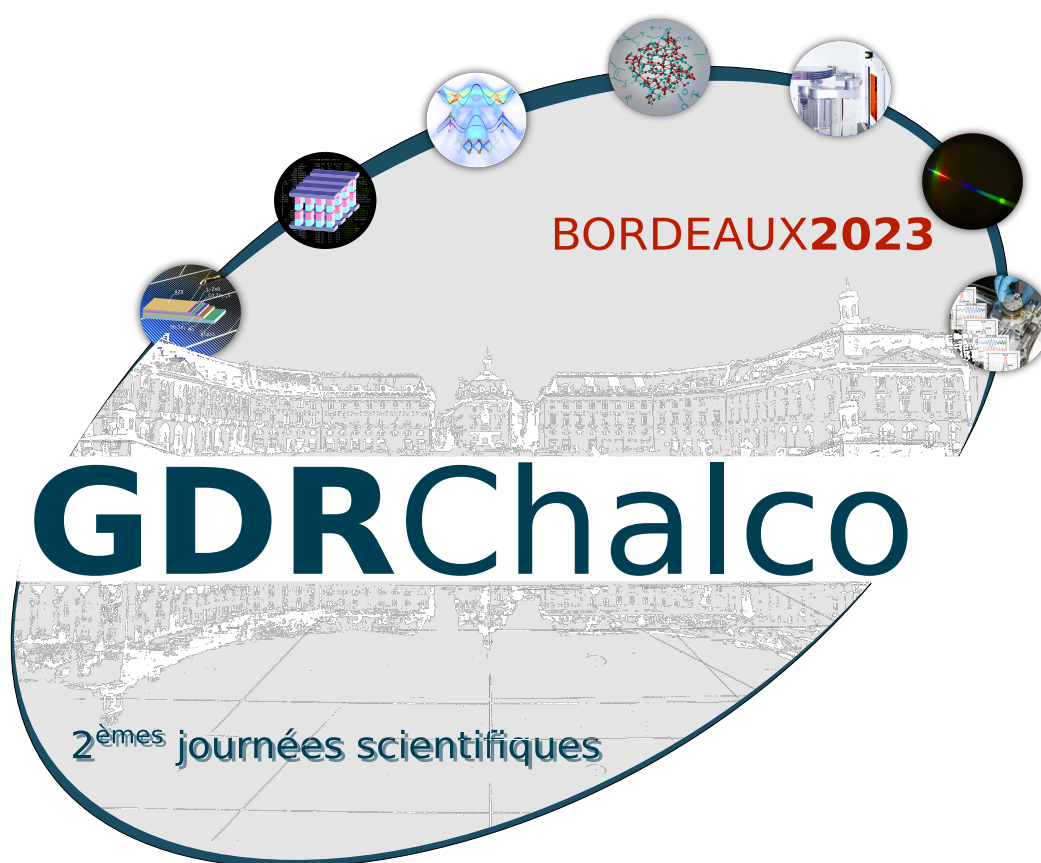


2^{ndes} Journées Scientifiques du GDR CHALCO



6-7 juin 2023
BORDEAUX
Domaine du Haut-Carré



2^{ndes} Journées Scientifiques du GDR CHALCO

-

BORDEAUX

Programme et livret des résumés

Mardi 6 - Mercredi 7 juin 2023

Table des matières

Comités	5
Sponsors	7
Programme	9
Présentations Orales	13
Mardi	13
CoPil GDR CHALCO :	
Message de bienvenue.	14
Elisa Petroni :	
Ge-rich GST alloys : mastering segregation to meet the challenges of embedded technologies. . .	15
Sijia Ran :	
Thermal Recrystallization Behaviors of Ge-rich GeSbTe Based Phase-Change Memory Revealed by Transmission Electron Microscopy technologies.	16
Vanessa Coulet :	
Large scales facilities for studying local order in disordered chalcogenides.	18
Gilles Renversez :	
Guides d'ondes en photonique : courte introduction à leurs principales propriétés et à leurs modélisations.	19
Esteban Serrano :	
Fibres optiques multimodes effilées en verre de chalcogénure pour la génération de supercontinuum dans l'infrarouge moyen.	20
Capucine Laprais :	
Optically switched Sb ₂ S ₃ low loss phase change material for reconfigurable nanophotonic.	22
Sébastien Cueff :	
Nanophotonique programmable à base de Sb ₂ S ₃	24
Anthony Albanese :	
Couches minces de chalcogénures amorphes et à changement de phase émergents pour les dispo- sitifs photoniques reconfigurables et non linéaires.	25
Sylvain Massabeau :	
Terahertz time-domain spectroscopy platform for spin-to-charge conversion study of spintronic emitters.	27
Roderic Cravero :	
Understanding thermal transport in GeTe thin films and impact of nanostructuration.	29
Mercredi	31
Benoit Mahler :	
Nano-chalcogénures 2D pour la (photo)catalyse, état de l'art et exemples	32
Thomas Fix :	
Pérovskites chalcogénures ou oxysulfures, une nouvelle classe de matériaux pour le photovoltaïque ?	33
Théo Frottier :	
Applications spintroniques basées sur l'isolant topologique Sb ₂ Te ₃ et sur le ferroélectrique GeTe .	35
Aurelian Crunteanu :	
Chalcogenide phase change materials integration for reconfigurable terahertz (meta) devices . . .	38

Frédéric Désévéday :	
Génération de supercontinuum dans les chalcogénures : application à la spectroscopie de gaz au-delà de 7 μm	40
Session posters	43
Mohammad Kassem :	
Atomic structure and dynamics in phase-change chalcogenides	44
Maria Bokova :	
HgY ₂ -GeS ₂ (Y = Cl, Br, I) chalcogenide glasses : structural, macroscopic and electric properties	45
Mohammad Kassem :	
Thermal, Conductivity, Structural and Optical Properties of HgI ₂ -As ₂ X ₃ (X = Se, Te) Chalcogenide Glasses.	46
Willem Boutu :	
Monolayer Molybdenum Disulfide acting as a Polarization Converter in High order Harmonics Generation.	47
Alexandre Oysel Mestre :	
Transport électronique dans des couches minces de matériaux chalcogénures à changement de phase.	48
Lara Karam :	
Intégration de matériaux chalcogénures dans des circuits photoniques en silicium pour le calcul stochastique sur puce.	50
Solène Comby-Dassonneville :	
Ge-Sb-Te phase change material : investigation of the crystallization by in situ high resolution TEM and Energy-dispersive X-ray spectroscopy.	51

Comités

Comité de pilotage du GDR

- **Benoît CLUZEL** (ICB, Univ. Bourgogne Franche-Comté/CNRS)
- **Jérôme GAUDIN** (Centre Laser Intenses et Applications)
- **Françoise HIPPERT** (LMGP, Univ. Grenoble Alpes/CNRS/Grenoble INP)
- **Andrea PIARRISTEGUY** (ICGM, Univ. Montpellier/CNRS)
- **Virginie NAZABAL** (ISCR, Univ. Rennes1/CNRS)
- **Pierre NOÉ** (LETI, Univ. Grenoble Alpes/CEA)

Comité local

- **Samuel BEAULIEU** (CELIA)
- **Valérie BLANCHET** (CELIA)
- **Baptiste FABRE** (CELIA)
- **Jérôme GAUDIN** (CELIA)
- **Sophie HEURTEBISE** (CELIA)
- **Yann MAIRESSE** (CELIA)

Comité scientifique du GDR

- **Christophe BICHARA** (CiNAM, Marseille)
- **Jean-Yves RATY** (CEA-Leti, Univ. Liège)
- **Catherine BOUSSARD-PLEDEL** (ISCR, Rennes)
- **Laurent CARIO** (IMN, Nantes)
- **Caroline VIGREUX** (ICGM, Montpellier)
- **Magali PUTERO** (IM2NP, Marseille)
- **Gabriel CUELLO** (ILL, Grenoble)
- **Laurent VILA** (SPINTEC, Grenoble)
- **Jean-Philippe ATTANE** (SPINTEC, Grenoble)
- **Alain CLAVERIE** (CEMES, Toulouse)
- **Joël CHARRIER** (Institut Foton, Lannion)
- **Gilles RENVERSEZ** (Institut Fresnel, Marseille)
- **Frederic SMEKTALA** (ICB)
- **Valentina GIORDANO** (ILM, Univ. C. Bernard-Lyon1, Villeurbanne)
- **Christophe CANDOLFI** (IJL, Nancy)
- **Nicolas BARREAU** (IMN, Univ. Nantes)
- **Stéphane JOBIC** (IMN, Univ. Nantes).

Sponsors

Sponsors

- INP-CNRS.....
- INSIS-CNRS
- INC-CNRS
- CELIA
- Quantum Matter Bordeaux.....
- CEA-LETI.....
- Université de Bordeaux



Programme

Mardi 6 juin

Accueil

9h00 - 9h30 Accueil

Accueil, inscription et mise en place des posters.

Session 1 (Chair : G. Cuello)

09h30 - 09h40 CoPil GDR CHALCO

Introduction.

09h40 - 10h15 Elisa Petroni

Ge-rich GST alloys : mastering segregation to meet the challenges of embedded technologies.

