petroni et al., "Metrics for quantification of by-process segregation in Ge-rich GST", accepted for publication in Frontiers of Physics (2022).

Impact des lacunes dans des échantillons cristallins de Ge-Te étudiés par la RMN du ^{125}Te couplée à des calculs ab initio

Juliette Lizion *¹, Andrea Piarristeguy¹, Robert Laskowski², Peter Blaha³, Raphaël Escalier¹, Annie Pradel¹, Gilles Silly¹

¹ Institut Charles Gerhardt Montpellier – Université de Montpellier, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR5253, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier – France

² Institute of High Performance Computing, A*STAR – Singapour

³ Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology – Autriche

juliette.lizion@umontpellier.fr

Les matériaux à base de Tellure sont utilisés dans de nombreuses applications technologiques telles que les dispositifs thermoélectriques, les fibres optiques ou guides d'onde, les mémoires à changement de phase (PC-RAM) et plus récemment les mémoires photoniques. Ils représentent donc une famille de matériaux qui présente un grand intérêt pour les challenges sociétaux actuels.

Tous les matériaux à changement de phase (PCM) présentent de très grandes polarisabilités électroniques dans leur phase cristalline, qui ne sont pas présentes dans la phase amorphe. Ces propriétés ont été attribuées récemment à un nouveau type de liaison appelé " liaison métavalente " dans la phase cristalline, qui ne serait pas simplement un intermédiaire ou une combinaison entre la liaison covalente et la liaison métallique¹. Les propriétés de ces composés sont fortement liées à la présence de lacunes, et l'étude de ces matériaux reste un challenge.

Nous avons mis en évidence que la RMN du ^{125}Te en abondance naturelle et en utilisant des dispositifs commerciaux à un champ intermédiaire (14T), couplé aux calculs de paramètres RMN peut contribuer à améliorer la compréhension de la structure électronique de ces systèmes². GeTe est un matériau à changement de phase modèle, dont la structure contient des lacunes de Germanium même à la composition " stoechiométrique ", lui conférant un caractère métallique. Nous avons utilisé la séquence RMN WURST-CPMG, une technique 1D puissante permettant d'acquérir de très larges spectres RMN statiques, sur une série d'échantillons cristallins appartenant au système binaire Ge-Te. Nous avons également enregistré des cartes 2D grâce à la technique PjMAT, la rotation à l'angle magique permettant de différencier les contributions isotrope et anisotrope du tenseur de déplacement chimique. Elles permettent de démontrer que dans les compositions déficitaires en Ge, la présence de lacunes est associée à une disparition de l'anisotropie sur les sites du Te. Des calculs DFT de paramètres RMN en utilisant la méthode VCA et plus récemment en utilisant des supermailles, réalisés avec le code Wien2k, permettent d'approfondir l'interprétation des spectres RMN et de mieux comprendre l'impact des lacunes sur les spectres enregistrés.

Scénario de cristallisation du Ge-rich GST par DRX synchrotron au cours de recuits isothermes in-situ.

E. Rahier^{1,2}, N. Ratel-Ramond¹, S. Ran¹, C. Mocuta³, M-A. Luong¹, S. Saha¹, Y. Le Friec² et A. Claverie¹

¹CEMES-CNRS, 29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France

²STMicroelectronics, 850 Rue Jean Monnet, 38920 Crolles, France

³Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, Saint-Aubin - BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette, cedex AB560, France

contact : eloise.rahier@cemes.fr

Résumé (1 Page max)

Les matériaux à changement de phase sont des matériaux possédant des propriétés physiques, notamment optiques et résistives, très différentes en fonction de leur état physique, amorphe ou cristallin. L'alliage « canonique » $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (ou GST-225) permet aujourd'hui le développement d'une nouvelle génération de mémoires électroniques appelées « PCM » (Phase Change Memories). Cependant, la faible température de cristallisation du GST-225 (entre 120 et 180°C) est un frein aux multiples applications possibles notamment dans le domaine des technologies embarquées où les températures de fonctionnement dépassent largement 200°C. Pour améliorer les performances et fonctionner à plus haute température, l'enrichissement en Germanium du GST canonique (Ge-rich GST) est l'une des solutions étudiées par l'industrie. En effet, le Ge-rich GST possède une température de cristallisation bien plus élevée (> 300°C) [1] ce qui garantit l'intégrité des mémoires à plus haute température.

Nos travaux antérieurs montrent que, contrairement au GST-225 qui garde une composition chimique homogène lors des transitions entre amorphe et cristal (congruence), le Ge-rich GST cristallise en une mixture d'une phase Germanium et d'une phase GST-225. En premier lieu, une séparation de phase se met progressivement en place, créant au sein de la phase amorphe des zones très riches en Germanium et des zones GST appauvries en Germanium. La cristallisation commence par la formation de nanocristaux de germanium suivie par la cristallisation de régions de la matrice suffisamment appauvries en germanium pour atteindre la composition du GST-225 [2-3]. Des analyses DRX au laboratoire et des observations par microscopie électronique en transmission d'échantillons recuits ex-situ nous ont montré que, si la durée du recuit est suffisamment longue, la cristallisation de la phase Ge peut être observée à des températures de l'ordre de 310-330°C, bien inférieures à la température de cristallisation homogène du Ge massif (380-400°C) [4].

Pour comprendre comment cette phase Ge peut cristalliser à des températures aussi basses, nous avons réalisé une campagne de mesures de diffraction des rayons X sur la ligne Diffabs du synchrotron SOLEIL (in situ) lors de recuits isothermes à basse température (310-340°C). Ces conditions isothermes, sélectionnées après études préliminaires au laboratoire, permettent d'étudier finement et sur un large intervalle de temps (plusieurs heures) les mécanismes mis en jeu ainsi que leurs cinétiques, informations souvent masquées lors d'analyses effectuées en cours de montée en température (ramping-up).

Les résultats mettent en évidence plusieurs caractéristiques dont la cristallisation de la phase Ge avant la phase GST-225 et la formation d'une phase fugace précèdent la cristallisation de la phase Ge que l'on a formellement identifié comme la phase Pnma du GeTe. Nous discuterons, lors de notre présentation, des mécanismes mis en jeu au cours de la cristallisation en trois étapes des alliages Ge-rich GST. Les cinétiques de cristallisation des phases Ge et GST seront décrites en nous appuyant sur l'analyse quantitative des profils de diffraction (méthode Rietveld séquentielle) obtenus sur des échantillons recuits in situ à cinq températures différentes.

Références

- [1] Zuliani, P. et al., "Overcoming Temperature Limitations in Phase Change Memories With Optimized $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ ". *IEEE Trans. Electron Devices*, 60 (12), 4020-4026 (2013)
- [2] M. Agati et al., "Chemical Phase Segregation during the Crystallization of Ge-Rich GeSbTe Alloys", *J. Mater. Chem. C* 7, 8720 (2019)
- [3] M-A. Luong, M. Agati, N. Ratel-Ramond, J. Grisolia, Y. Le Friec, D. Benoit and A. Claverie, "On some specificities of Ge-rich GeSbTe alloys", *Phys. Status Solidi RRL*, 2000471 (2020)
- [4] P. Germain et al., "Crystallization kinetics of amorphous Germanium", *J. of Appl. Phys.*, V48, (5), 1909-1913 (1977)

On the electrical properties of Ge-rich GeSbTe alloys: an experimental and numerical multi-scale approach

J. Grisolia¹, S. Ran², L. Merle¹, A. Bourguine¹, D. Benoit³ and A. Claverie²

¹ *Laboratoire de Physique et Chimie des Nano Objets (LPCNO), INSA, Toulouse, France*

² *CEMES-CNRS, Toulouse, France*

³ *STMICROELECTRONICS, Crolles, France*

contact : jérémie.grisolia@insa-toulouse.fr

Résumé (1 Page max)

Ge-rich GeSbTe (GST) alloys are attracting Phase Change Materials for future memories as their higher crystallization temperature offer an extended range of applications. The operation of these PCM depends on charge transport in their constituent inclusions of chalcogenide glasses. Such materials with various compositions have been intensely investigated over the past half century, including the typical composition of Ge₂Sb₂Te₅ (GST). Although there is general agreement about the observed Poole Frenkel-type non-ohmicity, particular features observed and especially their interpretations vary dramatically between researchers. This is especially true for Ge-rich alloys, whose transitions result in strong chemical heterogeneities found in both the amorphous and crystalline states. As a result, we will demonstrate that identifying a specific mechanism in these alloys is difficult using only the I(V) and I(T) characteristics. Alternatively, we will demonstrate through impedance spectroscopy experiments that granular models, which describe electrical transport through conductive grains separated by insulating interfaces, can also simulate these characteristics when fed with physically sound fitting parameters [1]. Finally, we will present a numerical simulation-based approach to modeling the dynamical conductivity of networks formed by self-assembled nano-objects in relation to these impedance spectroscopy experiments. The inter-object nano-resistance and nano-capacitance will be defined at the nano-scale by assuming inter-object charge transfer and accumulation mechanisms that can be adapted depending on the nature of the nano-objects and the surrounding medium. Because the positions and spatial arrangements of the nano-objects within the network will be taken into account, the attributes of percolating conducting routes can be extracted, classified, and compared in terms of path conductance and statistical distribution of path lengths. This developed numerical approach bridges the gap between the nano-scale and micro-scale electric properties of nano-structured materials, allowing for a better understanding of their charge transport properties.

Références

[1] A. Bourguine, J. Grisolia, M. Vallet, D. Benoit, Y. Le Friec, V. Caubet-Hilloutou and A. Claverie. "On the charge transport mechanisms in Ge-rich GeSbTe alloys", Volume 172, October 2020, 107871, Solid-State Electronics

Keywords: phase change memory; GeSbTe alloys; electron transport; impedance spectroscopy; characterization; modeling; granular system

Sulfures de cuivre d'origine minérale : structures, défauts et propriétés thermoélectriques

E. Guilmeau¹

¹ CRISMAT, CNRS, Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, 14000 Caen, France
contact : emmanuel.guilmeau@ensicaen.fr

Résumé

La génération d'électricité à partir de chaleur dissipée au moyen de modules thermoélectriques (effet Seebeck) représente une voie particulièrement prometteuse de production d'énergie « verte ». Pour accroître les rendements des dispositifs (aujourd'hui en deçà des 10 %), les scientifiques s'attachent à concevoir de nouveaux matériaux plus efficaces. Le défi est de synthétiser un matériau dans lequel les propriétés électriques et thermiques sont découplées. En bref, comment élaborer un conducteur électrique qui conduit très peu la chaleur ?

Certains sulfures de cuivre d'origine minérale présentent cette caractéristique particulière. Grâce à leurs structures cristallographiques complexes, la tétraédrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) ou la colusite ($\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$), des semi-conducteurs dégénérés de type *p*, associent une conductivité électrique élevée et une faible conductivité thermique. A ce titre, en jouant sur les conditions de frittage de la colusite $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, nous avons pu mettre en évidence l'impact prépondérant de défauts structuraux sur la conductivité thermique et les performances thermoélectriques du matériau [1]. Ce désordre structural s'apparente à une occupation mixte des sites cationiques du réseau sphalérite formant le squelette de la structure colusite. Grâce à des analyses par diffraction des rayons X et neutrons, microscopie électronique à transmission, spectroscopie Mössbauer et diffusion inélastique des neutrons, nous avons pu corrélérer les propriétés de transport et vibrationnelles à la structure, en lien avec les conditions de synthèse des matériaux. Par ailleurs, nous avons récemment montré que l'insertion de cations hexavalents ($T = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) au sein la structure colusite $\text{Cu}_{26}\text{T}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ conduit à des phases synthétiques présentant des propriétés électroniques exceptionnelles, notamment dans la colusite $\text{Cu}_{26}\text{Cr}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$. Une analyse structurale détaillée, couplée à des calculs théoriques, a permis de montrer que ces propriétés sont gouvernées par la distorsion du réseau conducteur « Cu-S » au travers d'interactions avec les complexes tétraédrique-octaédrique $[\text{CrS}_4]\text{Cu}_6$ présents au sein de la structure colusite [2]. Cette singularité structurale, liée à la présence du chrome en position interstitielle, est à l'origine d'un facteur de puissance record de la colusite $\text{Cu}_{26}\text{Cr}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ parmi les matériaux sulfures iono-covalents. En parallèle de ces travaux, nous cherchons également à identifier d'autres sulfures de cuivre dérivés de la structure sphalérite. Grâce à la mécanosynthèse couplée au frittage SPS, des composés d'origine minérale, tels que la germanite $\text{Cu}_{22}\text{Fe}_8\text{Ge}_4\text{S}_{32}$, la renierite $\text{Cu}_{20}\text{Zn}_2\text{Fe}_8\text{Ge}_4\text{S}_{32}$, la stannoidite $\text{Cu}_8\text{Fe}_3\text{Sn}_2\text{S}_{12}$, et deux nouvelles structures dérivées de la mohite, *i.e.* $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ et $\text{Cu}_{22}\text{Sn}_{10}\text{S}_{32}$ [3] ont pu être synthétisés en laboratoire pour la première fois.

Références

[1] C. Bourgès et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 140 (2018) 2186, E. Guilmeau et al., *Highlights ILL 2018*, p. 60-61, [2] V. Pavan Kumar et al., *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1803249, *Angewandte Chemie* 58 (2019) 15455. P. Lemoine et al., *Highlights ILL 2019*, p. 32-33, *Actualités INC CNRS*, Sept. 2019, [3] V. Pavan Kumar et al., *Inorg. Chem.* 56 (2017) 13376. *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 16454, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 115401, *J. Mater. Chem. A* 9 (2021) 10812, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 16273.

Development of chalcogenide glass-ceramics for solid-state electrolytes in batteries

Jiajie Zhang^{*1}, David Le Coq¹, Louisiane Verger¹, Laurent Calvez¹, and Xianghua Zhang¹

¹ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) - UMR 6226, F-35000 Rennes, France – ISCR
UMR CNRS 6226 – France

Jiajie.zhang@univ-rennes1.fr

All-solid-state batteries have become a major research topic to meet the growing demand for higher energy density and more secure electrochemical storage devices. The development of solid electrolytes is indeed an alternative to liquid organic electrolytes and their flammability hazard, while theoretically increasing the volume energy density¹. However, finding a material with high ionic conductivity, suitable mechanical properties and stable towards the active electrode remains a challenge.

The use of ionic conductive solid materials as electrolytes in batteries was first developed 40 years ago². The discovery of the compound $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, whose ionic conductivity is in the same range or even better than that of a liquid organic electrolyte ($1.2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ at 25 °C), has brought a renewed enthusiasm in all-solid-state research³. By focusing on possible chemical substitutions, the conductivity of the solid material could be further improved, as well as its stability⁴.

The ternary system Na-Ga-S was studied by Denoue⁵ et al., for its potential use as solid electrolyte in Na-ion batteries. The conducting properties of the resulting materials were characterized. However, the difference between ionic and electronic conductivities is too low to consider its application as solid electrolyte. In this work, we added Ge to the system in order to decrease the electronic contribution to the conductivity. Different glass and glass-ceramics compositions are synthesized in the quaternary Na-Ga-Ge-S and a large amorphous domain will be obtained by using both mechanochemistry and melt-quenching technique. Conducting properties of this system are investigated after proper shaping and assembling. Crystal structure of the specific glass-ceramic NaGaGeS_4 is under investigation.

Références:

1. Tarascon, J. M. and Armand, M. (2001) 'Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries', *Nature*.
2. Akridge, J. R. and Vourlis, H. (1988) 'Performance of Li/TiS_2 solid state batteries using phosphorous chalcogenide network former glasses as solid electrolyte', *Solid State Ionics*.
3. Kamaya, N. et al. (2011) 'A lithium superionic conductor', *Nature Materials*.
4. Kato, Y. et al. (2016) 'High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors', *Nature Energy*.
5. Denoue, K. et al. (2021) 'New synthesis route for glasses and glass-ceramics in the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ binary system', *Materials Research Bulletin*.