10h15 - 10h40 Ran Sijia

Thermal Recrystallization Behaviors of Ge-rich GeSbTe Based Phase-Change Memory Revealed by Transmission Electron Microscopy.

10h40 - 11h15 Vanessa Coulet

Large scales facilities for studying local order in disordered chalcogenides.

Déjeuner et session poster

Session 2 (chair : S. Cueff)

13h15 - 13h50 Gilles Renversez

Guides d'ondes en photonique : courte introduction à leurs principales propriétés et à leurs modélisations.

13h50 - 14h15 Esteban Serrano

Fibres optiques multimodes effilées en verre de chalcogénure pour la génération de supercontinuum dans l'infrarouge moyen.

14h15 - 14h40 Capucine Laprais

Optically switched Sb₂S₃ low loss phase change material for reconfigurable nanophotonic.

Pause

Session 3 (chair : V. Giordano)

15h25 - 16h00 Sébastien Cueff

Nanophotonique programmable à base de Sb₂S₃.

16h00 - 16h25 Anthony Albanese

Couches minces de chalcogénures amorphes et à changement de phase émergents pour les dispositifs photoniques reconfigurables et non linéaires.

16h25 - 16h5 Sylvain Massabeau

Terahertz time-domain spectroscopy platform for spin-to-charge conversion study of spintronic emitters.

16h50 - 17h15 Roderic Cravero

Understanding thermal transport in GeTe thin films and impact of nanostructuring.

17h30 - 19h00 Session poster

Buffet dinatoire

Mercredi 7 juin

Session 4 (chair : V. Viallet)

09h00 - 09h35 Benoit Mahler

Nano-chalcogénures 2D pour la (photo)catalyse, état de l'art et exemples.

09h35 - 10h00 Thomas Fix

Pérovskites chalcogénures ou oxysulfures, une nouvelle classe de matériaux pour le photovoltaïque ?.

Pause

Session 5 (Chair : G. Renversez)

10h45 - 11h10 Théo Frottier

Applications spintroniques basées sur l'isolant topologique Sb_2Te_3 et sur le ferroélectrique $GeTe$.

11h10 - 11h35 Aurelian Crunteanu

Chalcogenide phase change materials integration for reconfigurable terahertz (meta) devices.

11h35 - 12h00 Frédéric Désévéday

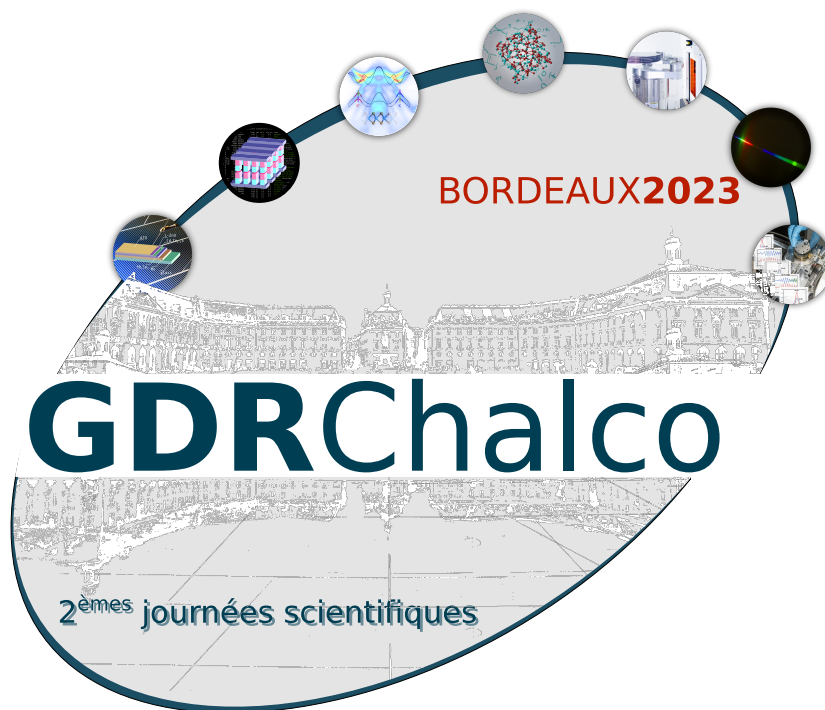
Génération de supercontinuum dans les chalcogénures : application à la spectroscopie de gaz au-delà de $7 \mu m$.

Déjeuner

Présentations Orales

Mardi 6 juin

Texte à venir.



Ge-rich GST alloys: mastering segregation to meet the challenges of embedded technologies

E. Petroni^{1*}, M. Baldo¹, L. Laurin¹, A. Serafini¹, E. Gomiero¹, G. Samanni¹, L. Turconi¹, A. Motta¹, J. Loche², R. Miquel^{2,3,4}, T. Cabout², A. Redaelli¹

1 – STMicroelectronics, 20864 Agrate Brianza, Italy

2 – STMicroelectronics, 38926 Crolles, France

3 - CEA-Leti, Univ. Grenoble Alpes, 38000 Grenoble, France

4 - Lab. Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, CNRS, IP Paris, 91128 Palaiseau, France

*elisa.petroni@st.com

Ge-rich GST (GGST) alloys are the most promising materials for phase-change memory (PCM) in embedded applications, being able to fulfill the soldering profile and the tough retention requirements of consumer and automotive markets. Significant efforts have been thus put to engineer those materials and optimize their integration inside the fabrication process. In this perspective, the physical characterization of device and material properties is instrumental to understand the underlying physics, improve the process and optimize the interactions between material evolution, cell functionality and integration. In particular, GGST crystallization and segregation mechanisms are crucial for functioning and tuning of the electrical performances of the memory cell. Segregation thermodynamic and kinetic are the core of the working principle of Ge-rich ePCM, giving it the capability to satisfy high temperature data retention specifications without disruptive impact on programming speed and reading window. In this work, we will show how to monitor and control process-induced segregation, its effects on the cell electrical performances and reliability, and how to exploit it to meet the challenges of embedded technologies.

Thermal Recrystallization Behaviors of Ge-rich GeSbTe Based Phase-Change Memory Revealed by Transmission Electron Microscopy

Sijia Ran^{1,*}, Minh-Anh Luong¹, Eloïse Rahier^{1,2}, Elisa Petroni³, Daniel Benoit², Jérémie Grisolia⁴, and Alain Claverie¹

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

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

3 - STMicroelectronics, Via Olivetti 2, 20864 Agrate Brianza, Italy

4 - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano Objets (LPCNO), INSA, Toulouse, France

*sijia.ran@cemes.fr

Ge-rich GST (G-GST) alloys are of interest to the industry for fabricating phase change memory (PCM) for embedded applications [1], where high temperature data retention requirements need to be fulfilled. During aging and under thermal stress, amorphous state of chalcogenide materials undergoes spontaneous crystallization, causing RESET retention failure in PCM cells. To encounter the impact of such phenomenon on the read window, active research is ongoing for quantitative predictions of resistance evolution in PCM devices over time and temperature [2], which needs to be supported by the understanding of the underlying crystallization mechanisms.

In this work, comprehensive transmission electron microscopy (TEM) characterizations have been conducted to reveal the microstructural and chemical evolution during thermal (re-)crystallization of the amorphous state in PCM cells. G-GST based PCM devices are first programmed to the high resistance RESET state (Fig. 1a) by Joule heating using electrical pulse. After melt-quench, a nanoscale amorphous dome is formed in front of a heater (Fig. 1c), which shows a specific Ge-rich chemical composition (see Fig. 3a) and are surrounded by crystalline grain of Ge and cubic GST.

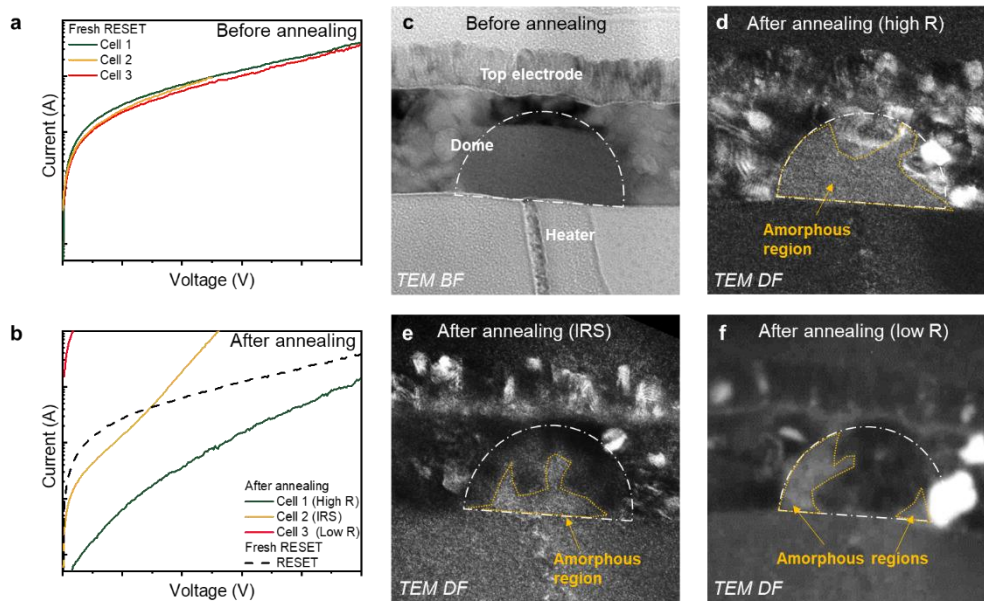


Fig. 1. Resistance states and crystallographic analysis of G-GST cells in RESET and recrystallized RESET states after thermal annealing. After RESET, DC current-voltage (I - V) curves (a) of different cells show consistent high resistance levels, owing to the formation of an amorphous dome (marked by the white semi-circles) in front of the heater (b). After annealing and recrystallization, DC I - V characteristics (c) show a spreading of resistances. The corresponding DF images for cells of: (d) high resistance, (e) intermediate resistance state (IRS), and (f) low resistance (close to the SET state), indicate that the decrease in amorphous remaining (marked by the orange dotted lines) in front of the heater is responsible for the observed three order of magnitude resistance decay.

In situ TEM heating experiments are performed on such cells in RESET under dark-field (DF) imaging conditions to track the evolution of individual grains (see Fig. 2). After annealing at temperatures at which a fast RESET resistance decrease is seen (250 to 300 °C), progressive crystallization of the dome is observed from the onset of crystallization either during isothermal or ramp-up annealing. The experiments show strong evidence that the growth of the GST crystals from the upper crystalline-to-amorphous interface is the dominating mechanism during thermal (re-)crystallization of the dome.

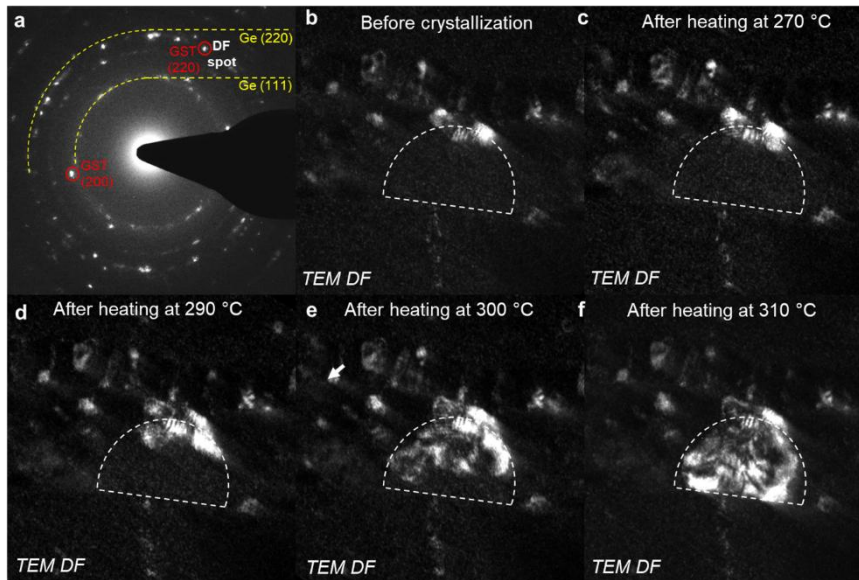


Fig. 2. Microscopic evolution of a G-GST cell in RESET and after recrystallization by *in-situ* heating in TEM. Selected area electron diffraction (SAED) pattern (a) shows a mixture of Ge and GST grains in the region, from which a GST crystal is selected and found to locate above the amorphous dome (marked by the white semi-circles) in the DF image (b). After heating, DF images from the same diffraction spot (c to f) show the progress growth of this GST crystal after increasing the annealing temperature until it occupied almost the entire region of the dome.

This finding is definitely proved by analysing the cells after (partial-)crystallization by annealing in the furnace. By further analysing cells showing different resistance levels after recrystallization (see Fig. 1), a link between the cell resistances and the fractions and distributions of the crystalline grains inside the dome is established. Cell-to-cell resistance variability can also be better understood thanks to the chemical analysis performed using electron energy-loss spectroscopy (EELS). In line with the off-stoichiometry nature of Ge-enriched GST alloys [3], phase separation occurs inside the dome during crystallization (see Fig. 3b), affecting the chemical composition of the remaining amorphous regions and limiting the crystallization process.

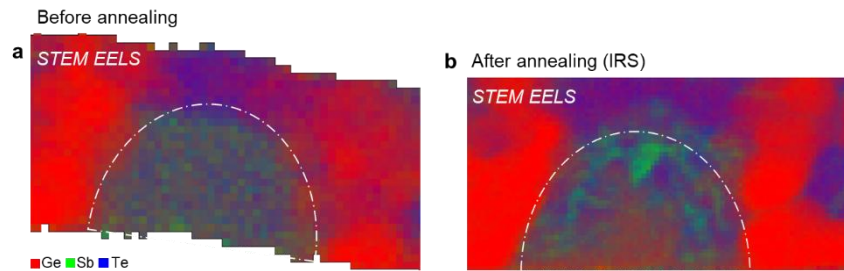


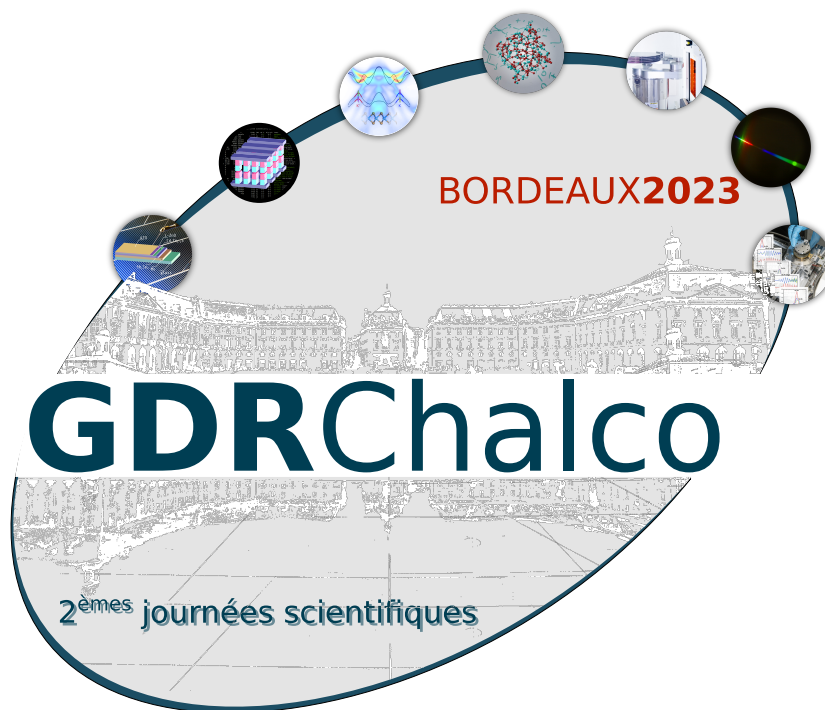
Fig. 3. EELS maps of G-GST cells in (a) RESET and (b) partially recrystallized RESET states after thermal annealing. The concentrations of Ge, Sb, and Te elements are represented by red, green, and blue intensities, respectively, in the RGB colour maps, evidencing the chemical redistribution inside the dome after crystallization.

By combined *in-situ* and *ex-situ* TEM experiments, we offer the direct observation of the crystallization behaviours within the real device environment and a link to the resistance evolution. The results provide useful information for modelling the degradation phenomenon of the RESET state and is crucial for further improvement of the reliability of G-GST based PCM devices.

REFERENCES

- [1] P. Cappelletti, *Semiconductor Memories and Systems*, Chapter 6, Elsevier (2022).
- [2] L. Laurin, *et al.* "Unveiling Retention Physical Mechanism of Ge-rich GST ePCM Technology", *2023 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*. IEEE, accepted.
- [3] E. Rahier, *et al.* "Crystallization of Ge-Rich GeSbTe Alloys: The Riddle is Solved." *ACS Applied Electronic Materials* 4.6 (2022): 2682-2688.

Texte à venir.



**Guides d'ondes en photonique:
courte introduction à leurs principales propriétés et à leurs modélisations**

Gilles Renversez*

Aix Marseille Université, CNRS, Centrale Marseille, Institut Fresnel, 13013 Marseille, France

[*gilles.renversez@univ-amu.fr](mailto:gilles.renversez@univ-amu.fr)

Dans ce tutoriel, je décrirai tout d'abord les principales propriétés de guides d'ondes simples utilisés en photonique en m'appuyant notamment sur le concept de mode. Dans un second temps, je décrirai certaines des méthodes numériques employées pour les modéliser.

De nombreux types de guides d'ondes sont utilisés en photonique parmi eux un certain nombre sont fabriqués en verres de chalcogénures. On peut notamment citer les fibres optiques classiques ou microstructurées mais aussi les guides rubans et les micro-résonateurs. Avec les progrès récents réalisés dans leurs fabrications et aussi dans leurs intégrations sur d'autres plateformes l'utilisation de ces guides est amenée à se développer. Il est donc important pour pouvoir utiliser au mieux ces guides d'ondes dans les applications de connaître à l'avance leurs propriétés de guidage de la lumière comme leurs pertes et leurs dispersions chromatiques. Le caractère monomode de ces guides d'ondes est aussi une caractéristique cruciale pour leur utilisation. Pour débiter l'étude de ces guides, on les considère comme invariant selon leur axe principal pris comme axe de la propagation de la lumière. En fonction de leurs profils géométriques transverses (c'est-à-dire perpendiculaires à leur axe d'invariance) différents mécanismes de guidage de la lumière sont à considérer, les plus connus étant le guidage par l'indice et le guidage par bandes interdites photoniques. Ces profils géométriques transverses permettent aussi de contrôler la dispersion en fonction des besoins spécifiques des applications (dispersion chromatique plate, position des zéros de dispersion, ...). Ce contrôle de la dispersion sert aussi bien les applications basées sur des phénomènes linéaires que sur des phénomènes non-linéaires.