Méthodes de synthèses innovantes pour l'obtention du quaternaire thioantimoniite $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$

A. Bertrand¹, T. Barbier¹, F. Gascoin¹

¹ CRISMAT, UMR6508 CNRS ENSICAEN, 6 bd Maréchal Juin, 14050 CAEN
cedex 4, France

contact :

tristan.barbier@ensicaen.fr

Résumé (1 Page max)

La **Samsonite** ($\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$) est un minerai qui peut être trouvé naturellement dans les veines hydrothermales. Sa structure cristalline complexe (groupe d'espace : $P2_1/n$ avec $a = 10.3861 \text{ \AA}$, $b = 8.1108 \text{ \AA}$, $c = 6.6637 \text{ \AA}$, et $\beta = 92.639^\circ$), le doublet d'électrons libres des atomes Sb^{3+} ainsi que le peu de recherches qui ont été accomplies à son sujet (le matériau n'a jamais été synthétisé auparavant en laboratoire) rendent cette phase prometteuse pour de potentielles applications thermoélectriques.¹ En effet, il a déjà été démontré que le doublet d'électrons libres de Sb^{3+} pourrait expliquer la faible conductivité thermique du composé $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.²

L'objectif est donc de synthétiser $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$ via des méthodes de synthèse non conventionnelles (telles que la synthèse **hydrothermale** ou **polyol**) de manière à imiter les hautes pressions et températures trouvées dans les veines naturelles. Ensuite, les propriétés thermoélectriques seront estimées (la dépendance en température de la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique).

Ainsi, cette présentation se concentrera sur ces méthodes de synthèses innovantes et comparera chacune par leurs efficacités tout en prenant en compte leurs avantages et inconvénients respectifs. D'un côté, la synthèse hydrothermale permet d'obtenir des composés d'une **haute cristallinité** avec un **solvant et des précurseurs simples**, mais n'est pas une méthode qui permet un changement d'échelle facile. De l'autre, la synthèse polyol est **rapide** et la quantité produite **peut facilement être augmentée** mais implique l'utilisation de solvants organiques qui ne peuvent être réutilisés.

Références

1. Bindi, L. & Evain, M. Gram-Charlier development of the atomic displacement factors into mineral structures: The case of samsonite, $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$. *American Mineralogist* **92**, 886–891 (2007).
2. Lai, W., Wang, Y., Morelli, D. T. & Lu, X. From Bonding Asymmetry to Anharmonic Rattling in $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ Tetrahedrites: When Lone-Pair Electrons Are Not So Lonely. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 3648–3657 (2015).

Novel “Chimie Douce” Strategy for Design of Layered Metal Chalcogenides; a Use of Redox-Active Chalcogen Anions

S. Sasaki¹, L.-B. Mvélé¹, M. T. Caldes¹, C. G. Deudon¹, E. Gautron¹, I. Braems¹,
E. Janod¹, B. Corraze¹, S. Jobic¹, L. Cario¹

¹ Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR 6502 CNRS, Nantes Université, Nantes
contact : shunsuke.sasaki@cnrs-immn.fr

Résumé

Exploration of solid-state materials was traditionally limited by thermodynamic stability of products. High-temperature ceramic syntheses often destroy original structural motifs of precursors and form the most stable structures at given temperature. Lowering temperature is therefore a viable strategy to trap reaction mixtures at kinetic products. Such low-temperature routes, often referred to as “Chimie Douce”, led discovery of numerous metastable phases [1]. In particular, chemistry of (de)intercalation has been constantly evolving since its discovery because it enabled post-synthetic modification of solid-state materials through introduction or removal of atoms or molecules.

In late 80s to 90s, Rouxel and co-workers at Institut des Matériaux de Nantes (IMN) have conceived new type of topochemistry exploiting reactivity of chalcogenides [2]. It is well known that chalcogen atoms tend to catenate in solid-state materials. They found that these chalcogen-chalcogen bonds are susceptible to redox reactions during deintercalation of metal cations. Decades later at the IMN, we evolved their finding into a design strategy of layered metal chalcogenides [3-4]. As a precursor, we have chosen lamellar compounds that already contained chalcogen oligomers. We demonstrated that their covalent bonds were cleaved by redox reactions with zerovalent metals at low temperature (Fig. 1), followed by two consequences. One is intercalation of metal cations and the other is deintercalation of chalcogen anions (Fig. 2). This contribution will highlight our brief overview on this topochemistry of polychalcogenides, which serves as a fruitful playground of metastable layered chalcogenides.

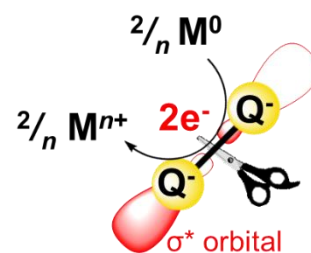


Fig. 1. Cleavage of $(Q_2)^{2-}$ dimers ($Q = S, Se$) by electron donation from metal species M^0 to the anionic σ^* orbital.

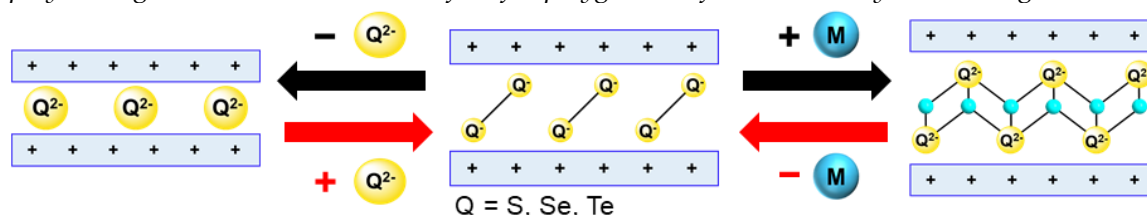


Fig. 2. Topochemical Reaction of layered polychalcogenides. Their reaction with metals led either metal intercalation ($M = Cu, Fe, Ni$) or deintercalation of chalcogen anions.

Références

- [1] J. Rouxel, M. Tournoux, “Chimie douce with solid precursors, past and present”, *Solid State Ionics* **84**, page 141–149 (1996).
- [2] J. Rouxel, “Anion- Cation Redox Competition and the Formation of New Compounds in Highly Covalent Systems” *Chem. Eur. J.* **2**, page 1053-1059 (1996).
- [3] S. Sasaki et al., “A Topochemical Approach to Synthesize Layered Materials Based on the Redox Reactivity of Anionic Chalcogen Dimers”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 13618-13653 (2018).
- [4] S. Sasaki et al., “Design of Metastable Oxychalcogenide Phases by Topochemical (De)intercalation of Sulfur in $La_2O_2S_2$ ” *Nat. Commun.* **12**, 3605 (2021).

Chalcogenide materials for Solid State Batteries

E. Lavanant¹

¹ *Umicore, Corporate Research & Development, Grenoble*

contact : enora.lavanant@eu.umicore.com

Abstract

Lithium ion batteries (Li-ion) based on liquid electrolytes and graphite anodes are the current dominate technology for many applications. Incremental improvements to Li-ion will continue into the next decade but a practical upper limit for the performance and cost will be reached which is insufficient for some applications.

Replacement of the liquid electrolyte by a solid is well identified in the literature as a promising means (so called solid-state batteries, SSB) to enable higher energy cell chemistries, improve safety, and simplify the design requirements at the systems level. With these benefits, the practical upper limits can be moved into acceptable ranges for most applications.

However, technological demonstration of high quality SSB devices is not commonplace in the literature. For example, cells are often limited in capacity, have rapid cycle fading, must operate at elevated temperatures, amongst others. Often, the origin of these limitations is driven by needs for better materials and processing.

Umicore is a materials company supplying cathode active materials for the lithium ion industry and is actively researching several advanced battery concepts. This talk will highlight some current activities around materials for solid-state batteries.

POSTERS

2-18 μm mid-infrared supercontinuum generation in a dispersion-engineered step-index chalcogenide fiber

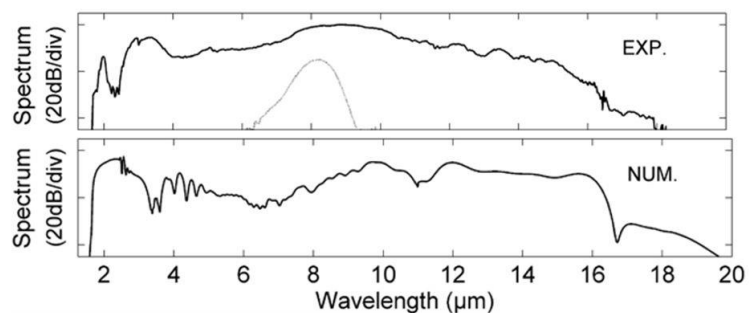
A. Lemière, R. Bizot, F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules, P. Mathey, C. Aquilina,
P. Béjot, F. Billard, O. Faucher, B. Kibler, F. Smektala

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-UBFC, Dijon.

contact : bertrand.kibler@u-bourgogne.fr

Abstract: During the last decade, there has been a surge of interest in developing mid-infrared (mid-IR) fiber-based supercontinuum (SC) sources. Such broadband light sources take advantage of extreme spectral broadening of high-intensity laser pulses in infrared optical fibers usually made of soft glasses, such as chalcogenides that offer the widest transmission window and the highest nonlinearity. Beyond their spatial coherence and high brightness, mid-IR fiber SC sources are nowadays operating over some wavelength ranges of thermal sources with superior performances for spectroscopic applications [1]. However, intrinsic limitations of current fibers or even integrated waveguides now appear to impose the long-wavelength edge of mid-IR SC sources around 13-15 μm [2]. The current research has to focus now on extending the wavelength coverage over the entire mid-IR molecular fingerprint region (often defined as from 2 to 20 μm). We here overcome this limitation by the engineered nonlinear transformation of femtosecond pulses over the full transmission window of a step-index chalcogenide fiber. In contrast to previous works, we reach the long-wavelength transparency edge of Se-rich glass family near 18 μm , and without including arsenic and antimony compounds considered as toxic elements and pollutants. Our end-to-end control of both materials chemistry and nonlinear fiber optics, including glass synthesis and purification, fiber design and drawing, as well as engineering of SC generation, has allowed us to optimize each of these crucial steps in order to demonstrate coherent mid-IR SC generation spanning from 1.7 to 18 μm [3].

The glass compositions here belong to the Ge-Se-Te ternary system for both core and cladding of our step-index fiber. Our purification process is found to significantly decrease extrinsic absorption bands (O- and H- bonds). The background losses between 2 and 11 μm are negligible (below 0.06 dB/cm), when considering nonlinear experiments on cm-long fiber segments. Except the absorption near 13 μm related to remaining Ge-O bond, our Ge-Se-Te fiber exhibits a clear transmission window from the near-IR to its intrinsic multi-phonon absorption edge near 18 μm . Step-index preforms were fabricated by means of the rod-in-tube method, thus providing a suitable preform to draw step-index fibers with controllable outer and core diameters. By choosing an index difference about 0.1 over the mid-IR range, we found that a variety of dispersive properties can be explored in our step-index fibers, for a core diameter between 6 and 20 μm . For SC generation, we made use of a 12- μm -core diameter design which exhibits a rather flat dispersion curve associated with multi-zero dispersion wavelengths features, known to favor phase-matched frequency conversion over large bandwidths. Therefore, we pumped a 4-cm-long segment of this fiber with 65-fs ultrashort pulse in the central anomalous dispersion regime (at 8.15 μm). This provided strong energy transfer across both zero dispersion wavelengths (below 5.7 μm and beyond 12.6 μm) through efficient dispersive wave generation. The largest SC spectrum recorded extends from 2 to 18 μm (see Figure, top panel). Such spectral features were also confirmed by numerical simulations (bottom panel).



References

- [1] C. Petersen *et al.*, "Towards a table-top synchrotron based on supercontinuum generation. *Infrared Phys. Technol.* **91**, p. 182 (2018).
- [2] C. Petersen *et al.*, "Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4–13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre", *Nat. Photon.* **8**, p. 830 (2014).
- [3] A. Lemière *et al.*, "1.7–18 μm mid-infrared supercontinuum generation in a dispersion-engineered step-index chalcogenide fiber", *Results in Physics* **26**, p. 104397 (2021).

A Tunable Structural Family with Ultralow Thermal Conductivity: Copper-Deficient $\text{Cu}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_x\text{S}_3$

Krishnendu Maji^{*1}, Pierric Lemoine², Adèle Renaud², Bin Zhang^{3,4}, Xiaoyuan Zhou^{3,4}, Virginia Carnevali⁵, Christophe Candolfi⁶, Bernard Raveau⁷, Rabih Al Rahal Al Orabi⁵, Marco Fornari⁵, Paz Vaquero⁸, Mathieu Pasturel², Carmelo Prestipino², and Emmanuel Guilmeau⁷

¹Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux – Centre National de la Recherche Scientifique : UMR6508, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen, Normandie Université, Université de Caen Normandie – France

²Institut des Sciences Chimiques de Rennes – Centre National de la Recherche Scientifique : UMR6226, Institut de Chimie du CNRS, Université de Rennes 1, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Institut National des Sciences Appliquées - Rennes – France

³College of Physics and Institute of Advanced Interdisciplinary Studies, Chongqing University, Chongqing 401331 – Chine

⁴Analytical and Testing Center of Chongqing University, Chongqing 401331 – Chine

⁵Department of Physics and Science of Advanced Materials Program, Central Michigan University, Mt. Pleasant, MI 48859 – États-Unis

⁶Institut Jean Lamour – Université de Lorraine, Institut de Chimie du CNRS, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR7198 – France

⁷Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux – Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR6508, Université de Caen Normandie, Institut de Chimie du CNRS – France

⁸Department of Chemistry, University of Reading – Whiteknights, Reading RG6 6AD, Royaume-Uni

Résumé

Understanding the mechanism that connects heat transport with crystal structures and order/disorder phenomena is crucial to develop materials with ultralow thermal conductivity (κ), for thermoelectric and thermal barrier applications, and requires the study of highly pure materials. We synthesized the n-type sulfide $\text{CuPbBi}_5\text{S}_9$ with an ultralow κ value of 0.6–0.4 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ in the temperature range 300–700 K. (1) In contrast to prior studies, we show that this synthetic sulfide does not exhibit the ordered gladiolite mineral structure but instead forms a copper-deficient disordered aikinite structure with partial Pb replacement by Bi, according to the chemical formula $\text{Cu}_{1/32}/3\text{Pb}_{1/3}\text{Bi}_{5/3}\text{S}_3$. (1) By combining experiments and lattice dynamics calculations, we elucidated that the ultralow κ value of this compound is due to very low energy optical modes associated with Pb and Bi ions and, to a smaller extent, Cu. This vibrational complexity at low energy hints at substantial anharmonic effects

*Intervenant

that contribute to enhance phonon scattering. Importantly, we show that this aikinite-type sulfide, despite being a poor semiconductor, is a potential matrix for designing novel, efficient n-type thermoelectric compounds with ultralow κ values.⁽¹⁾ A drastic improvement in the carrier concentration and thermoelectric figure of merit have been obtained upon Cl for S and Bi for Pb substitution. The $\text{Cu}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{S}_3$ series provides a new, interesting structural prototype for engineering n-type thermoelectric sulfides by controlling disorder and optimizing doping.

Amélioration des mémoires à changement de phase à partir de chalcogénures nanocomposites dopés au carbone

J. Paterson^{1*}, M. Tomelleri^{1,2}, D.Térébenec¹, R. Chahine¹, M. Bernard¹, N. Bernier¹, N. Castellani¹, M.-C. Cyrille¹, N.-P. Tran¹, R.Craverio^{3,4}, J.-Y. Raty^{1,5}, F. d'Acapito⁶, D. Benoit², O. Bourgeois³, V. M. Giordano⁴, F. Hippert⁷ and P. Noé^{1*}

¹ Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, F-38000, Grenoble, France.

² STMicroelectronics, F-38926 Crolles, France.

³ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, F-38000, Grenoble, France.

⁴ ILM, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS, F-69622 Villeurbanne, France.

⁵ Physics of Solids Interfaces and Nanostructures, B5, Université de Liège, B4000 Sart-Tilman, Belgium.

⁶ CNR-IOM-OGG c/o ESRF – The European Synchrotron, F-38043 Grenoble, France.

⁷ Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LMGP, Grenoble F-38000, France.