Dans la majeure partie des cas, ces guides d'ondes même simples ne peuvent être étudiés sur le papier que par la modélisation numérique. Dans la seconde partie de cet exposé, je décrirai donc brièvement deux méthodes numériques couramment employées dans l'étude des guides d'ondes : la méthode des éléments finis (Finite Element Method FEM en anglais) et la méthode des différences finies dans le domaine temporel (finite-difference time-domain FD-TD en anglais). Les spécificités de ces méthodes seront décrites et quelques illustrations numériques seront fournies. Ces méthodes sont disponibles dans de nombreux laboratoires aussi bien via des logiciels commerciaux que par des logiciels libres ou "maisons". Si le temps le permet je décrirai aussi une version simple de l'équation de Schrödinger non-linéaire qui est utilisée pour décrire la propagation non-linéaire d'impulsions lumineuses dans des guides d'ondes, ainsi que la méthode la plus couramment employée depuis quelques années pour la résoudre numériquement.

Fibres optiques multimodes effilées en verre de chalcogénure pour la génération de supercontinuum dans l'infrarouge moyen

Esteban Serrano¹, Damien Bailleul¹, Frédéric Désévéday¹, Asuka Nakatani², Tonglei Cheng², David Le Coq³, Catherine Boussard-Plédel³, Yasukate Ohishi², Bertrand Kibler^{1*}, Frédéric Smektala¹

1 – Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR6303 CNRS-UB, Dijon, France

2 – Research Center for Advanced Photon Technology, Toyota Technological Institute, Nagoya, Japan

3 – Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR CNRS 6226, Rennes, France

*bertrand.kibler@u-bourgogne.fr

Résumé : Nous démontrons expérimentalement que de simples fibres effilées en verre de chalcogénure avec un pompage femtoseconde permettent une génération efficace de supercontinuum dans l'infrarouge moyen, de 1,7 à 16 μm , tout en conservant un excellent profil spatial du faisceau.

La génération de supercontinuum (SC) a été largement étudiée dans diverses fibres optiques. Au cours des 15 dernières années, l'intérêt s'est considérablement déplacé vers la région spectrale de l'infrarouge moyen, où les molécules présentent des absorptions fondamentales [1-2]. Les verres de chalcogénures présentent une transparence appropriée dans cette gamme de longueur d'onde et sont donc des candidats pour les sources fibrées SC couvrant l'ensemble de l'infrarouge moyen (2-20 μm). Cependant, la capacité à fabriquer des verres de haute qualité et à les étirer pour fabriquer des fibres à faible perte pour la génération de SC au-delà de 10-12 μm s'avère très difficile [3]. Nous proposons ici une approche alternative pour faciliter les développements futurs de sources SC à fibre atteignant la bande d'ondes 15-20 μm , par un simple post-traitement d'une fibre mono-indice.

En tant que technologie de post-traitement, l'effilement de fibres consistant à réduire de manière drastique leur diamètre transverse permet de gérer simultanément le confinement et la dispersion de la lumière guidée. Ici nous nous concentrons sur l'application de cette technique sur de simples et fines baguettes de verre chalcogénure de diamètre initial sub-millimétrique (guidage multimode), et nous démontrons son intérêt par rapport à la fabrication d'une fibre optique avec une structuration du profil d'indice, typiquement un profil à saut d'indice, à double gaine ou micro-structuré [4]. Cela a également d'autres effets bénéfiques tels qu'une efficacité de couplage plus élevée entre le faisceau laser initial et la fibre, sans pertes linéiques additionnelles. À partir de barreaux de verre $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$ synthétisés par un procédé classique de fusion et trempe, nous avons étiré des baguettes/fibres à indice unique et à faibles pertes, d'un diamètre extérieur de 180 μm (voir Figure 1). Ces fibres sont ensuite effilées à l'aide d'une plateforme permettant un échauffement local de la fibre puis un étirage à chaud. Différents paramètres géométriques de la fibre effilée ont été étudiés pour optimiser la transmission et l'efficacité non-linéaire.

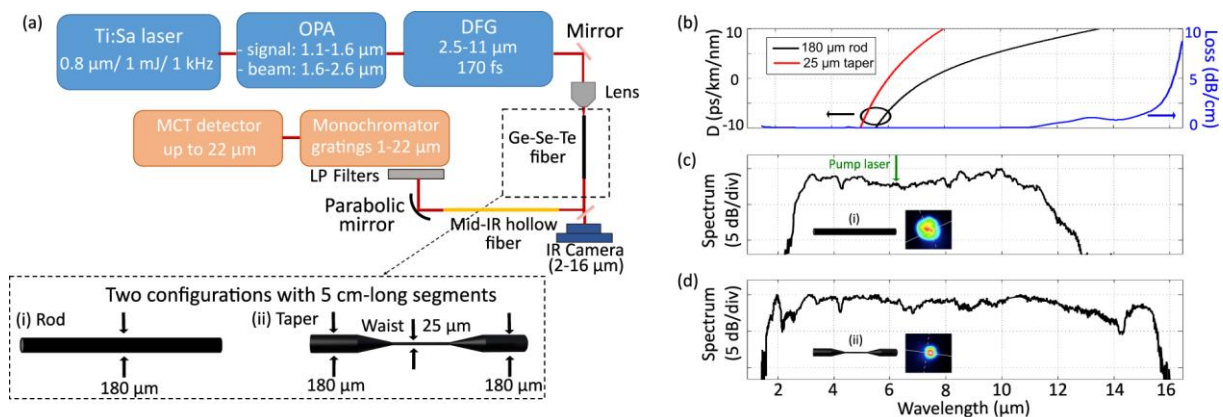


Fig. 1 (a) Dispositif expérimental pour la génération de SC dans l'IR moyen. (b) Axe gauche : Dispersion calculée du mode guidé fondamental pour des fibres Ge-Se-Te de 180 et 25 μm . Axe de droite : Pertes optiques de la fibre en verre Ge-Se-Te. (c-d) Spectres SC mesurés pour des segments de 5 cm de long de fibres effilées et non effilées. Les encarts montrent l'image en champ proche de la lumière SC à l'extrémité de la fibre.

L'efficacité de ces fibres effilées pour la génération de SC dans l'IR moyen a été étudiée à l'aide du montage expérimental illustré par la Fig. 1a. Nous avons utilisé des impulsions pompe de 170 fs dans l'IR moyen avec une énergie disponible de 4 μJ (taux de répétition de 1 kHz) à une longueur d'onde de 6,3 μm (proche de la longueur d'onde dispersion nulle de nos fibres Ge-Se-Te, voir Fig. 1b). Les impulsions laser sont couplées via une lentille Ge de 20 mm de focale dans nos fibres présentant ou non une partie effilée et de même longueur totale 5 cm. Le SC en sortie de fibre est alors collecté par une fibre à cœur creux dédiée à la transmission dans l'IR moyen (2-16 μm), puis caractérisé à l'aide d'un monochromateur couplé à un détecteur MCT fonctionnant jusqu'à 22 μm . De plus, nous avons également analysé la distribution spatiale du SC en imageant la face de sortie de la fibre sur une caméra IR adaptée à la gamme 2-16 μm .

Quelques résultats sont présentés dans les figures 1c et 1d. Nous confirmons la plus grande efficacité des fibres effilées pour la génération de SC par rapport aux fibres non effilées, grâce à un meilleur confinement de la lumière et à une longueur d'onde de dispersion nulle plus appropriée dans la région du waist. À titre d'exemple, nous présentons dans la figure 1d l'un des plus larges spectres de SC s'étendant de 1,7 à 16 μm , obtenu dans une fibre effilée avec un diamètre de waist de 25 μm . L'énergie correspondante a été mesurée à 0,16 μJ , soit deux fois moins que son homologue non effilé dont l'extension dans l'IR moyen est limitée à 12 μm (voir la figure 1c). Nous montrons également l'excellente qualité du faisceau en sortie de notre fibre multimode effilée. Les paramètres physiques clés permettant l'optimisation de la génération de supercontinuum tout en gardant une qualité de faisceau élevée seront discutés.

Enfin, nous montrerons comment d'autres démonstrations de SC dans des fibres effilées mono-indice peuvent ouvrir de nouvelles perspectives pour les chalcogénures dans le domaine de l'IR moyen et lointain.

References

- [1] T. Sylvestre, et al., "Recent advances in supercontinuum generation in specialty fiber", *J. Opt. Soc. Am. B* **38**, F90 (2021).
- [2] S. Dai, et al., "A review of mid-infrared supercontinuum generation in chalcogenide glass fibers," *Appl. Sci.* **8**, 707 (2018).
- [3] A. Lemièrre, et al., "1.7-18 μm mid-infrared supercontinuum generation in a dispersion-engineered step-index chalcogenide fiber", *Res. Phys.*, **26**, 104397 (2021).
- [4] B. Luo, et al., "Fabrication and characterization of bare Ge-Sb-Se chalcogenide glass fiber taper," *Infrared Phys. Technol.* **80**, 105 (2017).