* Contact: jessy.paterson@cea.fr ; pierre.noe@cea.fr

Les mémoires à changement de phase sont aujourd'hui considérées comme l'un des meilleurs candidats parmi les mémoires résistives pour les applications de mémoires à stockage de classe (SCM pour Storage Class Memory) ou les dispositifs neuromorphiques [1], mais elles doivent encore surmonter plusieurs défis, en particulier la réduction de l'énergie nécessaire à la programmation. Dans ce contexte, nous montrons comment l'adaptation à l'échelle nanométrique de la structure polycristalline du matériau chalcogénure à changement de phase (PCM pour Phase Change Material), par l'introduction d'atomes de C, peut permettre d'améliorer les performances des dispositifs de mémoire à changement de phase. L'impact du C sur la structure polycristalline du PCM est étudié au moyen de mesures de diffraction des rayons X, de FTIR et de microscopie électronique STEM-EELS dans des films minces de GeTe dopés au C. L'introduction de C dans le GeTe permet d'obtenir un nanocomposite formé de grains nanométriques de GeTe avec une phase de C amorphe ségréguée aux joints de grains. L'impact du C sur les propriétés thermiques et électroniques de ces nanocomposites GeTeC est étudié grâce à des mesures de conductivité thermique par la méthode 3ω et des mesures de transport (conductivité et effet Hall). La réduction de la conductivité thermique des films minces polycristallins GeTe dopés au C, par rapport aux films non dopés, résulte d'une augmentation de la diffusion des phonons aux multiples interfaces GeTe/C. Cette réduction de la conductivité thermique serait donc en partie responsable de la diminution du courant de programmation dans les mémoires intégrant ces nanocomposites GeTeC, comparées aux mémoires basées sur un PCM non dopé [2, 3]. Un autre type de nanocomposites avec une nanostructure bien contrôlée peut être obtenue grâce au dépôt par co-pulvérisation magnétron industrielle de multicouches (ou MLs pour Multilayers) PCM/C avec des couches PCM (GeTe ou Ge₂Sb₂Te₅) de quelques nm et des couches de C aussi fines que 0,5 nm. L'introduction de ces ML GeTe/C dans des mémoires permet d'améliorer le confinement thermique de la cellule mémoire et ainsi réduire le courant de programmation, démontrant que les nanocomposites PCM à base de MLs sont des matériaux très prometteurs pour pouvoir améliorer encore les performances des mémoires PC.

Références

[1] P. Noé, B.J. Kooi, and M. Wuttig, Phys. Status Solidi RRL 15, 2100078 (2021).

[2] Q. Hubert et al., in Extended Abstracts of the 2013 International Conference on Solid State Devices and Materials (The Japan Society of Applied Physics, 2013), pp. 550–551.

[3] G. Betti Beneventi, et al., Solid-State Electronics 65–66, 197 (2011).

Amélioration des performances des mémoires à changement de phase au moyen de super-réseaux van der Waals GeTe/Sb₂Te₃

D. Térébénec^{1*}, N. Bernier¹, V. Sever¹, N. Castellani¹, J. Paterson¹, M. Bernard¹,
P. Kowalczyk¹, F. d'Acapito², J.-Y. Raty³, F. Hippert⁴ and P. Noé^{1*}

¹ Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, F-38000 Grenoble, France.

² CNR-IOM-OGG clo ESRF–The European Synchrotron, F-38043 Grenoble, France.

³ CESAM-Physics of Solids Interfaces and Nanostructures, Université de Liège, B4000 Sart-Tilman, Belgique.

⁴ CNRS, Grenoble INP, LMGP, Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France.

*contact: damien.terebenec@cea.fr; pierre.no@cea.fr

Les super-réseaux (SL pour Super-Lattice) van der Waals à base de matériaux chalcogénures GeTe/Sb₂Te₃ intégrés dans des mémoires résistives à changement de phase ont démontré des performances bien supérieures aux matériaux à changement de phase (PCM) conventionnels. Ceci se manifeste par une baisse des courants de programmation de l'ordre de 50%, une meilleure endurance, ainsi qu'une vitesse de transition supérieure aux PCM comme par exemple l'alliage de référence Ge₂Sb₂Te₅ appartenant à la ligne pseudo-binaire GeTe-Sb₂Te₃. Cette amélioration des performances a longtemps été attribuée à un nouveau mécanisme de transition résistive cristal-cristal par opposition à la transition amorphe-cristal des mémoires à changement de phase. Ce changement de propriétés électroniques lors de la transition résistive serait provoqué dans les SL GeTe/Sb₂Te₃ par une commutation cohérente des plans atomiques de Ge aux interfaces avec les couches de Sb₂Te₃, entraînant un changement de la densité d'états électroniques, d'où le nom d'« interfacial Phase Change Memory » (iPCM) [1]. Cependant, ce mécanisme reste encore très débattu. Dans les iPCMs, les SLs [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m]_n sont obtenus par épitaxie van der Waals consistant en l'empilement périodique de blocs cristallins nanométriques de GeTe et Sb₂Te₃. Dans cette contribution, nous décrivons tout d'abord la méthode de croissance industrielle par pulvérisation cathodique magnétron utilisée pour la fabrication de ces SLs [2, 3]. A l'aide d'expériences avancées de microscopie électronique et de rayons X, nous donnerons un aperçu complet de leur structure atomique complexe [2, 4] montrant l'absence de plans de GeTe à l'encontre des premiers modèles théoriques. Ensuite, nous montrerons les baisses de courants de programmation engendrées par les SLs [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m]_n comparé à une référence polycristalline de GeTe, après intégration dans des véhicules de test industriels en technologie CMOS 200 nm. Enfin, nous dévoilerons par microscopie en transmission couplée avec des analyses de nanodiffraction que une cellule mémoire intégrant le SL [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)₈]₄ commute entre un état cristallin et amorphe comme les mémoires conventionnelles, bien que ce SL présente une baisse de courant de programmation, pour atteindre l'état de haute résistance, de 60% comparé à la référence GeTe [5].

Références

[1] Simpson, R. E. et al. "Interfacial phase-change memory" *Nature nanotechnology* **6**, 501–505 (2011). [2] Kowalczyk, P. et al. "Impact of Stoichiometry on the Structure of van der Waals Layered GeTe/Sb₂Te₃ Superlattices Used in Interfacial Phase-Change Memory (iPCM) Devices" *Small* **14**, 1704514 (2018). [3] Hippert, F. et al. "Growth mechanism of highly oriented layered Sb₂Te₃ thin films on various materials" *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 154003 (2020). [4] d'Acapito, F. et al. "Local structure of [(GeTe)₂/(Sb₂Te₃)_m]_n super-lattices by x-ray absorption spectroscopy" *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 404002 (2020). [5] Térébénec, D. et al. « Improvement of Phase-Change Memory Performance by Means of GeTe/Sb₂Te₃ Superlattices" *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **15**, 2000538 (2021).

Analyse STEM-HAADF de la structure locale d'hétérostructures pseudo-2D de GeTe-Sb₂Te₃ obtenues par épitaxie van der Waals

V. Sever^{1*}, N. Bernier^{1*}, J.-Y. Raty^{1,2}, D. Térébénec¹, J.-L. Rouvière³, P. Kowalczyk¹, F. Hippert⁴, P. Noé^{1*}

¹ Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, F-38000 Grenoble, France.

² CESAM-Physics of Solids Interfaces and Nanostructures, Université de Liège, B4000 Sart-Tilman, Belgique.

³ Univ. Grenoble Alpes, CEA, IRIG, F-38000 Grenoble, France.

⁴ CNRS, Grenoble INP, LMGP, Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France.

*Contacts : vitomir.sever@cea.fr; nicolas.bernier@cea.fr; pierre.noé@cea.fr

Résumé

Les super-réseaux (ou SL pour Super-Lattice) van der Waals de matériaux chalcogénures à changement de phase GeTe-Sb₂Te₃ ont attiré un intérêt majeur au cours de ces dix dernières années compte tenu de leur immense potentiel pour les applications de mémoires résistives non-volatiles à changement de phase à très basse consommation énergétique [1]. Ces SLs sont composés d'un empilement de blocs cristallins de Sb₂Te₃ et de Ge-Sb-Te orientés avec leur axe *c* perpendiculaire à la surface du substrat. Ces blocs sont séparés par des pseudo-gaps de van der Waals entre deux plans atomiques de Te [3,4]. Cependant, le mécanisme de commutation résistive à l'origine des performances exceptionnelles des SLs dans les mémoires dites iPCM (interfacial Phase-Change Memory), comparées aux mémoires à changement de phase (ou PCM pour Phase-Change Memory) traditionnelles, n'est pas toujours pas clairement identifié [2]. Ceci est dû au manque de description suffisamment fiable de la structure des SLs. Il s'avère donc essentiel de caractériser précisément la structure atomique des blocs cristallins de Sb₂Te₃ et Ge-Sb-Te constituant les SLs utilisés dans les dispositifs iPCMs [3].

Pour cela nous avons développé une méthode de cartographie chimique à l'échelle atomique à partir de l'analyse d'images de microscopie électronique STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy-High Angle Annular Dark Field). Tout d'abord, les images HAADF ont été interprétées quantitativement au moyen d'une comparaison entre les intensités HAADF expérimentales et simulées [3] à l'aide du code *STEMsim* [5] en utilisant l'approche « multislice frozen phonon ». L'HAADF permet ainsi de mesurer une épaisseur de lame mince traversée par les électrons, une concentration atomique ou l'agitation thermique d'un type d'atome. De plus, une mesure précise des positions atomiques à partir de ces images HAADF permet de réaliser des cartographies de longueurs de liaisons ou de déformations locales. Après avoir validé ces approches sur un échantillon multicouche Si-SiGe de référence, ces analyses ont été appliquées à des SLs GeTe-Sb₂Te₃.

Les SLs étudiés ont été déposés par épitaxie van der Waals dans des bûches de pulvérisation cathodique industriels 200 et 300 mm [3,4]. Une première mesure par diffraction électronique en précession a permis de sélectionner les grains d'intérêt en fonction de leur orientation. Des images HAADF ont alors permis de mesurer l'évolution de la taille des pseudo-gaps de van der Waals Te-Te séparant les blocs cristallins de Sb₂Te₃ et/ou de Ge-Sb-Te ainsi que les longueurs de liaisons. De plus, l'analyse des images STEM-HAADF permet une estimation des facteurs de Debye Waller des atomes de Sb et de Te. Ces résultats seront comparés aux données structurales obtenues par mesure expérimentale de l'ordre à longue distance et à des résultats de simulation de dynamique moléculaire *ab initio*.

Références

[1] Simpson, R. E. *et al.* "Interfacial phase-change memory" *Nature nanotechnology* **6**, 501–505 (2011). [2] Térébénec, D. *et al.* "Improvement of Phase-Change Memory Performance by Means of GeTe/Sb₂Te₃ Superlattices" *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **15**, 2000538 (2021). [3] Kowalczyk, P. *et al.* Impact of Stoichiometry on the Structure of van der Waals Layered GeTe/Sb₂Te₃ Superlattices Used in Interfacial Phase-Change Memory (iPCM) Devices. *Small* **14**, 1704514 (2018). [4] Hippert, F. *et al.* Growth mechanism of highly oriented layered Sb₂Te₃ thin films on various materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 154003 (2020). [5] Rosenauer, A. *et al.* STEMSIM – a New Software Tool for Simulation of STEM-HAADF Z-Contrast Imaging *Microscopy of Semiconducting Materials*, 170-172 (2007).

Anomalies de phonons dans les matériaux à changement de phase

Jean-Pierre Gaspard^{*1,2}

¹Université de Liège (Uliège) – Place du 20-Août, 7 4000 Liège, Belgique

²Institut Laue-Langevin (ILL) – ILL – 6, rue Jules Horowitz BP 156 38042 Grenoble Cedex 9, France

Résumé

Les matériaux à changement de phase (PCM) transitent rapidement et de façon réversible entre un état semi-conducteur et un état métallique, ce qui les qualifie pour faire des mémoires non volatiles. Cette transition est gérée par la distorsion de Peierls (1). Nous développons un modèle de liaison covalente dans un schéma de liaisons fortes qui rend compte de l'évolution de certaines propriétés spectaculaires des PCM, parmi lesquelles le paramètre de Grüneisen qui diverge à la transition. Nous analysons les propriétés vibrationnelles originales des PCM et des matériaux apparentés qui présentent une distorsion Peierls. Nous montrons que l'interaction covalente à trois corps décrit les propriétés des PCM. En particulier elle explique l'amollissement des phonons optiques et le durcissement simultané des phonons acoustiques lors de la cristallisation des PCM. A la transition, les phonons optiques s'identifient aux phonons acoustiques. Nous montrons que cela qualifie les PCM comme matériaux thermoélectriques

*Intervenant

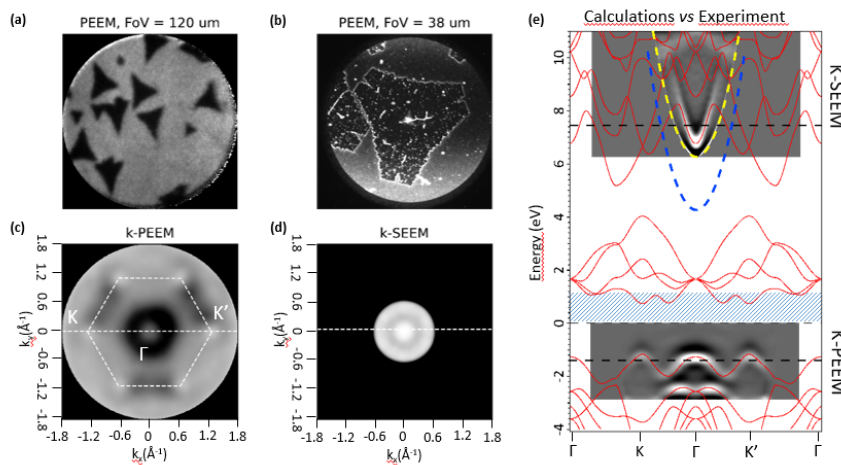
Characterization of the full band structure of microscopic MoS₂ flakes

Sergey Babenkov¹, Peng Ye¹, Marie Froidevaux², David GAUTHIER¹, Willem Boutu¹,
Nick Barrett¹, and Hamed Merdji²

¹Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette, France
²LOA, ENSTA Paris, CNRS, Ecole Polytechnique, 91762 Palaiseau, France

contact : sergey.babenkov@cea.fr

Since the discovery of graphene in 2004, the interest of solid-state physics and the material science community in graphene-like two-dimensional (2D) materials has exploded. During the past decade, various methods have been developed to synthesize and manipulate them. Transition-metal dichalcogenides (TMDC) (MX₂ layers with 2H symmetry and M = Mo, W; X = S, Se, Te) occupy a special place in the class of 2D-materials thanks to their fascinating properties [1, 2, 3]. Recently, it has been theoretically shown that a topological phase transition can be stimulated entirely with shaped light fields, such as trefoil polarization states, in conventional hexagonal materials [4]. Such light fields with trefoil symmetry [5] and complex orbital angular momenta [6] have already been generated using higher laser harmonics. This opens a route towards a new device based on electronic topology and ultrashort light pulses. In particular, by orienting the trefoil symmetry it is possible to populate alternatively K and K' valleys in the conduction band and measure their dynamics using pump-probe experiments. This is one of the goals of our H2020 project "OPTologic" [7].



Keeping this idea in mind, we experimentally obtained the complete band structure (both occupied and unoccupied) of prototypical TMDCs following the method described in ref [3]. Figure 1 presents the selected results of this work. These results allowed accurately calculating the valence and conduction band structures and will be used in future pump-probe experiments to explore the

dynamics of electrons in the conduction band and photo-induced multi-topological states. Ultra short laser pulse with the combination of spin angular momentum and orbit angular momentum will be used to generate high-order harmonics from the TMDCs for investigating the response of the electrons on strong field.

Figure 1: The large field of view (a) and detailed (b) PEEM images of MoS₂ flakes taken after chemical wet transfer to PZT(220nm)/Pt/TiO₂/SiO₂/Si wafer (where PZT is PbZr_{0.80}Ti_{0.20}O₃), $h\nu = 4.9$ eV. Constant energy cuts $I(E; k_x, k_y)$ of valence band structure at 1.4 eV binding energy (c) and in the energy range of secondary electrons (d). (e) Calculated occupied and unoccupied electronic states and corresponding experimental k-PEEM E-k cuts through K- Γ -K' as shown by horizontal, white dashed lines in (c, d). The blue shaded area is accessible thanks to the polarization induced band shift.