Optically switched Sb₂S₃ low loss phase change material for reconfigurable nanophotonicCapucine LAPRAIS^{1*}, Lotfi BERGUIGA¹, Clément ZROUNBA¹, Julien BOUVIER¹, Nicolas BABOUX¹, Guillaume SAINT GIRONS¹, Sébastien CUEFF¹¹ – Institut des Nanotechnologies de Lyon, UMR 5270 CNRS, Ecole Centrale Lyon, INSA Lyon, Université de Lyon, CPE Lyon, Lyon, France*capucine.laprais@ec-lyon.fr

We present the laser-induced phase transition of Sb₂S₃ low loss phase change material (PCM) thin films. This method enables a local and reversible change of phase in the depth of the PCM, which is essential for making active nanophotonic devices. This work more specifically focuses on explaining the mechanisms behind optical switching of PCM using multi-physic considerations.

Recent advances in nanophotonic have opened up unprecedented opportunities for controlling light matter interaction at the nanoscale. By carefully designing and arranging nanostructures, it is possible to achieve phase, polarization and/or amplitudes modulation of the electromagnetic field. As a consequence, many exciting applications have been reported, such as display devices, LiDAR, sensing, holograms, optical neural network, etc. [1]. Yet, as of today, most devices are passive, meaning that once fabricated the device can only have a fixed functionality. Tunability is thus a key element to further reinforce the competitiveness of nanophotonics. Chalcogenide phase change materials (PCM) have emerged as a suitable solution for developing active devices. PCM can be rapidly (ns) and reversibly switched between their amorphous and crystalline phase. This phase transition induces a significant change in the material's optical properties: it shows one of the largest refractive index modulations compared to other tuning mechanisms ($\Delta n > 1$) [1], with or without a variation in optical absorption depending on the considered PCM. Additionally, this tuning mechanism is non-volatile, allowing low energy consumption [2].

Some PCM, such as GST 225 and GeTe, referred as 'standard' PCM, have already been used for some years by industrials. However, for applications in the visible and near infrared range they are too lossy. Consequently, a new class of emerging PCM, so called 'low loss' PCM, have been the subject of increasing interest. Sb₂S₃ is one of this emerging PCM presenting exciting properties: above 780 nm it has no optical absorption in neither phase while its refractive index contrast remains significant ($\Delta n = 1$ – see figure 1). Using Sb₂S₃ thus shows promises in tuning nanophotonic devices' response. However, this material is not well known when it comes to its switching mechanisms, chemical stability, endurance, etc. There are also some integration issues to address, especially to control the phase switching mechanisms at the device level. [3]

This work focuses on the optical switch of PCM, a promising method for changing locally the phase of Sb₂S₃. We show that, by properly choosing the laser pulse duration and power, it is possible to reversibly switch Sb₂S₃ thin films from the crystalline to the amorphous phase (see figure 2). With a laser fluency lower than the ones reported in the literature [4][5], we successfully achieved the amorphization of various thicknesses of Sb₂S₃ thin films deposited on silicon, glass and sapphire. We could also achieve partial phase transition in the depth of the PCM, which is promising for multi-level switching. Here, we discuss the physical mechanisms behind the laser-induced change of phase using multi-physics considerations to draw conclusions on potential optimizations of the reversible phase switching of Sb₂S₃. This should lead to a full control of the optical switch of Sb₂S₃, and shows promise in using this material for rewriting optical devices, encoding information in the depth of the PCM, designing holograms,...

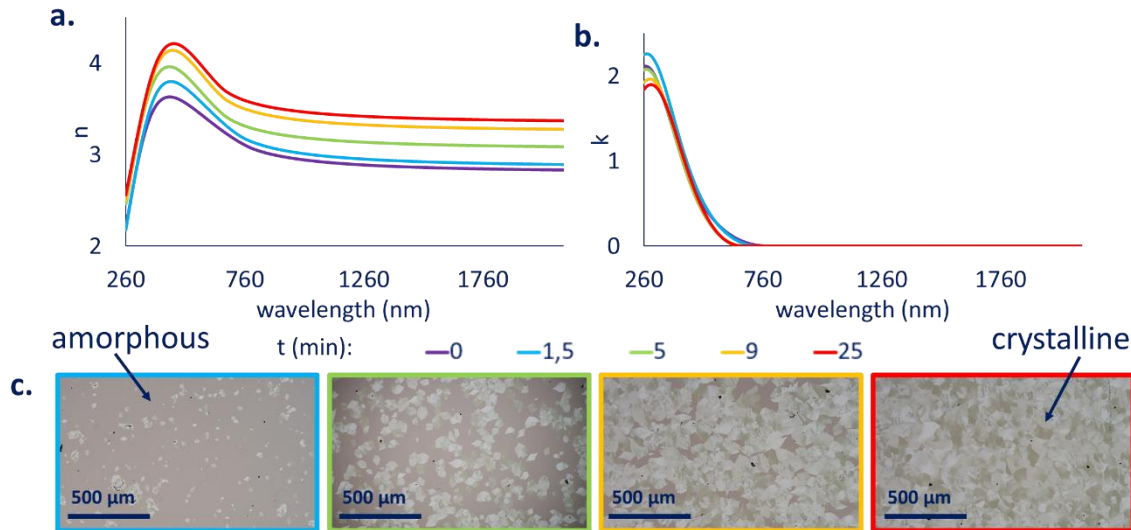


Figure 1: Ellipsometry analysis of 100nm Sb_2S_3 thin films crystallised at 280°C for different times (t) a. fitted refractive index b. fitted absorption coefficient c. microscope top view of the films

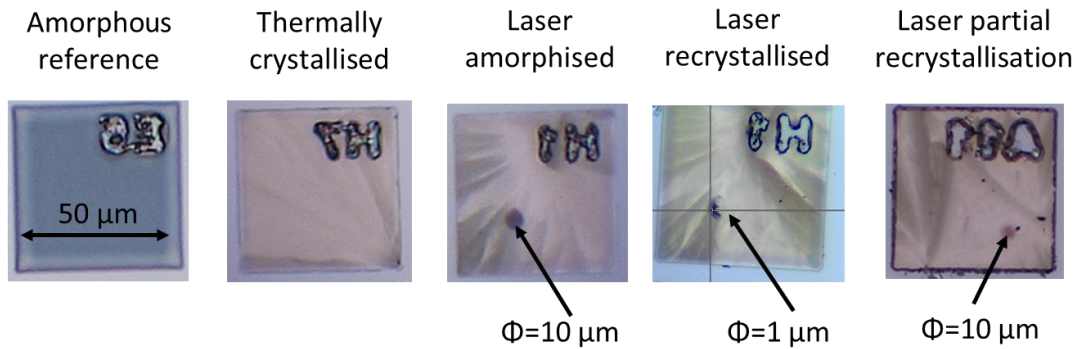
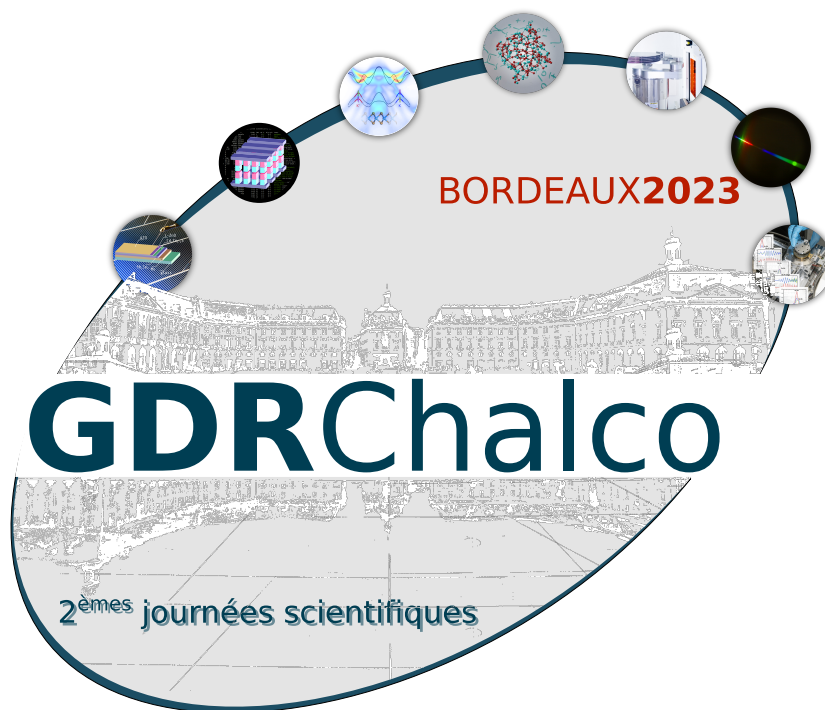


Figure 2: Microscope top view of laser amorphised and recrystallised Sb_2S_3

References:

- [1] E. Mikheeva, et al., "Space and time modulations of light with metasurfaces: recent progress and future prospects.", *ACS photonics*, 9 (5), 2022
- [2] T. Cao, M. Cen., "Fundamentals and Applications of Chalcogenide Phase Change Material Photonics," *Advance Theory Simulations*, 2 (8), 2019.
- [3] Y. Gutiérrez et al. "Interlaboratory study on Sb_2S_3 interplay between structure, dielectric function, and amorphous-to-crystalline phase change for photonics." *Iscience*, 25 (6), 2022
- [4] K. Gao et al., "Intermediate Phase- Change States with Improved Cycling Durability of Sb_2S_3 by Femtosecond Multi- Pulse Laser Irradiation." *Advanced Functional Materials*, 31 (35), 2021.
- [5] H. Liu et al., "Rewritable color nanoprnts in antimony trisulfide films." *Science advances*, 6 (51), 2020.