Références

- [1] C. Jin et al., *Nature Nanotechnology* **13**, 994–1003 (2018)
- [2] M. Chhowalla et al., *Nature Chemistry* **5**, 263–275 (2013)
- [3] B.A. Bernevig et al., *Science* **314**, 1757 (2006)
- [4] R. E. F. Silva et al., *Nat. Phot.* **13**, 849–854 (2019)
- [5] A. Fleischer et al., *Nature Photonics* **8** (7), 543–49 (2014)
- [6] L. Rego et al., *Science* **364** (6447), 1253 (2019)
- [7] <https://optologic-fet.eu/>

Comment le bromure d'argent peut aider à la synthèse d'absorbeur de CuGaSe₂

Thomas Lepetit^{*1}, Elizabeth Palmiotti², Polixeni Tsoulka¹, Adrien Rivalland¹, Sylvie Harel¹, Ludovic Arzel¹, Angus Rockett², and Nicolas Barreau¹

¹Nantes Université – CNRS : UMR6502 – France

²Colorado School of Mines, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Golden, CO, U.S.A. – États-Unis

Résumé

Résumé

Le composé CuGaSe₂, de par son coefficient d'absorption élevé et son gap direct de 1,7eV, est un candidat sérieux pour constituer l'absorbeur de la cellule supérieure au sein de cellules tandem, avec une cellule inférieure en silicium notamment. Cependant, la cinétique de croissance de ce composé est très lente. De même, l'obtention de larges grains est difficile, alors qu'il a été montré que l'activité électronique des joints de grains au sein des absorbeurs de Cu(In,Ga)Se₂ présentant un taux de gallium élevé était préjudiciable pour les performances électriques (1). Ainsi, de longues étapes de relaxation (à 550°C) ou des dépôts à plus haute température (650°C) sont nécessaires pendant la co-évaporation de ses constituants pour permettre la formation d'une phase homogène de CuGaSe₂, sans présence de la phase CuGa₃Se₅, avec une morphologie correcte (2). Ces contraintes lors de la croissance sont un frein à la production industrielle de ce composé. Dans le domaine du photovoltaïque en couches minces inorganiques, seuls les dispositifs basés sur un absorbeur de CdTe restent viables économiquement car leur procédé de fabrication est rapide et fiable. Les absorbeurs de CdTe sont déposés rapidement à basse température puis soumis à un recuit en présence de CdCl₂, un halogénure de métal permettant d'améliorer la morphologie et les propriétés opto-électroniques des absorbeurs. Récemment, il a été démontré que l'utilisation de traitements similaires, basés sur l'évaporation d'halogénures de métaux (InCl₃, CuCl₂, AgBr), permettait la recristallisation de couches de Cu(In,Ga)Se₂ déposées à basse température (3-5). Dans cette étude, nous démontrerons que l'évaporation de très petite quantité d'AgBr pendant la co-évaporation du CuGaSe₂ permet de réduire le temps de dépôt, tout en améliorant la qualité cristalline des couches déposées. Nous présenterons un modèle de croissance permettant de comprendre comment les halogénures de métaux et en particulier le bromure d'argent, permettent d'augmenter significativement la taille des grains. Enfin, nous présenterons les caractéristiques électriques remarquables des dispositifs associés.

Références

*Intervenant

- (1) Cojocaru-Mirédin, O., Raghuvanshi, M., Wuerz, R., & Sadewasser, S. (2021). Grain Boundaries in Cu (In, Ga) Se₂: A Review On Composition–Electronic Property Relationships by Atom Probe Tomography and Correlative Microscopy. *Advanced Functional Materials*, 2103119.
- (2) Tsoulka, P., Rivalland, A., Arzel, L., & Barreau, N. (2020). Improved CuGaSe₂ absorber properties through a modified co-evaporation process. *Thin Solid Films*, 709, 138224.
- (3) Belfore, B., Poudel, D., Karki, S., Soltanmohammad, S., Palmiotti, E., Lepetit, T., ... & Marsillac, S. (2021). Recrystallization of Cu (In, Ga) Se₂ Semiconductor Thin Films via InCl₃ Treatment. *Thin Solid Films*, 138897.
- (4) Poudel, D., Belfore, B., Ashrafee, T., Palmiotti, E., Karki, S., Rajan, G., Lepetit, T., Rockett, A., & Marsillac, S. (2021). In Situ Recrystallization of Co-Evaporated Cu (In, Ga) Se₂ Thin Films by Copper Chloride Vapor Treatment towards Solar Cell Applications. *Energies*, 14(13), 3938.
- (5) Poudel, D., Lepetit, T., Belfore, B., Palmiotti, E., Ashrafee, T., Karki, S., ... & Marsillac, S. (2021, June). Studying the Recrystallization of Cu (InGa) Se₂ Semiconductor Thin Films by Silver Bromide In-situ Treatment. In *2021 IEEE 48th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (pp. 2307-2311). IEEE.

Développement d'un capteur optique intégré dans le moyen infrarouge à base de verres de chalcogénures

S. Meziani¹, L. Bodiou¹, A. Bénardais², N. Lorrain¹, J. Lemaitre¹, C. Boussard-Pledel², V. Nazabal² et J. Charrier¹

¹Univ Rennes, CNRS, Institut Foton-UMR 6082, 22305 Lannion, France

²CNRS UMR 6226 ISCR, Université de Rennes 1, 22302 Rennes, France

sofiane.meziani@univ-rennes1.fr

RÉSUMÉ

L'utilisation de circuits optiques intégrés en tant que capteurs présente différents avantages tels que le coût de fabrication, la compacité des boîtiers et leur temps de réponse. Néanmoins, ces circuits doivent être fabriqués à base de matériaux transparents dans le moyen-infrarouge (MIR). Les verres de chalcogénures constituent un potentiel important pour la conception de ces circuits en raison de leur large gamme de transparence (2-25 μm) et de la relative facilité de leur dépôt sous forme de films minces [1]. Afin d'exploiter la fenêtre de transparence des verres de chalcogénures dans le MIR, le capteur développé repose sur la spectroscopie d'absorption par onde évanescente [2]. Dans cet article, nous présenteront le développement d'un banc optique permettant de caractériser la transmission de guide d'onde intégrés réalisés à base de verres de chalcogénures dans des gammes de longueurs d'onde allant de 4 à 4.5 μm et de 7 à 9 μm . L'instrumentation et l'adaptation d'un banc optique dans le MIR ont tout d'abord été effectuées pour permettre la caractérisation des structures guidantes à base de ces matériaux séléniures. Les échantillons utilisés sont constitués de plusieurs séries de guide d'onde de type ruban de différentes largeurs et de différentes longueurs. Pour une largeur donnée, la longueur de propagation est variée grâce à la gravure de structures particulières sur l'échantillon. Cette configuration permet d'effectuer une mesure des pertes de propagation par une méthode similaire à celle du cut-back mais d'une manière non destructive. L'utilisation du banc de caractérisation optique nous a permis d'effectuer une série de mesures du signal transmis par les différents guides pour des longueurs d'onde autour de 4.3 μm ainsi qu'entre 7 et 9 μm . Ces gammes spectrales coïncident avec de fortes raies d'absorption respectivement liées, au CO_2 pour cibler des futures applications dans le domaine de l'environnement [3], ainsi qu'à la famille des BTEX (benzène, toluène, ethylbenzène et xylène) dont la détection revêt un fort intérêt pour la surveillance de la qualité des eaux salines et sous-terraines. Les évolutions des pertes optiques dans les deux gammes de longueur d'onde [4 - 4.5] et [7 - 9] μm seront présentées ainsi que l'utilisation de ces guides comme transducteur dans le MIR.

Références

- [1] B. J. Eggleton, « Chalcogenide photonics: fabrication, devices and applications Introduction », *Opt. Express*, vol. 18, no 25, p. 26632-26634, déc. 2010, doi: 10.1364/OE.18.026632.
- [2] M. Sieger et B. Mizaikoff, « Toward On-Chip Mid-Infrared Sensors », *Anal. Chem.*, vol. 88, no 11, p. 5562-5573, juin 2016, doi: 10.1021/acs.analchem.5b04143.
- [3] A. Vijayan, M. V. Fuke, R. N. Karekar, et R. C. Aiyer, « Planar Optical Waveguide Evanescent Wave CO_2 Sensor Based on a Clad of *Alstonia Scholaris* Leaf Extract », *IEEE Sens. J.*, vol. 9, no 1, p. 13-19, janv. 2009, doi: 10.1109/JSEN.2008.2006448.

Dispositifs à fibre optique pour les lasers et la spectroscopie dans l'infrarouge moyen

D. Bailleul, F. Désévéday, B. Kibler, F. Smektala

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS - UBFC Dijon
contact : damien_bailleul@etu.u-bourgogne.fr

Résumé

Le développement de l'imagerie, la spectroscopie et des sources lasers dans le moyen infrarouge (MIR) rend nécessaire la création de composants et solutions optiques fibrées dans cette gamme spectrale. Les verres de chalcogénures, avec leur large fenêtre de transmission dans ces longueurs d'ondes (1-18 μ m) sont particulièrement adaptés au développement de telles solutions. L'un des objectifs de nos travaux est de développer ces composants, et notamment des fibres effilées ou "tapers" et des coupleurs à base de fibres optiques chalcogénures (notamment avec une composition sans arsenic de type Ge-Se-Te), à l'aide de techniques de fusion et étirement.

Un taper – une fibre optique localement étirée – est un composant optique simple qui peut être fabriqué de plusieurs manières, soit durant le fibrage^[1], soit après, par dissolution du verre dans un acide^[2], en portant le verre à température de fusion pour l'étirer ensuite^[3], ou encore, par chauffage localisé jusqu'à rendre le verre malléable, puis l'étirer^[4]. C'est cette dernière méthode que nous avons choisie, elle permet un contrôle fin du profil du taper, ainsi qu'une bonne reproductibilité. Les premières caractérisations de ces tapers et leurs applications pour la conversion de fréquences et le développement de coupleurs optiques seront présentées.

En effet, les tapers ont un grand potentiel d'applications entre autres dans la spectroscopie par onde évanescente^[5], ainsi que dans la génération de supercontinuum^[6] grâce à divers régimes du confinement de la lumière. Le développement de coupleurs optiques, un composant qui permet de transférer le signal d'une fibre à une ou plusieurs autres sont actuellement développés soit par accollement^[7], soit par fusion^[8] de plusieurs fibres.

Références

- [1] S. Hocdé, C. Boussard-Plédel, G. Fonteneau, D. Lecoq, H.L. Ma, J. Lucas, "Recent developments in chemical sensing using infrared glass fibers.", *Journal of Non-Crystalline Solids* **274**, 17-22 (2000)
- [2] D. Le Coq, K. Michel, G. Fonteneau, S. Hocdé, C. Boussard-Plédel, J. Lucas, "Infrared chalcogen glasses: chemical polishing and fibre remote spectroscopy.", *International Journal of Inorganic Materials* **3**, 233-239 (2001)
- [3] O. Aktaş, M. Bayındır, "Tapered nanoscale chalcogenide fibers directly drawn from bulk glasses as optical couplers for high-index resonators.", *Appl. Opt.* **56**, 385-390 (2017)
- [4] T. A. Birks, Y. W. Li, "The shape of fiber tapers.", *Journal of Lightwave Technology* **10**, 432-438 (1992)
- [5] M.L. Anne, E. Le Gal La Salle, B. Bureau, J. Tristant, F. Brochot, C. Boussard-Plédel, H.L. Ma, X.H. Zhang, J.L. Adam, "Polymerisation of an industrial resin monitored by infrared fiber evanescent wave spectroscopy.", *Sensors and Actuators B* **137**, 687-691 (2009)
- [6] A. Marandi, C.W. Rudy, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov, K.L. Vodopyanov, R.L. Byer, "Mid-infrared supercontinuum generation in tapered chalcogenide fiber for producing octave-spanning frequency comb around 3 μ m.", *Opt. Express* **20**, 24218-24225 (2012)
- [7] A.K. Agarwal, "Review of optical fiber couplers.", *Fiber and Integrated Optics* **6**, 27-53, (1987)
- [8] D. T. Schaafsma, J. A. Moon, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, "Fused taper infrared optical fiber couplers in chalcogenide glass.", *Journal of Lightwave Technology* **15**, 2242-2245 (1997)

Earth-abundant chalcogenide semiconductors: from chemical solution to solar cell devices

Charif Tamin^{a,b,c}, Denis Chaumont^a, Mohamed Adnane^b

^a *Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), Université de Bourgogne Franche-Comté BP 47 870, 21078 Dijon, France*

^b *Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB, El M'naouar BP 1505 Bir El Djir 31000 Oran, Algeria*

^c *Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)-UMR 5270 CNRS, INSA-Lyon, 7 avenue Jean Capelle, 69621, Villeurbanne, France*

E-mail : charif.tamin@insa-lyon.fr

Abstract:

Thin film solar cells which are very thin compared to the conventional Silicon solar cells offers many perspectives. This type of solar cells, which are able to be applied on flexible and lightweight substrates, could provide a cheaper photovoltaic (PV) technology and allow its application in different sectors such as: Building Integrated Photovoltaics (BIPV), Product Integrated Photovoltaics (PIPV) and Agriculture Based Photovoltaics (Agrivoltaics).

Currently CIGS chalcopyrite thin film solar cells are the most advanced and successful thin films technology. However, its success may be affected due to the limited availability of Indium which is key element in CIGS production line. Recently, new earth-abundant alloys, known as Kesterite CZTS, became more attractive for thin-film solar cells community to develop solar cell technology free of critical elements. However, CZTS technology is not very successful as CIGS, since the efficiency of CZTS solar cells is lower than CIGS by more than 10 %. The lower efficiency of CZTS compared to CIGS is related to the detrimental defects in the CZTS absorber and the problems related the band alignment in CZTS based heterojunction.

In this presentation, we show the Nanoform group's (ICB lab) research activities on sulfur-based chalcogenide semiconductors, from materials science to solar cell engineering through advanced material and device characterizations.

Keywords: *earth-abundant, chalcogenides, solar cells*

Basic references:

[1] C. Tamin et al., Estimation of band alignment at CdS/Cu₂ZnSnS₄ hetero- interface by direct XPS measurements, Surf Interface Anal. (2020) sia.6881. <https://doi.org/10.1002/sia.6881>.

[2] C.Tamin et al., Investigation of absorber and heterojunction in the pure sulphide Kesterite.Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. (2020), <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.05.004>.

Elaboration d'une fibre hybride à base de verre chalcogénure Ge-Se-Te et mesure de l'effet Kerr électro-optique sur verre massif

A. Maldonado^{1,2}, W. Correr², M. Evrard¹, R. Bizot¹, F. Desevedavy¹, J. Jules¹,
G. Gadret¹, P. Mathey¹, C. Brachais¹, C. Strutynski¹, F. Smektala¹, Y. Messaddeq²

¹ Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne, Dijon, France

² Centre d'Optique Photonique et Laser, Université Laval, Québec, Canada

contact : anthony.maldonado.1@ulaval.ca

Résumé

Le concept de fibres multimatériaux ou hybrides consiste à associer divers matériaux dont on connaît bien les propriétés afin de réaliser des structures miniatures, flexibles et compactes à géométrie complexe avec des fonctionnalités uniques et inatteignables avec un seul matériau sur des grandes longueurs [1, 2]. Le développement de fibres combinant simultanément un signal optique et une fonction de transport électrique pourrait apporter des solutions technologiques dans de nombreux domaines comme les télécommunications, la santé ou la détection. Nous présentons, ici, l'élaboration d'une fibre multimatériaux à base de verre chalcogénure Ge-Se-Te (GST). Les verres chalcogénures ont été choisis pour leur large transparence dans l'infrarouge, leurs fortes propriétés d'optiques non-linéaires et leur faible T_g compatible avec de nombreux métaux et polymères. Notre approche repose donc sur une technique Rod-in-Tube et le co-fibrage de verres GST, d'un polyéthersulfone PES et d'un alliage métallique InSn. Pour cela, il est primordial d'associer et sélectionner des matériaux avec une compatibilité physico-chimique afin que les propriétés rhéologiques des matériaux amorphes puissent contrôler et confiner le flux métallique lors du fibrage. Enfin, nous présentons également la mise en place d'un banc de mesure sur verre massif de l'effet Kerr électro-optique représentant une rotation de la polarisation de la lumière induite par un matériau diélectrique transparent soumis à un champ électrique externe.

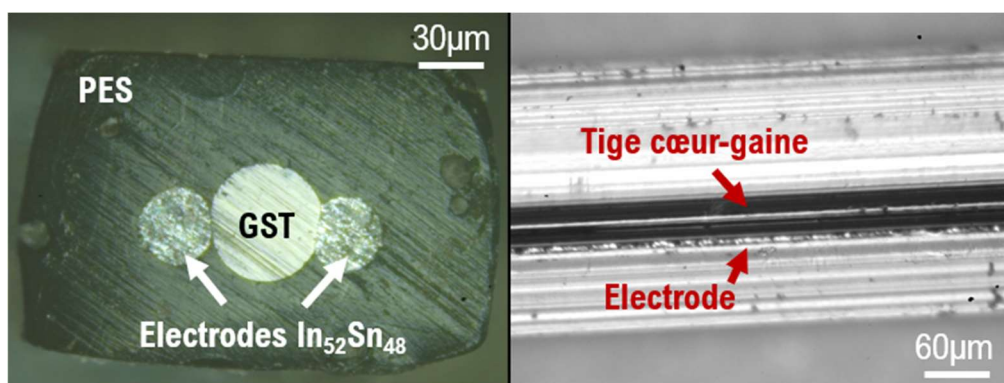


Fig. 1. Photo prise au microscope de la section et la tranche de la fibre multimatériaux à base de verre chalcogénure Ge-Se-Te, PES et alliage In₅₂Sn₄₈ aux fonctionnalités électro-optiques

Références

- [1] A. F. Abouraddy et al., "Towards multimaterial multifunctional fibres that see, hear, sense and communicate" Nature Materials, Vol. 6, No. 5, pp. 336-347, 2007.
- [2] M. A. Schmidt et al., "Hybrid optical fibers-an innovative platform for in-fiber photonic devices", Advanced Optical Materials, Vol. 4, pp. 13-36, 2015.

Etude de la gravure des verres de chalcogénures pour la photonique intégrée

A. Hammouti¹, L. Bodiou¹, J. Lemaitre¹, V. Nazabal², A. Bénardais² et J. Charrier¹

¹ Institut FOTON, UMR 6082 CNRS, Université de Rennes 1, Lannion

² ISCR, UMR 6226 CNRS, Université de Rennes 1, Rennes

Contact : abdelali.hammouti@univ-rennes1.fr

RÉSUMÉ

Les verres de chalcogénure, (ChG) de par leur facile mise en œuvre, leurs propriétés en optique non linéaire et leur transmission dans le moyen infrarouge, possèdent beaucoup d'atouts pour fabriquer des dispositifs en optique intégrée dans les proche et moyen infrarouges [1], [2]. En particulier, le traitement du signal tout optique dans la fenêtre des communications optiques à 1550 nm profite de leurs non linéarités optiques élevées [3]. Par ailleurs, ces verres présentent également de larges bandes de transparence dans le moyen infrarouge (MIR) selon leur composition. Les capteurs spectroscopiques à onde évanescente peuvent ainsi bénéficier du développement de ces matériaux pour détecter des molécules possédant des bandes d'absorption caractéristiques dans le MIR [4]. Pour ces applications, le développement de plateformes optiques à base de ChG présentant de faibles pertes de propagation offre la possibilité de fabriquer des dispositifs intégrés performants. Ces pertes optiques sont causées par l'absorption intrinsèque du matériau, la présence de contaminants, mais surtout par la diffusion due à la rugosité des flancs de gravure engendrée lors de la réalisation technologique des structures. L'objectif de ce travail est ainsi d'améliorer la procédure de fabrication de guides d'onde de type ruban en ChG à travers l'optimisation des paramètres de gravure sèche (RIE-ICP). La modification des paramètres de gravure sèche permet de réduire la rugosité sur les flancs des guides et de la corrélérer aux pertes optiques induites. Les pertes optiques sont, dans un premier temps, mesurées dans le proche infrarouge (NIR) à une longueur d'onde de 1,55 μ m. Les résultats préliminaires de cette étude (Figure 1), montrent une baisse significative de la rugosité sur les flancs de gravure par l'utilisation combinée de CHF₃ et d'Ar lors de la gravure. La caractérisation des pertes optiques est en cours afin de compléter la première partie de l'étude.

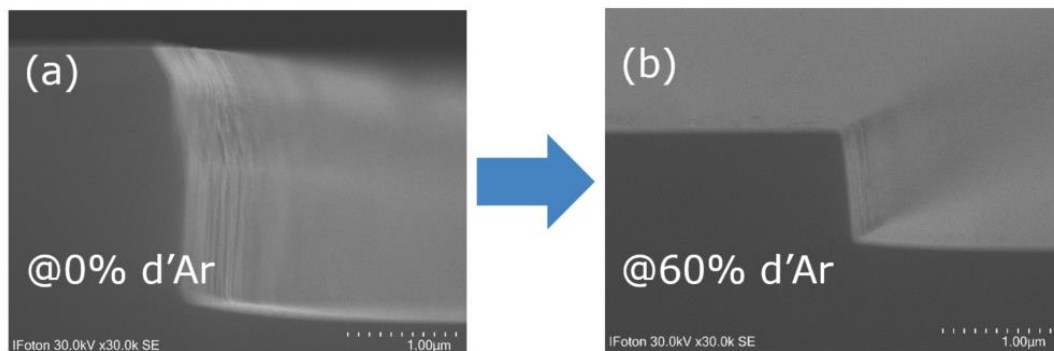


Figure 1 Images de microscopie électronique à balayage de guides d'onde en ChG (coupe transverse) en fonction des gaz utilisés lors de la gravure (a) CHF₃ uniquement, (b) CHF₃+Ar

Références

- [1] *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. Philadelphia, PA: Woodhead Pub, 2013.
- [2] B. J. Eggleton, B. Luther-Davies, et K. Richardson, « Chalcogenide photonics », *Nat. Photonics*, vol. 5, n° 3, p. 141-148, mars 2011, doi: 10.1038/nphoton.2011.309.
- [3] E. Delcourt *et al.*, « Self-phase modulation and four-wave mixing in a chalcogenide ridge waveguide », *Opt. Mater. Express*, vol. 10, n° 6, p. 1440, juin 2020, doi: 10.1364/OME.393535.
- [4] A. Gutierrez-Arroyo *et al.*, « Theoretical study of an evanescent optical integrated sensor for multipurpose detection of gases and liquids in the Mid-Infrared », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 242, p. 842-848, avr. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.09.174.

First-principles calculation of the effects of chemical disorder on the electronic structure and electronic conductivity of off-stoichiometric Ge₂Sb₂Te₅ crystals

Lionel Calmels*¹

¹Centre d'laboration de matériaux et d'études structurales – Université Toulouse III - Paul Sabatier, Centre National de la Recherche Scientifique : UAR2599 / FR2599, Institut de Chimie de Toulouse, Institut National des Sciences Appliquées - Toulouse – France

Résumé

The transport properties of the phase-change material Ge₂Sb₂Te₅ can be tuned by controlling its atomic structure and concentration of charge carriers. Moving away from the "225" stoichiometry or doping with atoms of different chemical species are major methods to reach this aim. The transport properties of these samples are challenging to study experimentally, since their crystalline phase generally possesses a complicated microstructure, consisting of grains with different compositions. They are also challenging to investigate by first-principles methods based on the calculation of Kohn-Sham wave functions, as larger supercells are needed to describe the unavoidable chemical disorder among Ge, Sb, dopant atoms, and vacancies. We performed first-principles calculations of the electronic structure and electrical conductivity of off-stoichiometric or (doped) cubic Ge₂Sb₂Te₅ crystals, using the spin polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) method based on the multiple-scattering theory. The crystals have all been described with a rock-salt unit cell, in which the chemical disorder is considered through the coherent potential approximation (CPA). The accuracy of the results obtained using this method is verified by comparing, for several crystal compositions, the density of electronic states calculated with this method and with a method that uses Kohn-Sham wave functions and big supercells. We calculated the Bloch spectral function, which shows the dispersion of the electron states and its modification with composition and chemical disorder. We describe the composition dependence of the electrical conductivity, which we discuss in terms of the concentration of charge carriers and of the modification of their scattering by the intrinsic chemical disorder in the crystal (1).

*Intervenant

Génération de supercontinuum dans l'infrarouge moyen par fibre optique multimode en verre de chalcogénures

E. Serrano¹, F. Désévéday¹, B. Mahlovanyi², C. Boussard-Plédel², D. Le Coq², F. Smektala¹, B. Kibler¹

¹ Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR6303 CNRS-UBFC, Dijon

² Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR6226 CNRS-Univ. Rennes, Rennes

contact : esteban_serrano@etu.u-bourgogne.fr

Résumé

Au cours des dernières années, le développement de sources supercontinuum (SC) à base de fibres optiques dans l'infrarouge moyen a suscité un vif intérêt [1-2]. Ces sources brillantes et cohérentes sur une très large gamme spectrale résultent d'un élargissement spectral extrême d'impulsions laser ultracourtes [3]. Avec ces différentes propriétés, une source SC est donc idéale pour plusieurs applications comme la tomographie en cohérence optique (OCT) ou encore la spectroscopie [4]. L'infrarouge moyen (MIR) (2 – 20 μm) est une région spectrale contenant les signatures optiques de plusieurs molécules d'intérêt pour la biologie [5]. Toute étude expérimentale dans cette région spectrale est particulièrement difficile en raison du manque de sources laser et détecteurs pratiques. Pour obtenir une source de lumière recouvrant le MIR, il est nécessaire de développer des matériaux avec une fenêtre de transmission allant très loin dans l'infrarouge et présentant des propriétés fortement non-linéaires. C'est le cas des verres de chalcogénures à base de tellure notamment, qui permettent de transmettre jusqu'à 35 μm pour certaines compositions vitreuses [6-7].

Nous présenterons des études expérimentales et numériques de génération de SC à partir d'impulsions femtosecondes dans des fibres fortement multimodes (mono-indice de diamètre supérieur à 200 μm) pour des compositions de Te-As-Se (TAS), Te-Ge-AgI (TGAgI) et Ge-Se-Te (GST). Ces compositions développées possèdent une proportion significative de tellure, avec des propriétés non-linéaires améliorées tout en préservant une très large fenêtre de transmission, une combinaison essentielle pour les futurs dispositifs de conversion de fréquences et de génération de supercontinuum dans le MIR. Une étude comparative avec des fibres chalcogénures à saut d'indice et confinement augmenté (comportement quasi-monomode) sera également présentée et confirmera le potentiel de ces nouvelles fibres.

Références

- [1] A. Lemièrre *et al.*, « 1.7–18 μm mid-infrared supercontinuum generation in a dispersion-engineered step-index chalcogenide fiber », *Results in Physics* **26**, p. 104397 (2021).
- [2] T. Sylvestre *et al.*, « Recent Advances in Supercontinuum Generation in Specialty Fiber », *J. Opt. Soc. Am. B* **38**, p. F90 (2021).
- [3] J. M. Dudley, G. Genty, S. Coen, « Supercontinuum generation in photonic crystal fiber », *Rev. Mod. Phys.* **78**, p. 1135 (2006).
- [4] G. Steinmeyer, J. S. Skibina, « Entering the mid-infrared », *Nature Photon.* **8**, p. 814 (2014).
- [5] M.-N. Pons, S. L. Bonté, O. Potier, « Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterisation », *Journal of Biotechnology* **113**, p. 211-230 (2004).
- [6] D. Le Coq, S. Cui, C. Boussard-Plédel, P. Masselin, E. Bychkov, et B. Bureau, « Telluride glasses with far-infrared transmission up to 35 μm », *Optical Materials* **72**, p. 809-812 (2017).
- [7] C. Conseil *et al.*, « Te-based chalcogenide glasses for far-infrared optical fiber », *Opt. Mater. Express* **2**, p. 1470 (2012).

Heterodyne detection applied to the characterization of nonlinear integrated waveguides

Meryem Ibnoussina¹, Aurélien Coillet¹, Jean-Baptiste Dory^{1,2}, Jean-Baptiste Jager³, Pierre Colman¹,
Pierre Noé², and Benoit Cluzel¹

1. Université Bourgogne Franche-Comté, Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR CNRS 6303, 9 Ave. Alain Savary, 21000 Dijon, France

2. Université Grenoble Alpes, CEA, LETI, MINATEC Campus, 17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

3. Université Grenoble Alpes, CEA, IRIG, MINATEC Campus, 17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

contact : meryem.ibnoussina@u-bourgogne.fr

Nonlinear optics has been a productive field of research and investigation for a few decades now, but the rapid progression of photonic integration platforms in recent years has opened up a whole new range of applications. On-chip integration of effective saturable absorbers and secondary sources including Brillouin laser, supercontinua, or frequency combs are few examples of the very wide possibilities offered by nonlinear nanophotonics. In this context, materials with large third-order optical nonlinearities become highly sought after, as they enable the development of nonlinear functionalities at low input powers. Given a large number of potential candidates as material for nonlinear nanophotonics, it becomes even more important to be able to measure their nonlinear optical response [1]. The two most common techniques for measuring the optical nonlinearity of materials are the Z-scan [2] and four wave mixing (FWM) [3] techniques. The Z-scan method can only be applied to bulk materials, and not to optical waveguides such as the ones used in nanophotonics. In contrast, FWM can measure nonlinearities in waveguides but requires a phase matching, long waveguides with low losses and important optical power. In this work, we present an interferometric technique for measuring the effective nonlinearities, the heterodyne detection [4]. This method has the advantage of being highly sensitive, and is therefore well-adapted to short waveguides or lossy materials. The heterodyne setup implements a Mach-Zehnder interferometer with one arm (signal arm) including a nanophotonic sample and the other arm (reference arm) providing a frequency shifted reference. The optical signals from the two paths are recombined to obtain an interference signal at the heterodyne frequency which contains the information of the optical phase shift accumulated within the sample. Then the detected signal is mixed with the local oscillator and the resulting signal after mixing is demodulated in a lock-in amplifier from which we retrieve the amplitude and the phase. By varying the input power we observe a nonlinear phase shift which is related to the effective nonlinearity gamma of the waveguide. Here we report the measured nonlinear coefficient γ for a range of nonlinear materials fabricated by silicon compatibles technologies such as silicon nitride (SiN), silicon-on-insulator (SOI), and chalcogenide glasses (GeSe, GeSbSeN, GeSeSb).

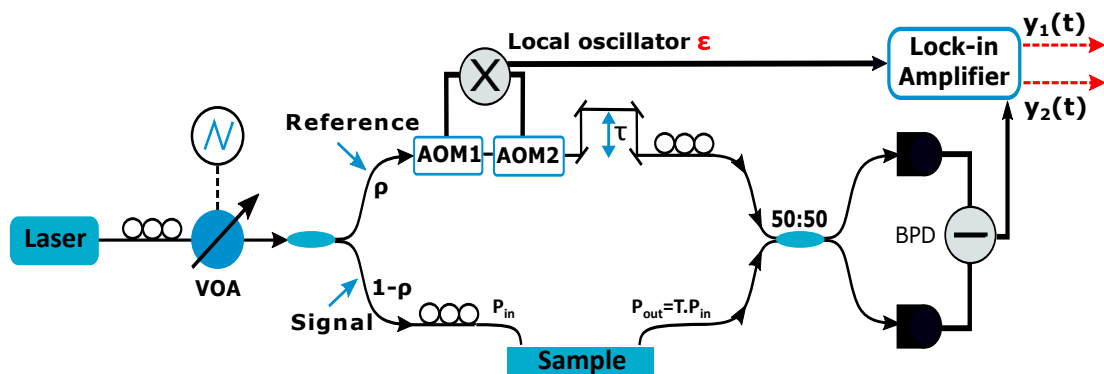


Fig. 1 Schematic of the heterodyne detection setup. VOA, variable optical attenuator; AOM, acousto-optic modulator; BPD, balanced photodetector. ρ is 10%.

References

- [1] Ooi, K., Ng, D., Wang, T. et al. , "Pushing the limits of CMOS optical parametric amplifiers with USRN: Si7N3 above the two-photon absorption edge," Nat.Com . **8**, 13878 (2017).
- [2] M. Sheik-bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, "High-sensitivity, single-beam n_2 measurements" Optics letters. **14**(20):1140-1142 (1989).
- [3] Lacava, C et al., "Si-rich Silicon Nitride for Nonlinear Signal Processing Applications," Scientific reports **7**(1): 22 (2017).
- [4] Meryem Ibnoussina, Aurélien Coillet, Jean-Baptiste Dory, Jean-Baptiste Jager, Pierre Colman, Pierre Noé, and Benoit Cluzel, "Heterodyne interferometry applied to the characterization of nonlinear integrated waveguides," Opt. Lett. **45**, 5053-5056 (2020).