Texte à venir.



Couches minces de chalcogénures amorphes et à changement de phase émergents pour les dispositifs photoniques reconfigurables et non linéaires

A. Albanese^{1,2,*}, J.-B. Dory¹, J.-Y. Raty^{1,3}, J.-B. Jager⁴, M. Tomelleri¹, M. Ibnoussina², A. Verdy¹, M. Tessaire¹, L. Karam¹, A. Coillet², F. d'Acapito⁵, B. Cluzel² and P. Noé^{1,*}

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

2 – ICB, UMR CNRS 6303, Univ. Bourgogne Franche-Comté, F-21078, Dijon, France.

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

4 – Univ. Grenoble Alpes, CEA, IRIG, F-38000, Grenoble, France.

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

*Email: anthony.albanese@cea.fr; pierre.noé@cea.fr

Résumé : Les propriétés optiques linéaires et non linéaires de couches minces d'alliages $\text{GeSb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ en phase amorphe, ainsi qu'après cristallisation sont étudiées ici. Ces nouveaux matériaux offrent des propriétés prometteuses pour les applications optiques sur puce reconfigurables nécessitant un contraste d'indice de réfraction élevé lors de la cristallisation de la phase amorphe pour certaines compositions de chalcogénures à changement de phase tout en limitant les pertes optiques, ainsi que des valeurs exceptionnelles d'indice de réfraction non linéaire dans le NIR-MIR.

Les matériaux chalcogénures ont attiré beaucoup d'attention au fil des années en raison de leur large éventail d'applications. Parmi eux, certains composés tels que les alliages à base de Ge-Sb-Te présentent un portefeuille unique de propriétés, ce qui a conduit à leur large utilisation pour des applications de mémoire non volatile telles que le stockage optique de données ou, plus récemment, les mémoires résistives à changement de phase [1,2]. De plus, certains verres chalcogénures tels que les composés à base de Se présentent un comportement de conductivité inhabituel lorsqu'ils sont exposés à un champ électrique élevé, appelé effet de commutation de seuil ovonique (OTS) [4]. Récemment, on a montré que certains composés de chalcogénures $\text{GeSb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ sans As présentent des propriétés linéaires et non linéaires reconfigurables exceptionnelles lorsqu'ils sont déposés sous forme de couches minces. Toutes les couches ont été obtenues par co-pulvérisation magnétron. Tout d'abord, les propriétés optiques linéaires et non linéaires des couches minces d'alliages $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ dans la phase amorphe telle qu'elle a été déposée ainsi qu'après cristallisation par recuit, sont étudiées. Ces alliages appartiennent à la ligne pseudo-binaire GeSe-GeTe située entre le composé GeSe covalent et le matériau à changement de phase (PCM) GeTe "métavalent". Ils sont considérés comme des candidats très prometteurs pour les mémoires résistives non volatiles à haute température [5], les circuits neuromorphiques tout-optique émergents et les applications photoniques IR. Ces nouveaux composés PCM offrent des propriétés prometteuses pour les applications de commutation optique nécessitant un contraste d'indice de réfraction élevé lors de la cristallisation avec des pertes optiques limitées, en particulier à 1,55 et 2 μm . En outre, les films amorphes présentent une bonne stabilité thermique face à la cristallisation jusqu'à plus de 300 °C [5], ainsi qu'un indice de réfraction non linéaire élevé, ce qui offre des possibilités prometteuses pour les dispositifs non linéaires NIR-MIR sur puce. En fait, des valeurs exceptionnelles d'indice Kerr n_2 sont obtenues pour certains alliages $\text{GeSb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ déposés. Ces valeurs sont de 2 à 3 ordres de grandeur plus élevées que celles trouvées dans les films minces SiN_x , qui est considéré aujourd'hui le matériau de référence pour les applications photoniques non linéaires dans le proche infrarouge sur puce. Un changement spectaculaire de l'indice de Kerr en fonction de la composition des alliages de chalcogénures $\text{GeSb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ est également observé et lié à des changements dans la structure de l'amorphe. L'origine de la polarisation électronique locale très élevée, liée à des motifs structuraux hautement polarisables dans la phase amorphe, peut être associée aux non-linéarités optiques accrues du matériau [6]. Ces motifs hautement polarisables rappellent la liaison "métavalente", le mécanisme de liaison unique qui est à l'origine de l'énorme contraste optique et électrique entre les états amorphes et cristallins des matériaux à changement de phase [4].

En résumé, certains composés innovants de chalcogénures $\text{GeSb}_w\text{S}_x\text{Se}_y\text{Te}_z$ sans As présentent des propriétés optiques linéaires et non linéaires exceptionnelles qui sont à l'origine de leur potentiel très prometteur pour des applications NIR-MIR reconfigurables sur puce. Ces propriétés résultent de la for-

mation de motifs structurels particuliers conduisant à un mécanisme de liaison spécifique qui est à l'origine de leur énorme polarisabilité. Ces résultats ouvrent la voie au contrôle et à l'amélioration des propriétés optiques uniques des chalcogénures sous forme de couches minces.

Références:

1. P. Noé *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.* **33**, 013002, (2018).
2. P. Noé and F. Hippert, Springer International Publishing, 2018, p. 125-179.
3. J.-B. Dory *et al.*, *Scientific Reports* **10**, 11894, (2020).
4. P. Noé *et al.*, *Science Advances* **6**, eaay2830 (2020).
5. M. Tomelleri *et al.*, *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **15**, 2000451 (2021).
6. J.-B. Dory *et al.*, “Microscopic origin of the uncommon optical nonlinearities of amorphous chalcogenides”, submitted (2023).

Ce travail a été soutenu en partie par l'Agence nationale de la recherche (ANR) dans le cadre du projet OCTANE ANR-20-CE24-0019.

Terahertz time-domain spectroscopy platform for spin-to-charge conversion study of spintronic emitters

S. Massabeau^{1*}, R. Lebrun¹, J.-M. George¹, H. Jaffrès¹

1 – Unité Mixte de Physique, CNRS, Thales, Université Paris-Saclay, F-91191 Palaiseau, France

*sylvain.massabeau@cnrs-thales.fr

La spectroscopie Térahertz dans le domaine temporel (THz-TDS) permet de générer un champ électrique aux fréquences THz, puis de reconstruire son enveloppe temporelle. Nous présenterons les récents développements expérimentaux de notre banc optique THz-TDS, qui permettent d'étudier les mécanismes de conversion spin-charge dans les émetteurs spintroniques (ferromagnétiques/TMD).

La génération et manipulation des ondes électromagnétiques aux fréquences THz (typiquement entre 0.1 et 10 THz, soit entre 0.4 et 40 meV en énergie) sont d'une grande importance afin de sonder les phénomènes de basse énergie dans la matière : fréquences de vibration des molécules, gap supraconducteur ainsi que les transition inter et intrabandes dans les semiconducteurs, isolants topologiques et matériaux 2D [1]. La spectroscopie Térahertz dans le domaine temporel (THz-TDS) s'est ainsi largement imposée comme un outil incontournable d'étude de ces matériaux. Dans ce système, un laser ultrarapide génère des impulsions femtoseconde (fs) dans le proche infrarouge dont une partie – faisceau de pompe – est dirigée sur le matériau émetteur THz. L'impulsion THz produite est ensuite focalisée sur un cristal électro-optique, qui y génère une biréfringence. Quand l'autre partie du faisceau – dit de sonde – se propage dans le cristal, sa phase est ainsi modifiée par le champ électrique THz. Sur le chemin de sonde, une ligne à retard permet d'induire un retard temporel entre la pompe et la sonde, et ainsi reconstruire par échantillonnage l'enveloppe temporelle du champ THz.

Bien que diverses techniques et matériaux permettent de générer du THz, nombre d'entre elles - cristaux non linéaires type ZnTe ou GaP/antennes photoconductrices par exemple – souffrent de certaines limitations, notamment une largeur spectrale d'émission limitée par l'absorption de phonons. Ainsi, la recherche de nouvelles sources à large bande spectrale d'émission est hautement désirée afin de développer de nouvelles technologies dans ce domaine de fréquences, et combler ce qu'on appelle « le gap technologique THz ».