In situ study of the growth mechanisms of GeTe phase change-thin films: reactive diffusion and crystallization

Guillaume Roland^{*1,2}, Alain Portavoce³, Frédéric Lorut¹, and Magali Putero²

¹STMicroelectronics – 850 rue Jean Monnet, 38920 Crolles, France – France

²Aix Marseille Université – IM2NP UMR7334, Campus Scientifique de St Jérôme, 13997 Marseille cedex 20, France – France

³Aix Marseille Université – CNRS, IM2NP UMR7334, Campus Scientifique de St Jérôme, 13997 Marseille cedex 20, France – France

Résumé

Phase Change Random Access Memory (PCRAM) is one of the most promising technology for the next generation of non-volatile memories. PCRAM exploits the surprising properties of Phase Change Materials (PCM) in order to achieve a memory effect. PCM can be reversibly and quickly switched between a highly resistive amorphous state and a low resistive crystalline state by heating and quenching. The Ge₂Sb₂Te₅ (GST) chalcogenide alloy is one of the most promising PCM for PCRAM applications, but its low crystallization temperature (~150 °C (1)) is a limiting factor for high temperature applications, like automotive applications. GeTe is also a strong PCM contender thanks to his ultra-fast switching and higher crystallization temperature compared to GST (~180 °C – 230 °C depending from oxidation (2)). Since PCRAM exploits the phase transition of PCM, it is necessary to study the physicochemical mechanisms governing the crystallization and growth of the phases. In this study we compare the mechanisms involved during GeTe growth in two cases: crystallization from a single amorphous co-deposited GeTe layer and from a Ge/Te bilayer leading to grow GeTe by reactive diffusion. Both samples were deposited by magnetron sputtering on a Si (100) substrate with a native oxide layer (~2 nm). Both crystallization and reaction are followed using X-ray diffraction (XRD) performed in situ during annealing. Complementary in situ TEM observations helped us to better understand the GeTe growth mechanisms. Using the in situ experiments, we measured the GeTe phase crystallization temperature (respectively 170 °C and 175 °C for the co-deposited and the bilayer sample) and, for both samples, we observed a 3D phase growth described by the JMAK model, which is unusual in the case of a phase grown by reactive diffusion. Activation energies for nucleation and growth are deduced and compared in each case, and the results are discussed taking into account diffusion phenomena.

Références

- (1) P. Noé, C. Vallée, F. Hippert, F. Fillot, J.Y. Raty, *Semicond. Sci. Technol.* 33 (2018).
- (2) R. Berthier, N. Bernier, D. Cooper, C. Sabbione, F. Hippert, P. Noé, *J. Appl. Phys.* 122 (2017).

*Intervenant

Influence de l'épaisseur et du budget thermique sur la cristallisation d'échantillons multicouches de GeGST/GST.

Clément Chassain*¹, Andrzej Kusiak², and Jean-Luc Battaglia³

¹Institut de Mécanique et d'Ingénierie – Université de Bordeaux, Institut polytechnique de Bordeaux, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR5295, Institut National de Recherche pour l'Agriculture, l'Alimentation et l'Environnement : USC1368, Arts et Métiers Sciences et Technologies – France

²Institut de Mécanique et d'Ingénierie – Université de Bordeaux, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR5295 – F-33400 Talence, France

³Institut de Mécanique et d'Ingénierie – Université de Bordeaux, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR5295, Arts et Métiers Sciences et Technologies – F-33400 Talence, France

Résumé

1ères Journées Scientifiques du GDR CHALCO
sur les matériaux chalcogénures et leurs applications
Dijon, 20-21 Juin 2022

Influence de l'épaisseur et du budget thermique sur la cristallisation d'échantillons multicouches de GeGST/GST.

C. Chassain¹, A. Kusiak¹, J-L. Battaglia¹

1 Laboratoire i2M Bordeaux, UMR 5295 CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux

contact : clement.chassain@u-bordeaux.fr

Résumé

Les associations multicouches de Ge₂Sb₂Te₅ enrichi en Ge (GeGST) et de Ge₂Sb₂Te₅ (GST) sont au cœur des mémoires non volatile à changement de phase (PCRAM) (1-2). Le travail présenté rend compte de la caractérisation thermique d'échantillons multicouches de GeGST/GST déposé sur un substrat de silicium agrémenté d'une couche de Si₃N₄ (SiN) amorphe, le tout recouvert d'un transducteur optique-thermique de platine. Cette caractérisation est effectuée depuis la température ambiante jusqu'à 400°C afin de mettre en évidence le changement de phase amorphe vers cristallin qui apparaît à 150°C et 300°C pour le GST et le Ge-GST respectivement. Une connaissance précise des propriétés thermiques de ces alliages chalcogénures permet une optimisation des dispositifs PCRAM. Par exemple, un meilleur confinement de la chaleur permet une économie d'énergie sur les changements

*Intervenant

de phase. Créer un alliage le moins conducteur possible, au niveau thermique, tout en gardant un écart conséquent entre les conductivités électriques des deux phases devient donc un enjeu. La caractérisation est réalisée par radiométrie photothermique périodique modulée (MPTR) (3). La méthode de radiométrie photothermique modulée (MPTR) est sans contact et consiste à mesurer, à l'aide d'une détection synchrone, le déphasage entre la source d'excitation (laser infrarouge 1064nm) et la réponse de l'échantillon (émission propre IR) captée par un détecteur infrarouge. Le déphasage étant fonction de la résistance thermique du dépôt (GeGST/GST + SiN) sur le substrat de Si, l'estimation de sa valeur se fait par la minimisation de l'écart entre les mesures de phase et celles calculées à partir d'un modèle de l'expérience. En effectuant la mesure de cette résistance thermique pour différentes valeurs de l'épaisseur du multicouche GeGST/GST, il est possible de déterminer la résistance thermique à l'interface entre une couche de GeGST et celle de GST.

Nous avons pu mettre en évidence qu'un plus grand nombre de couches entraîne une résistance thermique du dépôt plus importante pour une même épaisseur totale. Après la cristallisation, l'existence individuelle de ces couches n'est plus assurée car la résistance thermique est la même indépendamment du nombre de couches. L'influence de l'épaisseur des couches sur la température de cristallisation a pu également être mise en évidence, plus les épaisseurs sont petites plus le changement de phase s'effectue à hautes températures. Finalement, nous avons pu observer qu'un budget thermique lourd entraînait une dérive thermique, un temps de chauffe long entraîne un changement de phase à plus basse température.

Références

- (1) Le Gallo, Manuel; Sebastian, Abu (2020-03-30). "An overview of phase-change memory device physics". *Journal of Physics D: Applied Physics*. **53** (21): 213002.
- (2) Burr, Geoffrey W.; BrightSky, Matthew J.; Sebastian, Abu; Cheng, Huai-Yu; Wu, Jau-Yi; Kim, Sangbum; Sosa, Norma E.; Papandreou, Nikolaos; Lung, Hsiang-Lan; Pozidis, Haralampos; Eleftheriou, Evangelos (June 2016). "Recent Progress in Phase-Change Memory Technology". *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems*. **6** (2): 146–162.
- (3) BATTAGLIA, Jean-Luc, KUSIAK, Andrzej, SACI, Abdelhak, *et al.* Effect of a thin Ti interfacial layer on the thermal resistance of Ge₂Sb₂Te₅-TiN stack. *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 105, no 12, p. 121903.

Les composés lamellaires CIGS_n : des candidats potentiels pour la conversion photovoltaïque et photocatalytique

A. Belhcen¹, C. Guillot-Deudon¹, A. Renaud², E. Puzenat³, H. Serier-Brault¹, L. Arzel¹
S. Jobic¹, N. Barreau¹, MT. Caldes¹

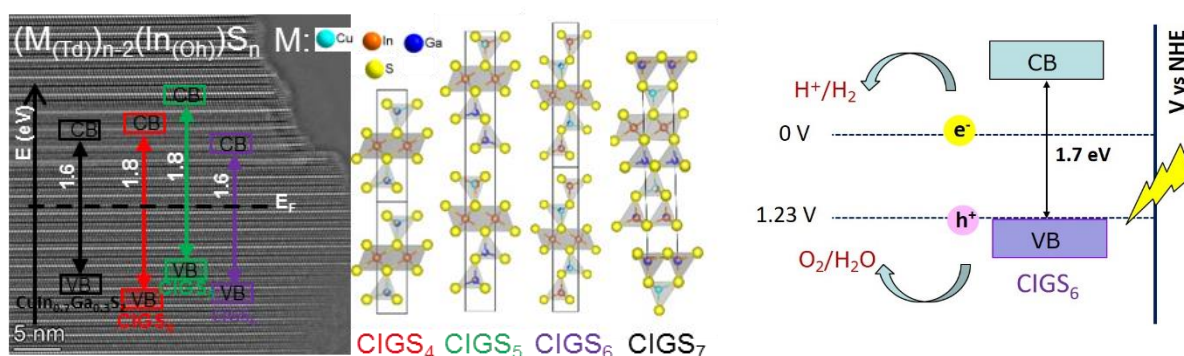
¹ Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, F-44000
Nantes, France

² Univ Rennes, CNRS, ISCR – UMR 6226, 35000, Rennes, France

³ CNRS, IRCELYON, 69626 Villeurbanne France

contact : maite.caldes@cnrs-imn.fr

Notre groupe concentre son activité sur la conception de nouveaux chalcogénures de cuivre fonctionnels pour des applications photoinduites. Récemment, nous avons identifié une nouvelle famille de sulfures lamellaires nommés CIGS_n [1] dans le système Cu₂S-In₂S₃-Ga₂S₃. Ces composés présentent une structure 2D avec un gap de van der Waals d'environ 3 Å et une formule générique (M(Td))_{n-2}(In(Oh))S_n (M = Cu, In, Ga ; n=4-7), avec des cations dans des environnements soufrés tétraédriques (Td) et octaédriques (Oh) (voir la figure ci-dessous). La valeur de leur gap optique (1.7 – 1.9 eV) est comparable à celle de l'absorbeur photovoltaïque Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})S₂ (CIGS), actuellement étudié pour une utilisation dans une cellule solaire tandem. D'autre part, ces composés sont isostructuraux des composés ZIS_n (e.g. ZnIn₂S₄ et Zn₃In₂S₆) étudiés comme photocatalyseurs UV-visible [2], ce qui permet d'envisager une utilisation potentielle des composés CIGS_n dans le domaine de la photocatalyse. En effet, leurs énergies de bandes (environ -6.0 eV pour VB et -4.0 eV pour CB par rapport au vide) laissent présumer un bon positionnement par rapport aux potentiels redox impliqués dans les réactions photocatalysées (voir figure). De plus, contrairement aux ZIS_n qui sont des matériaux unipolaires classiques, certains composés CIGS_n présentent un comportement ambipolaire (type p/n). Ainsi, nous avons exploré pour la première fois l'activité catalytique des composés CIGS_n, pour des réactions photocatalysées endergoniques telles que la dissociation de l'eau et la réduction du CO₂. Pour ce faire, des nanopoudres de CIGS_n ont été synthétisées avec succès par synthèse solvothermale assistée par micro-ondes. D'autre part, des couches minces de ces matériaux ont été préparées par co-évaporation et une première cellule photovoltaïque a été fabriquée et caractérisée électriquement. Cette présentation résumera ainsi, nos premiers résultats concernant les propriétés photoinduites des composés CIGS_n.



Références

- [1] MT. Caldes, C. Guillot-Deudon, A. Thomere, M. Penicaud, E. Gautron, P. Boullay, M. Bujoli-Doeuff, N. Barreau, S. Jobic and A. Lafond "Layered quaternary compounds in Cu₂S-In₂S₃-Ga₂S₃ system" *Inorganic Chemistry*, **59** (7), 4546-4553 (2020)
- [2] S. Zhang, S. Duan, G. Chen, S. Meng, X. Zheng, Y. Fan, X. Fu and S. Chen "MoS₂/Zn₃In₂S₆ composite photocatalysts for enhancement of visible light-driven hydrogen production from formic acid" *Chinese Journal of Catalysis*, **42**, 193-204 (2021)

LiGdS₂ vs NaGdS₂ : Comment la structure cristalline influence les propriétés magnétocaloriques - Application pour le Refroidissement Magnétique Cryogénique -

Meriem Bouhbou*¹, Charlène Delacotte¹, Tatiana A. Pomelova², Thomas Stephant¹, Thierry Guizouarn¹, Stéphane Cordier, Nikolay G. Naumov², and Pierrick Lemoine¹

¹CSM – Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) - UMR 6226, F-35000, Rennes, France : CordierStéphane – France

²Laboratory of thermodynamics of inorganic materials – Russie

Résumé

Les matériaux magnétocaloriques fonctionnant à basse température peuvent être utilisés comme réfrigérateurs magnétiques pour la liquéfaction de l'hélium ou de l'hydrogène et permettent d'atteindre des températures de l'ordre des millikelvin. Le développement de technologie de refroidissement efficace et respectueuse à l'environnement demande la recherche de nouveaux matériaux magnétocaloriques. Pour cela, nous avons étudié une série de sulfure à base de gadolinium ; nos travaux portent sur les propriétés magnétocaloriques de la famille AGdS₂ (A = Li, Na, K, Rb) en relation avec la cristallographie de ces composés. Un effet magnétocalorique remarquable a été observé pour le sulfure NaGdS₂ de structure -NaFeO₂ (2D) avec un changement d'entropie magnétique allant jusqu'à 54 J/Kg.K à 2.5 K pour $\mu_0\Delta H = 5$ T, alors que le sulfure LiGdS₂ présente les performances les plus faibles avec la structure NaCl type (3D). En combinant les analyses structurales et magnétiques, nous avons conclu que les meilleures propriétés magnétocaloriques sont atteintes chez les composés ayant la plus basse dimensionnalité en raison de limitation des interactions d'échanges entre les ions Gd³⁺. Afin d'améliorer les propriétés magnétocaloriques du sulfure NaGdS₂ nous avons substituer entre les éléments Na et Li, cela permettra d'alléger le matériau puisque le sulfure LiGdS₂ possède un rapport de masse magnétique/non magnétique le plus élevé, tout en gardant la structure bidimensionnelle -NaFeO₂ de la solution solide. En plus des analyses expérimentales, une étude théorique était menée pour examiner la stabilité structurales moyennant des calculs ab.initio via Wien2k et VASP ; même études étaient réaliser sur des nouveaux matériaux.

*Intervenant

Linking electrical characteristics to microstructures and compositions in Ge-rich GeSbTe based phase change memory

Sijia Ran*¹, Minh Anh Luong, Eloïse Rahier, and Alain Claverie

¹CEMES – CNRS UPR8011, 29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse – France

Résumé

GeSbTe (GST) based phase change memory (PCM) has been intensively developed for the binary storage scheme and also holds the promise beyond the digital computing, with demonstration of analog-like switching characteristics achieved by a single device (1). To fulfill the critical requirements for multilevel operation and data retention, composition optimized GST compounds are to be further investigated. This imposes the need to build up fundamental understanding of material behaviors during device operation at the microscopic scale.

In this work, microstructures corresponding to various resistance states in Ge-rich GST (G-GST) cells are comprehensively studied by many different transmission electron microscopy (TEM) based techniques. We show that local elemental redistribution happens in the cell once upon electrical activation, forming a region consisting of a less Ge-rich dome surrounded by highly Ge-rich "walls" and a "roof" occupied by large GeTe crystals. This specific structure defines a fixed high-field dynamic I - V characteristic for the write operation. The low-field read resistance can be controllable tuned across two orders of magnitude range, which is linked to the structural change and atomic migration in the programmable dome. Similar intermediate resistance levels can be accessed either from fully amorphous high resistance state (RESET) or crystallized conductive state (SET). The amorphous sizes and compositions of these resistance levels are found to be dependent on programming pulse conditions, which generate different temperature profiles for melt-quenching, solid-state crystallization, or crystallization from the liquid phase during cooling. Our results also highlight the influence of microstructural and chemical environments surrounding the dome on cell operation and thermal stability. This provides useful experimental data for the selection of proper programming strategies for PCM cells based on this off-stoichiometry GST compound.

References:

- (1) S. La Barbera, *et al.* "Narrow Heater Bottom Electrode-Based Phase Change Memory as a Bidirectional Artificial Synapse," *Advanced Electronic Materials*, vol. 4, no. 9, p. 1800223, 2018.

*Intervenant

Modulation de la réflectivité à l'aide de matériaux à changement de phase en couches minces : du miroir à l'absorbant parfait.

Sébastien Cueff¹, Arnaud Taute^{1,2}, Antoine Bourgade³, Julien Lumeau³,
Stephane Monfray², Qinghua Song⁴, Patrice Genevet⁴, Brice Devif¹, Xavier
Letartre¹, and Lotfi Berguiga¹

¹ Institut des nanotechnologies de Lyon, UMR 5270 CNRS, Ecole Centrale Lyon,
Ecully et INSA Lyon, Villeurbanne

² STMicroelectronics, 850 Rue Jean Monnet, Crolles 38920, France

³ Institut Fresnel, Centrale Marseille, UMR 7249 CNRS Marseille F-13013, France

⁴ Centre de Recherche sur l'hétéro-épitaxie et ses applications, CNRS UPR 10,
Université Côte d'Azur, rue B. Gregory, Valbonne 06560, France

contact : lotfi.berguiga@insa-lyon.fr

A partir d'un empilement de couches minces incluant une couche de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) nous avons montré expérimentalement une modulation de la lumière en passant d'une surface réfléchissante à 80 % à une surface totalement absorbante à 99,995 % dans le domaine du proche infrarouge grâce à la modification de la phase du GST par voie thermique. Nous présenterons les conditions sur les paramètres des couches minces qui permettent de contrôler l'efficacité de la modulation suivant la longueur d'onde, l'angle d'éclairage et le taux de cristallisation du GST [1].

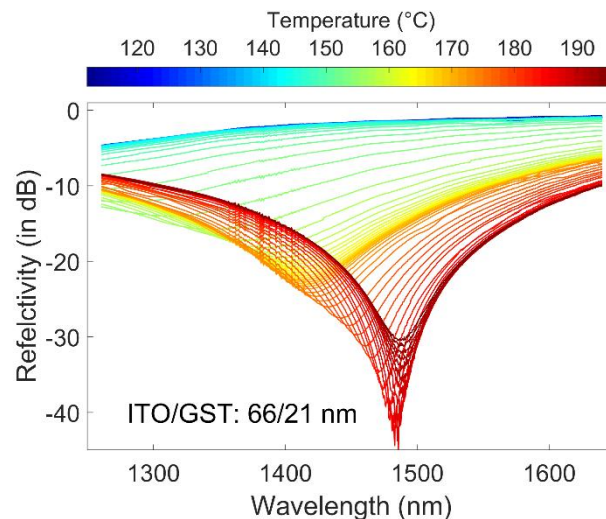


Figure 1: Modulation de la réflectivité (en échelle logarithmique) d'un empilement de GST/ITO/Au (200 nm) sur substrat de silicium éclairé en incidence normale lors d'une montée en température du GST par chauffage.

Références

[1] S. Cueff, A. Taute, A. Bourgade, J. Lumeau, S. Monfray, Q. Song, P. Genevet, B. Devif, X. Letartre, and L. Berguiga, "Reconfigurable flat optics with programmable reflection amplitude using lithography-free phase-change material ultra-thin films," *Adv. Opt. Mater.* **9**(2), 2001291 (2021)

Nouveaux oxysulfures de terres rares métastables synthétisés par désintercalation
topochimique du soufre

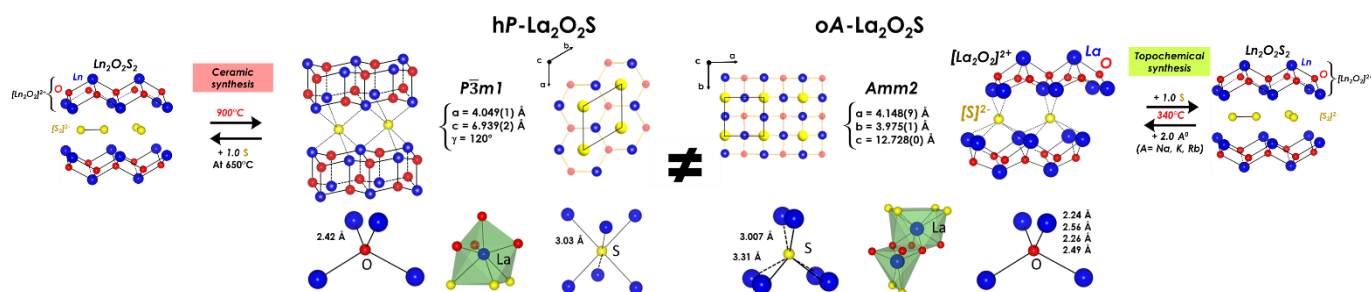
Louis Mvélé,¹ S. Sasaki,¹ M.T. Caldes,¹ C. Guillot-Deudon,¹ E. Gautron,¹ I. Braems,¹ E. Janod,¹
B. Corraze,¹ S. Jobic,¹ L. Cario^{1*}

¹ Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, Nantes, F-44000, France

*contact: laurent.cario@cnrs-imn.fr

Résumé

Les composés oxysulfures Ln_2O_2S ($Ln =$ terre rare) dopés cristallisant dans le groupe d'espace $P-3m1$ ($hP-Ln_2O_2S$) ont fait l'objet d'une grande attention au sein de la communauté scientifique depuis près de 50 ans en raison de leurs excellentes propriétés luminescentes. Ils sont utilisés dans diverses applications comme scintillateur dans l'imagerie biomédicale ou comme luminophores dans certains écrans cathodiques. Récemment, une nouvelle phase métastable $oA-La_2O_2S$ a été synthétisée par désintercalation topochimique du soufre du matériau $La_2O_2S_2$ via l'usage de réactifs de métaux alcalins (Na, K, Rb). Le composé résultant est une variété polymorphe de la phase thermodynamiquement stable $hP-La_2O_2S$ et cristallise dans une maille non-centrosymétrique de groupe d'espace $Amm2$. Cette découverte a permis de développer une nouvelle matrice luminescente à base du composé métastable $oA-La_2O_2S$. Ainsi, la synthèse de l'oxysulfure $La_2O_2S_2$ dopé avec différents taux d'euprium a permis l'obtention du composé $oA-(La_{1-x}Eu_x)_2O_2S$ par désintercalation topochimique du soufre. Cette présentation exposera ces résultats et montrera comment les propriétés optiques des oxysulfures peuvent varier suivant les polymorphes, ce qui peut ouvrir une nouvelle manière de concevoir des matériaux luminescents.



Mots clés : Désintercalation topochimique du soufre, métastable, oxysulfure de terre rare.

Références

- [1] S. Sasaki, D. Driss, E. Grange, J.Y. Mevellec, et al, *Angewandte Chemie*. **2018**, 130,41.
[2] S. Sasaki, M.T Caldes, C. Guillot-Deudon, I. Braems, et al, *Nat Commun*. **2021**, 12, 3605.

Optical Properties of Innovative GeSe_{1-x}Te_x Phase-Change Material Thin Films for On-Chip Active Components and Neuromorphic Applications

Anthony Albanese^{1,*}, Jean-Baptiste Dory¹, Martina Tomelleri¹, Christophe Licitra¹,
Benoit Charbonnier¹, Jean-Baptiste Jager², Aurélien Coillet³, Benoit Cluzel³ and
Pierre Noé^{1,*}

¹ Université Grenoble Alpes, CEA, LETI, F-38000, Grenoble.

² Université Grenoble Alpes, CEA, IRIG, F-38000, Grenoble.

³ Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne, Dijon.

Contact : anthony.albanese@cea.fr; pierre.noé@cea.fr

Chalcogenide materials are widely studied since long time owing to their uncommon electronic, structural and optical properties. This unique portfolio of properties has led to their use for a wide number of applications, ranging from infrared (IR) and nonlinear glasses as well as innovative non-volatile memory devices to emerging all-optical neuromorphic circuits [1-3]. Among the large family of chalcogenides, the growing demand for functional photonic devices has seen some of them, called phase change materials (PCMs), emerge as very attractive optically active materials. In fact, due to a large and unique contrast of optical properties, resulting from a reversible and non-volatile amorphous to crystalline phase transition, PCMs can be integrated as a tunable medium in various optical device designs such as optical filters, switches, modulators, coupler wavelength division multiplexers, and multipliers with accumulation for stochastic computing. To compare candidate PCMs and evaluate the impact of their optical losses on the performances of optically active components, different type of figure of merit (FOM) were introduced. For instance, for optical switch applications one can find a $FOM = \Delta n / \Delta k$, where $\Delta n = n_{cr} - n_{am}$ and $\Delta k = k_{cr} - k_{am}$, with n and k refractive index and extinction coefficient of the amorphous (am) and crystalline (cr) phase, respectively. Ideally, PCMs with large Δn and small Δk are desired. The most studied PCM compound is the Ge₂Sb₂Te₅ (GST-225) alloy, lying on the GeTe-Sb₂Te₃ pseudo-binary line of the ternary Ge-Sb-Te phase diagram, widely studied for years in the frame of optical data storage such as CD-RW, DVD-RAM and Blu-ray disks [1,4]. However, the crystalline phase of GST-225 exhibits particularly large absorption losses at telecommunication 1.55 μm wavelength, (extinction coefficient k increases from ≈ 0.1 in the am- phase up to ≈ 1.5 upon crystallization in the cubic phase) leading to FOM values of 1.84 at 1.55 μm . In that context, we introduced novel PCM compounds based on GeTe-GeSe pseudo-binary alloys. These alloys were designed since located at the frontier between standard covalent chalcogenide materials like GeSe compounds and the newly introduced “metavalent” materials describing the uncommon bonding mechanism behind the unique properties of the crystalline phase of PCMs [5]. Finally, we show that some compositions of GeSe_{1-x}Te_x films exhibit FOM values as high as ≈ 13 , more than 7 times higher than that of GST-225. Besides, we will show that the high nonlinear Kerr index found in GeSe_{1-x}Te_x films are also very promising for on-chip nonlinear devices in the MIR range.

References

- [1] J.-B. Dory, C. Castro-Chavarria, A. Verdy, J.-B. Jager, M. Bernard, C. Sabbione, M. Tessaire, J.-M. Fedeli, A. Coillet, B. Cluzel, P. Noe, *Scientific Reports* 2020, 10, 1 11894. [2] P. Noé, C. Vallee, F. Hippert, F. Fillot, J.-Y. Raty, *Semiconductor Science and Technology* 2018, 33, 1 013002. [3] J. Feldmann, N. Youngblood, M. Karpov, H. Gehring, X. Li, M. Stappers, M. Le Gallo, X. Fu, A. Lukashchuk, A. S. Raja, J. Liu, C. D. Wright, A. Sebastian, T. J. Kippenberg, W. H. P. Pernice, H. Bhaskaran, *Nature* 2021, 589, 7840 52. [4] M. Wuttig, N. Yamada, *Nature Materials* 2007, 6, 11 824. [5] J.-Y. Raty, M. Schumacher, P. Golub, V. L. Deringer, C. Gatti, M. Wuttig, *Advanced Materials* 2019, 31, 1806280.

Sb₂S₃ thin film for tunable nanophotonic devices: phase switching mechanisms and thin film characterization

Capucine Laprais^{*1}, Guillaume Saint-Girons¹, Lotfi Berguiga¹, Nicolas Baboux¹, and
Sébastien Cueff¹

¹INL – UMR 5270 CNRS, l'ECL, l'INSA, l'Université Lyon 1 et CPE Lyon – France

Résumé

Nanophotonics can be used for many applications ranging from display devices to communication systems and sensing. Tunability is a key milestone to further reinforce the competitiveness of nanophotonic devices. Active materials, whose dielectric properties can be tuned by an external stimulus, are promising to achieve tunability. Among them, phase change materials (PCMs) based on chalcogenide alloys exhibit several advantages. They can be rapidly and reversibly switched between their amorphous and crystalline states. This results in a significant variation of their optical and electrical properties. Additionally, both phases are stable at room temperature, which is desired for non-volatile nanophotonic and enables low energy consumption (1).

Some PCM such as GST have already been extensively studied and are used by industrials. Still, for photonic applications, GST is not the most suitable material as it presents high optical losses in the visible and near IR spectrum. Here, we focus on a new emerging PCM: Sb₂S₃, which has low extinction coefficients in both phases while showing a significant change of optical index between the crystalline and amorphous phase ($n=1$) (2). As this material has emerged recently, its switching mechanisms and properties such as chemical stability, optical properties of the intermediate states, cyclability, switching speed, etc. are not well known. There are also some integration issues to address: Sb₂S₃ reacts with oxygen when crystallizing (3), hence a need to find an appropriate capping, and thermal crystallization is harder to achieve for small volume of material.

Our work focuses on understanding and controlling the phase change mechanisms of Sb₂S₃ as well as characterizing this emerging material to use it in the next generation of tunable nanophotonics. The work consists in the study of Sb₂S₃ thin films, deposited by ebeam evaporation on silicon substrate. The as-deposited films are amorphous and have been crystallized by annealing under different conditions. Subsequently, the different states of crystallization were characterized. It appeared that the film morphology and quality depend on the crystallization conditions (temperature, capping, ...). Additionally, the change of optical properties was seen not only for the completely amorphized and crystallized states but also for the intermediate states.

Références

*Intervenant

- (1) T. Cao, M. Cen, "Fundamentals and Applications of Chalcogenide Phase-Change Material Photonics," *Advance Theory Simulations*, page 1–17 (2019)
- (2) M. Delaney, I. Zeimpekis, D. Lawson, D. W. Hewak, O. L. Muskens, "A New Family of Ultralow Loss Reversible Phase-Change Materials for Photonic Integrated Circuits: Sb₂S₃ and Sb₂Se₃," *Advance Functionnal Material*, page 1–9 (2020)
- (3) R. Parize, T. Cossuet, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, E. Appert, V. Consonni, "In situ analysis of the crystallization process of Sb₂S₃ thin films by Raman scattering and X-ray diffraction," *Materials and Design*, page 1–10 (2017)

Stratégies de fonctionnalisation sélective des guides d'onde RIB chalcogénures : application à l'immobilisation des spores de champignons phytopathogènes

Caroline Vigreux*¹, Bruno Robert¹, Pélissier Rémi², Raphaël Escalier¹, Ahmad Mehdi¹, and Csilla Gergely³

¹ICGM – CNRS, ENSCM, Université de Montpellier – France

²Phim, CEFE – Université de Montpellier, AgroParisTech, CIRAD, CNRS, Inrae – France

³L2C – Université Montpellier - CNRS – France

Résumé

Nous proposons deux stratégies de fonctionnalisation sélective pour créer un contraste chimique entre des guides d'ondes RIB à base de couches minces chalcogénures et les zones environnantes, en vue de réaliser un système de détection optique. Dans une telle configuration, l'analyte peut être concentré sur les guides d'ondes et interagir avec le champ évanescent, produisant une signature optique plus forte. Les guides d'ondes RIB sont obtenus par photolithographie puis gravure par faisceau d'ions de films minces amorphes du système ternaire Ge-Se-Te. La première stratégie de fonctionnalisation sélective consiste à réutiliser l'excédent de résine issue de l'étape de photolithographie comme masque lors du processus de fonctionnalisation. Elle permet la fonctionnalisation de toutes les zones autour des guides d'ondes. La seconde stratégie consiste à déposer une couche métallique sacrificielle après l'étape de gravure, toujours en gardant la résine en excès. L'étape de fonctionnalisation qui suit conduit à la seule fonctionnalisation des guides d'ondes.

Pour les deux stratégies développées, trois précurseurs ont été utilisés. L'utilisation d'un dérivé silylé de la fluorescéine a permis de valider les protocoles, avec l'observation d'un contraste de fluorescence entre les zones fonctionnalisées et non fonctionnalisées. L'utilisation du tétraéthoxysilane comme précurseur hydrophile et d'un mélange de tétraéthoxysilane et d'octyl-triméthoxysilane comme précurseur hydrophobe a ensuite permis de créer un contraste net de mouillabilité entre les guides d'ondes RIB et les zones environnantes.