Les émetteurs THz spintroniques (STE) sont, à ce titre, de très prometteurs candidats pour combler ce gap. Ils sont généralement constitués de jonctions ferromagnétiques (FM)/métaux lourds (HM) d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre. Lorsque ces hétérostructures sont excitées par un laser femtoseconde dans le proche infrarouge, un courant de spin hors-équilibre est généré dans le FM [2], qui est converti en un courant de charge transitoire dans le HM (conversion spin-charge) via l'effet Hall de spin inverse (ISHE). Ce courant donne ensuite lieu à une impulsion THz linéairement polarisée, dont la polarisation peut être facilement contrôlée par un faible champ magnétique. Les STE sont donc des matériaux de grande importance pour l'étude des mécanismes de conversion spin-charge par THz-TDS, afin d'améliorer leurs performances [3].

Dans notre montage expérimental, nous disposons d'un laser femtoseconde solide (dopé Ytterbium), de fréquence de répétition 150kHz, couplé à un amplificateur paramétrique optique, permettant d'accorder la longueur d'onde de pompe des STE de 640 à 2500 nm (Fig 1), soit de 0.49 à 1.94 eV, pour des pulses d'une durée entre 40 et 70 fs, avec une puissance moyenne de 400mW. L'oscillateur principal (à 1030nm, soit 1.2eV, pulses <170fs) est utilisé comme faisceau de sonde.

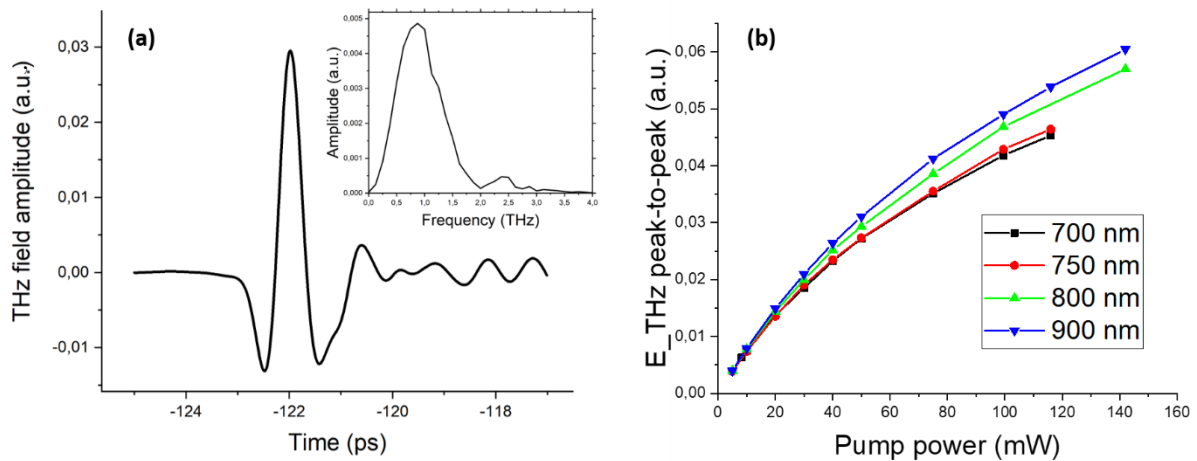


Figure 1 : Emission THz de Saphire/W(2)/CoFeB(2)/Pt(2), les chiffres entre parenthèses représentent l'épaisseur de l'élément, en nm. (a) Trace temporelle du champ THz. Insert : spectre obtenu par détection avec un cristal de ZnTe d'épaisseur 500 μ m. (b) Evolution du champ THz pic-pic en fonction de la puissance de pompe, pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

Au-delà de l'étude de la conversion spin-charge dans des hétérostructures métalliques FM/HM, notre montage offre des perspectives très intéressantes pour l'étude de nombreux autres matériaux tels que les isolants topologiques pour la partie conversion spin-charge [4], les matériaux antiferromagnétiques pour la partie émission de courants de spin, et les matériaux 2D pour ces deux aspects. De plus, de tels pulses de pompe de haute énergie ($\sim \mu$ J) peuvent permettre à la fois l'émission de pulses THz de haute intensité (potentiellement jusqu'au MV/cm), ainsi qu'activer la dynamique non linéaire de matériaux magnétiques isolants. D'autre part, la très grande accordabilité de notre pompe permet d'étudier la réponse -et notamment les effets de type Rashba-Edelstein - de matériaux sensibles à la longueur d'onde d'excitation, comme par exemple les hétérostructures TI/TMD et TI/TMD/FM avec TI= Bi_2Se_3 et TMD= PtSe_2 , WSe_2 [5], ainsi que les transitions optiques dans les matériaux magnétiques isolants.

- [1]. S. Massabeau, M. Baillergeau, T. Phuphachong, C. Berger, W. A. de Heer, S. Dhillon, J. Tignon, L. A. de Vaultier, R. Ferreira, and J. Mangeney, "Evidence of Fermi level pinning at the Dirac point in epitaxial multilayer graphene," *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 085311, Feb. 2017.
- [2]. T. Seifert, S. Jaiswal, U. Martens, J. Hannegan, L. Braun, P. Maldonado, F. Freimuth, A. Kronenberg, J. Henrizi, I. Radu, E. Beaurepaire, Y. Mokrousov, P. M. Oppeneer, M. Jourdan, G. Jakob, D. Turchinovich, L. M. Hayden, M. Wolf, M. Münzenberg, M. Kläui, and T. Kampfrath, "Efficient metallic spintronic emitters of ultrabroadband terahertz radiation," *Nat. Photonics*, 10, 483-488, 2016.
- [3]. T. H. Dang, J. Hawecker, E. Rongione, G. Baez Flores, D. Q. To, J. C. Rojas-Sanchez, H. Nong, J. Mangeney, J. Tignon, F. Godel, S. Collin, P. Seneor, M. Bibes, A. Fert, M. Anane, J.-M. George, L. Vila, M. Cosset-Cheneau, D. Dolfi, R. Lebrun, P. Bortolotti, K. Belashchenko, S. Dhillon, H. Jaffrès; "Ultrafast spin-currents and charge conversion at $3d$ - $5d$ interfaces probed by time-domain terahertz spectroscopy". *Applied Physics Reviews* 1 December 2020; 7 (4): 041409.
- [4]. E. Rongione, Baringthon, L., She, D., Patriarche, G., Lebrun, R., Lemaître, A., Morassi, M., Reyren, N., Mićica, M., Mangeney, J., Tignon, J., Bertran, F., Dhillon, S., Le Fèvre, P., Jaffrès, H., George, J., "Spin-Momentum Locking and Ultrafast Spin-Charge Conversion in Ultrathin Epitaxial $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ Topological Insulator". *Adv. Sci.* 2023, 2301124.
- [5]. Shahid Sattar and J. Andreas Larsson, "Tunable Electronic Properties and Large Rashba Splittings Found in Few-Layer $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{PtSe}_2$ Van Der Waals Heterostructures", *ACS Applied Electronic Materials* 2, n° 11 (November 2020): 3585- 92.

Understanding thermal transport in GeTe thin films and impact of nanostructuration

Roderic Cravero^{1,2}, Jessy Paterson³, Martina Tomelleri^{2,3}, Françoise Hippert⁴, Stéphane Pailhès², Pierre Noé³, Olivier Bourgeois¹, and Valentina M. Giordano²

¹Institut Néel, CNRS-Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

²Institut lumière matière (ILM), CNRS, Villeurbanne, France

³Université Grenoble Alpes, CEA, LETI, Grenoble, France

⁴Université Grenoble Alpes, Grenoble INP, LMGP, Grenoble, France

Contact : roderic.cravero@univ-lyon1.fr

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. The main challenge is to reduce programming currents, which need to reduce the thermal conductivity of the semiconducting PCM, without affecting its electrical properties [1]. The same need is met in thermoelectric applications of GeTe, which is indeed a promising thermoelectric material, [2] when it is doped to tailor both power factor and thermal conductivity. In this context, nanostructuration is a promising strategy, as it is expected to efficiently scatter phonons but not electrons. 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 between the two materials is expected to strongly affect phonon propagation and thus mean free path [3].

To the purpose of our study, we have investigated the thermal conductivity of our samples combining a sensitive differential 3-omega method at low temperature and a pump-probe optical technique, the thermorelectance, at high temperature [4,5,6]. Our results for crystalline GeTe ($k \sim 3.7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \pm 0.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ at RT) and amorphous GeTe ($k \sim 0.30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \pm 0.02 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ at RT) are in nice agreement with recent literature results [6]. Their temperature dependence allows to identify the dominant phonon scattering mechanism. We show that GeTe-C nanocomposites with a grain size of about 20nm and 10 at % of C content exhibit a greatly reduced thermal conductivity ($k \sim 1.39 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \pm 0.07 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ at RT). Electrical conductivity and Seebeck coefficient have been also measured to investigate the effect of the nanostructuration on the power factor, and its potential use in a thermoelectric application.

[1] A. Redaelli (ed.), *Springer International Publishing AG* (2018).

[2] W.-D. Liu et al., *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2000367 (2020)

[2] A. Tlili et al. *Nanoscale*, **11**, 21502 (2019), H. Luo et al., *Nanomaterials*, **9**, 1471 (2019).

[3] D. G. Cahill., *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 802 (1990).