Un dépôt de spores d'un champignon phytopathogène (*magnaporthe oryzae*, responsable d'une maladie du riz) a été effectué sur des composants fonctionnalisés selon les deux stratégies proposées, avec les deux précurseurs hydrophiles/hydrophobes. Le taux d'immobilisation des spores, connues pour leur affinité pour les surfaces hydrophobes comme celles des feuilles des plantes, a été augmenté en rendant les guides d'ondes plus hydrophobes, ainsi qu'en rendant les zones entourant les guides plus hydrophiles, démontrant l'efficacité des deux stratégies.

*Intervenant

Thermal design of PCM-RF Switches for 5G and beyond

C. Mercier^{1,2,3}, G. Tardy¹, D. Gheysens^{1,2}, S. Monfray², A. Fleury², B. Reig³,
E. Dubois¹, J-F. Robillard¹

¹Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Junia, Univ. Polytechnique Hauts-de-France, UMR 8520 - IEMN – Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, F-59000 Lille, France

²STMicroelectronics, 850 Rue Jean Monnet, 38920 Crolles

³CEA-LETI, 17 Av. des Martyrs, 38054 Grenoble

contacts : jean-francois.robillard@iemn.fr, corentin.mercier@st.com

Abstract

Radiofrequency commutators (RF-Switches) are key components of front-end modules. This statement is reinforced with the introduction of 5G that implies selective propagation over a growing number of communications norms. Thus, switches of various power and extended frequency ranges are needed. Silicon-On-Insulator (RF-SOI) is currently the most popular technology for front-end RF modules [1]. This is thanks to its good tradeoff in terms of ON-state resistance R_{on} and OFF-state capacitance C_{off} leading to a metric $f_c=1/(R_{on}C_{off})$ around 15 THz, breakdown voltage under high power and cost/performance ratio. Recently, Phase-Change Material technologies are emerging as a potential alternative [2-4]. These switches leverage the high electrical conductivity contrast (10^6) between the amorphous and crystalline phases of a chalcogenide material such as GeTe. Their performance could increase f_c by a factor 5 with respect to RF-SOI. They also allow integration in the Back-End of Line at low cost. However, PCM-Switches require thermal optimization which sometimes contradicts the needs of electrical design. For example, the material between the RF-PCM channel and the heater should be an electrical insulator and a thermal conductor. Other significant parameters are the thermal couplings to the substrate and to the metallic RF contacts which will drive the dynamics of the switch. In this work, we present the design and modelling of an indirectly heated switch with a GeTe channel, and a tungsten resistive heater. A dielectric material (Si_3N_4 or AlN) is used as the thermal coupler / electric insulator. We model the system with i) a lumped thermal model and ii) a Finite-Element Method software. The first method provides a quick and reasonable estimation of the response to voltages pulses. The second one is more accurate and provides detailed temperature maps and heat fluxes distribution during the transient phases. Results in terms of energy efficiency and dynamics show the strong impact of: heat spreading through the RF contacts, thickness of the dielectric spacer, temperature dependence of the heater resistivity and thermal boundary resistances.

References

- [1] P. Chevalier *et al.*, "PD-SOI CMOS and SiGe BiCMOS Technologies for 5G and 6G communications," 2020 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), 34.4.1-34.4.4
- [2] N. Wainstein *et al.* "Compact Modeling and Electrothermal Measurements of Indirectly Heated Phase-Change RF Switches," in *IEEE Transactions on Electron Devices*, **67**, 5182, (2020)
- [3] A. Léon *et al.* "High Performance and Low Energy Consumption in Phase Change Material RF Switches", *48th European Microwave Conference (EuMC)*, 491-494 (2018)
- [4] N.El-Hinnawy *et al.*, "12.5 THz Fco GeTe Inline Phase-Change Switch Technology for Reconfigurable RF and Switching Applications", in *Proc. IEEE Compound Semiconductor Integr. Circuit Symp. (CSICS)*, 1–3 (2014)

Understanding thermal transport in GeTe thin films and impact of nanostructuring

Roderic Cravero^{*1,2}, Martina Tomelleri^{3,4}, Jessy Paterson⁴, Pierre Noé⁴, Françoise Hippert⁵, Stéphane Pailhès⁶, Olivier Bourgeois¹, and Valentina M. Giordano²

¹Institut Néel – Institut polytechnique de Grenoble - Grenoble Institute of Technology, Université Grenoble Alpes, Centre National de la Recherche Scientifique : UPR2940 – Institut NEEL, 25 rue des Martyrs, BP 166,38042 Grenoble cedex 9, France

²Institut Lumière Matière [Villeurbanne] (ILM) – Centre National de la Recherche Scientifique : UMR5306, Université Claude Bernard Lyon 1 – UMR5306 CNRS Université Claude Bernard Lyon 1 Domaine Scientifique de La Doua Bâtiment Kastler, 10 rue Ada Byron 69622 Villeurbanne CEDEX, France

³Institut Lumière Matière [Villeurbanne] – Université Claude Bernard Lyon 1, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR5306, Université Claude Bernard Lyon 1 – France

⁴Université Grenoble Alpes, CEA, LETI, Grenoble, France – Université Grenoble Alpes – France

⁵Université Grenoble Alpes, Grenoble INP, LMGP, Grenoble, France – Université Grenoble Alpes – France

⁶Institut Lumière Matière [Villeurbanne] – Université Claude Bernard Lyon 1, Université de Lyon, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR5306 – UMR5306 CNRS Université Claude Bernard Lyon 1 Domaine Scientifique de La Doua Bâtiment Kastler, 10 rue Ada Byron 69622 Villeurbanne CEDEX, France

Résumé

Heat management in microelectronics and energy recycling is a challenge in today's society. The study of the thermal properties of chalcogenide phase-change materials (PCMs) such as the prototypical GeTe compound will allow to improve and optimize future phase-change memories. To achieve this improvement, reducing the thermal conductivity of the semiconducting PCM is a key strategy. Obtaining a polycrystalline PCM with a thermal conductivity as low as possible, without affecting electronic properties, can be achieved by nanostructuring the PCM in order to increase phonon scattering and hinder heat propagation.

In this experimental work, we first investigate thermal transport in polycrystalline GeTe thin films, providing an upper limit for the thermal conductivity of nanostructured GeTe. Second, we study amorphous GeTe, whose thermal conductivity should represent the lowest limit: the phonon mean free path is expected to be the smallest possible and can be calculated using the kinetic formula for thermal conductivity and literature values for this latter, giving an approximate value of 1.5 nm. Between these two limits, should fall the thermal conductivity of nanocomposites made of nanocrystalline GeTe grains embedded in amorphous carbon, where it is possible to finely control the phonon mean free path (MFP) by tuning the GeTe grain size between approximately 50 and 20 nm. The elastic contrast

*Intervenant

between the two materials is expected to strongly affect phonon propagation and thus mean free path.

To the purpose of our study, we have developed a sensitive differential 3-omega method adapted for thermal measurements on electrically conductive thin films. Our results for crystalline GeTe ($k \sim 3.0 \text{ W/m.K} \pm 0.7 \text{ W/m.K}$ at RT) and amorphous GeTe ($k \sim 0.30 \text{ W/m.K} \pm 0.08 \text{ W/m.K}$ at RT) are in nice agreement with recent literature results. Their temperature dependence allows to identify the dominant phonon scattering mechanism. Our data define the range of values that we expect to find in GeTe nanocomposites, due to the phonon MFP reduction.

Unexpected phenomena in glassy and liquid chalcogenides for using in rational design of optical, neuromorphic or energy materials

E. Bychkov

Laboratoire de Physico-chimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale,
Dunkerque

contact : eugene.bychkov@univ-littoral.fr

Glassy chalcogenides and chalcogenides are versatile materials characterized by wide composition range for alloying, missing strict stoichiometric relations accompanied by chemical disorder, optical, electrical and other macroscopic properties capable to be tuned over a requested application domain, etc. They also have rich short, intermediate and mesoscopic range order, studied by pulsed neutron and high-energy X-ray diffraction, small-angle neutron scattering, Raman spectroscopy and supported by first-principles simulations.

In the present contribution, several unexpected phenomena in glassy and liquid chalcogenides will be discussed allowing a rational design of functional materials for a variety of promising applications:

- intrinsic second order harmonic generation in vitreous chalcogenides containing optically active non-centrosymmetric molecules [1];
- exciting nanotectonic compression in gallium tellurides, that is, a co-crystallization of high-pressure phases on usual heating of glasses, which enables phase-change materials of the next generation to be developed for neuromorphic computing and multispectral optical metasurfaces [2,3];
- off-stoichiometric design of preferential conduction pathways based on isolated sulfur species in vitreous sodium sulfides for energy storage far below the expected composition trends in crystalline systems [4,5].

Références

- [1] M. Kassem, M. Bokova, A.S. Tverjanovich, D. Fontanari, D. Le Coq, A. Sokolov, P. Masselin, S. Kohara, T. Usuki, A.C. Hannon, C.J. Benmore, E. Bychkov, Bent HgI₂ molecules in the melt and sulfide glasses: Implications for nonlinear optics, *Chem. Mater.* **31**, 4103–4112 (2019).
- [2] M. Bokova, A. Tverjanovich, C.J. Benmore, D. Fontanari, A. Sokolov, M. Khomenko, M. Kassem, I. Ozheredov, E. Bychkov, Unraveling the atomic structure of bulk binary Ga-Te glasses with surprising nanotectonic features for phase-change memory applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 37363–37379 (2021).
- [3] A. Tverjanovich, M. Khomenko, C.J. Benmore, S. Bereznev, A. Sokolov, D. Fontanari, A. Kiselev, A. Lotin, E. Bychkov, Atypical phase-change alloy Ga₂Te₃: atomic structure, incipient nanotectonic nuclei, and multilevel writing, *J. Mater. Chem. C* **9**, 17019–17032 (2021).
- [4] M. Kassem, T. Bounazef, D. Fontanari, A. Sokolov, M. Bokova, A.C. Hannon, E. Bychkov, Chemical and structural variety in sodium thioarsenate glasses studied by neutron diffraction and supported by first-principles simulations, *Inorg. Chem.* **59**, 16410–16420 (2020).
- [5] I. Alekseev, D. Fontanari, A. Sokolov, M. Bokova, M. Kassem, E. Bychkov, Ionic conductivity and tracer diffusion in glassy chalcogenides, in: A.V. Kolobov, K. Shimakawa (Eds.), *World Scientific Reference of Amorphous Materials*, Vol. 1, World Scientific, Singapore, 2021, pp. 203–249.

Verres de chalcogénures conducteurs ioniques : propriétés de transport, caractérisation structurale et leurs applications dans les électrolytes solides

M. Kassem, M. Bokova, P. Masselin, E. Bychkov

Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA), EA 4493, Université du Littoral Côte d'Opale, 59140 Dunkerque

contact : kassem@univ-littoral.fr; bokova@univ-littoral.fr; masselin@univ-littoral.fr;
bychkov@univ-littoral.fr

Résumé

L'une des activités du groupe 'verres' du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère porte sur l'élaboration des chalcogénures amorphes conducteurs ioniques pour différentes applications telles que le développement des électrolytes solides ou des membranes dans les capteurs chimiques [1-3]. Le groupe s'appuie sur les moyens expérimentaux de la synthèse des verres via deux méthodes différentes: «melt-quenching» et «ball-milling». L'étude de transport électrique dans les matériaux vitreux est faite en combinant la spectroscopie d'impédance complexe pour estimer la conductivité totale et la diffusion par traceurs radioactifs pour étudier les phénomènes de transport ionique. La caractérisation structurale des matériaux est effectuée par les méthodes DRX à haute énergie (sources synchrotron Diamond, APS, SPring 8) et diffusion de neutrons (ISIS, SNS) et par les mesures des spectres Raman, ainsi que divers outils de modélisation *ab initio* ou *empirique* comme Density Functional Theory - Molecular Dynamics (DFT-MD), Reverse Monte Carlo (RMC), Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) en utilisant les moyens de calcul locaux (Calculco) et nationaux (IDRIS). Une approche pertinente a été développée pour étudier les propriétés macroscopiques et structurales des verres qui consiste à analyser les composés vitreux ensemble avec des solides cristallins du même système.

Les verres/vitrocéramiques de chalcogénures contenant des ions sodium Na⁺ ou lithium Li⁺ sont très prometteurs pour l'application en tant qu'électrolytes solides dans les batteries 'tout-solide'. Dans le cadre de ces travaux, nous avons étudié des systèmes quasi-binaires à la base de sulfure de sodium Na₂S avec trois matrices différentes: (Na₂S)_x(Ga₂S₃)_{1-x}, (Na₂S)_x(GeS₂)_{1-x}, et (Na₂S)_x(As₂S₃)_{1-x}. Leur domaine vitreux est déterminé par diffraction des rayons X, l'évolution de leurs propriétés macroscopiques et thermiques a été mesurée en fonction de la composition de ces verres. Afin de comprendre les mécanismes de conduction mis en jeu et déchiffrer les relations composition/structure/propriété, des études structurales ont été menées.

Références

- [1] I. Alekseev, D. Fontanari, A. Sokolov, M. Bokova, M. Kassem, E. Bychkov. "Ionic Conductivity and Tracer Diffusion in Glassy Chalcogenides", In World Scientific Reference of Amorphous Materials; Taylor, P. C., Editor-in-chief; Vol. 1; World Scientific: Singapore, 2020; pp 203–249, doi: <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/11697>
- [2] M. Kassem, T. Bounazef, D. Fontanari, A. Sokolov, M. Bokova, A.C. Hannon, E. Bychkov. "Chemical and topological variety in sodium thioarsenate glasses studied by neutron diffraction and supported by first-principles simulations", *Inorganic Chemistry* 59(22), pp. 16410–16420, (2020), doi: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02220>
- [3] A. Paraskiva, M. Bokova, E. Bychkov "Na⁺ ion conducting glasses in the NaCl-Ga₂S₃-GeS₂ system: A critical percolation regime", *Solid State Ionics*, 299, pp. 2-7 (2017), doi: <https://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.003>

Weird Phases of Ge-Sb-Te Alloys Deduced from EDX-EELS Measurements in a TEM

Minh Anh Luong^{*1}, Sijia Ran¹, and Alain Claverie¹

¹CEMES - CNRS, 29 Rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France – Centre National de la Recherche Scientifique: UPR8011 – France

Résumé

Phase decomposition during device operation is an integral feature of Phase Change Memories based on Ge-Sb-Te alloys (1). The last two years, a number of Ge-rich weird phases have been proposed to play a role in the overall phase separation process which takes place during the quenching of the melt or the thermal crystallization from the amorphous phase (2-3). While GST-212, GST-312, GST-523, GST-324 compositions can probably exist in the amorphous state, cation and anion sites are not equivalent in the NaCl type cubic lattice and thus, the existence of such cubic phases is questionable. In general, such compositions are deduced from the signals obtained by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) or electron energy loss spectroscopy (EELS) following the interactions of the electron beam provided by a transmission electron microscope (TEM) as it propagates through the specimen thickness. Most often, the structures and sizes of the different grains which contribute to the signal are not analyzed.

In this work, we report on a systematic experimental study combining crystallographical and chemical information to characterize and identify the various phases which can form in layers and devices based on Ge-rich GST alloys. We show that only a limited number of stable phases are formed, all well-known, such as cubic Ge, cubic GST-225, cubic GeTe, monoclinic Sb₂Te₃ and lamellar Sb. As the grain sizes of the different phases are much smaller than the TEM lamella thickness, the "chemical" signals recorded by EDX or EELS always result from the addition of the signals from the different grains overlapping in the beam direction. We show through examples how the overlapping of these ordinary phases can result in a variety of mistaken stoichiometries along their respective tie-lines and provide recommendations for the proper analysis of ternary plots. Simple rules can be used to infer the phases at the origin of the measured ternary plots.

References

- (1) Privitera, S. M. S. et al. Crystallization Properties of Melt-Quenched Ge-Rich GeSbTe Thin Films for Phase Change Memory Applications. *Journal of Applied Physics* **2020**, *128* (15), 155105.
- (2) Abou El Kheir, O. et al. Density Functional Simulations of Decomposition Pathways of Ge-Rich GeSbTe Alloys for Phase Change Memories. *Phys. Rev. Materials* **2021**, *5* (9), 095004.
- (3) Cecchi, S. et al. Crystallization and Electrical Properties of Ge-Rich GeSbTe Alloys. *Nanomaterials* **2022**, *12* (4), 631.

*Intervenant