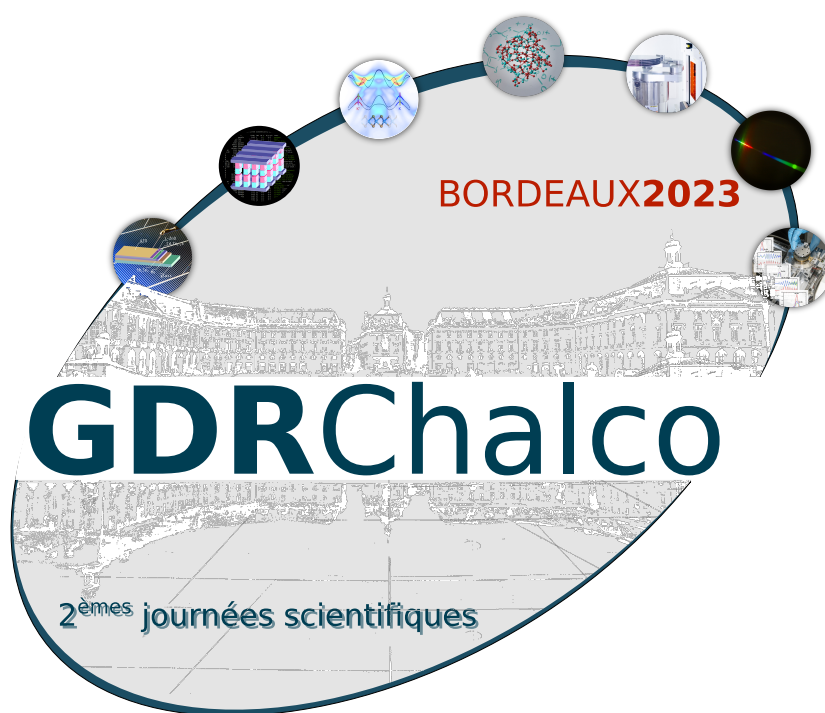
[4] J. Paterson et al., *J. Appl. Phys.*, **127**, 245105 (2020).

[5] D.G. Cahill, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, no. 12, pp. 5119–5122, (2004).

[6] K. Ghosh et al., *Phys. Rev. B.*, **101**, 214305 (2020).

Mercredi 7 juin

Texte à venir.



Pérovskites chalcogénures ou oxysulfures, une nouvelle classe de matériaux pour le photovoltaïque ?

T. Fix¹, S. Raissi¹, D. Muller¹, C. Ulhaq-Bouillet², D. Preziosi², A. Slaoui¹

1 – Laboratoire ICube, CNRS et Université de Strasbourg, Strasbourg, France

2 – Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, CNRS et Université de Strasbourg, Strasbourg, France

*tfix@unistra.fr

Cette présentation vise à exposer le potentiel des pérovskites chalcogénures et oxysulfures pour le photovoltaïque et l'électronique. Il présente également les résultats obtenus dans la réalisation de couches minces de CaTiS₃ par ablation laser pulsé.

Les pérovskites sont des structures basées sur la formule ABX₃. La découverte des cellules solaires à base de pérovskites halogénées (X=Cl, Br, I) a profondément marqué la communauté du photovoltaïque dans ces dernières années, avec des rendements de conversion rivalisant avec les technologies bien établies à base de silicium. Cependant il reste des défis majeurs comme la toxicité, la stabilité, et la taille des cellules, bien que les progrès soient rapides dans ce domaine.

Les pérovskites oxydes de forme ABO₃ ne sont pas en reste et présentent des propriétés exceptionnelles telles que la supraconductivité, le magnétisme, la (multi)ferroïcité et les gaz d'électrons 2D. Leur largeur de bande interdite est souvent trop élevée pour des applications photovoltaïques. Une autre classe de matériaux beaucoup moins connue est les pérovskites chalcogénures ou oxysulfures, par exemple comme ABS₃ ou AB(O_xS_{1-x})₃. La présence de soufre permettrait dans ces matériaux d'abaisser la largeur de bande interdite et d'augmenter la mobilité des porteurs [1].

Ainsi le matériau CaTiS₃ est prédit sous sa forme pérovskite avec une largeur de bande interdite de 0,9 eV [2,3], bien que sa stabilité sous la forme pérovskite soit l'objet de débats [4].

Dans ce travail nous utilisons l'ablation laser pulsé (PLD) pour obtenir des couches minces de CaTiS₃ à partir d'une cible de CaS:TiS₂ (Figure 1). En déposant sous vide à une température de 600°C sur des substrats de Al₂O₃ (0001) nous obtenons des films de stœchiométrie Ca_{1,00}Ti_{1,05}S_{2,48}O_y par EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) et Ca_{1,0}Ti_{1,0}S_{2,0}O_{0,7} par RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) (Figure 2). Ceci indique que quand les films sont déposés sous vide à une température de substrat modérée une forte quantité de soufre peut être transférée de la cible vers le film. Bien qu'aucune ségrégation de phase en CaS et TiS₂ ne soit observée, la phase pérovskite CaTiS₃ ne peut pas être obtenue. La phase obtenue est plutôt basée sur des interactions de van der Waals avec un comportement de semiconducteur de type n fortement dopé, un coefficient d'absorption dans les 10⁵ cm⁻¹ à 350-2500 nm, mais aucune réponse SPV (surface photovoltage). Ce travail ouvre la voie vers l'exploration des pérovskites chalcogénures et oxysulfures par PLD, technique qui permet d'obtenir des phases métastables.

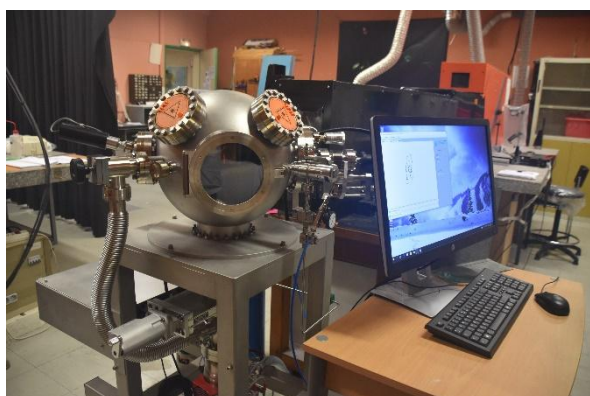


Figure 1 : Bâti de PLD utilisé à ICube

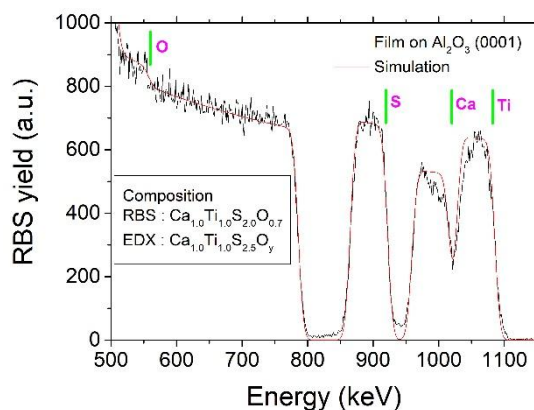


Figure 2 : Spectre RBS d'une couche mince déposée par PLD sur saphir à partir d'une cible de CaS:TiS₂.

Références:

- [1] R. Hoye*, J. Hidalgo, R. Jagt, J.-P. Correa-Baena, T. Fix*, J. MacManus-Driscoll*, The Role of Dimensionality on the Optoelectronic Properties of Oxide and Halide Perovskites, and their Halide Derivatives, *Advanced Energy Materials*, 12, 2100499 (2022)
- [2] Y.Y. Sun, M.L. Agiorgousis, P.H. Zhang, S.B. Zhang, Chalcogenide Perovskites for Photovoltaics, *Nano Lett.*, 15 (2015) 581-585.
- [3] Z.B. Huo, S.H. Wei, W.J. Yin, High-throughput screening of chalcogenide single perovskites by first-principles calculations for photovoltaics, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 51 (2018) 7.
- [4] K.V. Sopiha, C. Comparotto, J.A. Marquez, J.J.S. Scragg, Chalcogenide Perovskites: Tantalizing Prospects, *Challenging Materials, Advanced Optical Materials*, 10 (2022) 27.

Applications spintroniques basées sur l'isolant topologique Sb_2Te_3 et sur le ferroélectrique GeTe

T. Frottier¹, S. Teresi¹, M. Cosset-Chéneau¹, W. Savero-Torres¹, M. Wissmann¹, M. Culot¹, F. Osana¹, A. Kandazoglou¹, P. Sgarro¹, J. Paterson², A. Oysel Mestre², F. Hippert³, F. Leroy⁴, B. Croes⁴, M. Bibes⁵, A. Manchon⁴, A. Marty¹, J.P. Attané¹, F. Cheynis⁴, G. Prenat¹, L. Hutin², P. Noé², L. Vila¹

1 - Université Grenoble Alpes / CEA / IRIG / SPINTEC, Grenoble, France

2 - Université Grenoble Alpes / CEA / LETI, Grenoble, France

3 - Université Grenoble Alpes / CNRS / Grenoble INP / LMGP, Grenoble, France

4 - Aix Marseille Université / CNRS / CINAM / AMUTECH, Marseille, France

5 - Unité Mixte de Physique CNRS/Thalès, Université Paris-Saclay, Palaiseau, France

*theo.frottier@cea.fr

Résumé : Les chalcogènes Sb_2Te_3 et GeTe possèdent les propriétés, pour le premier d'être un isolant topologique, et pour le second un semi-conducteur Rashba ferroélectrique. Nous montrons que ces matériaux possèdent des propriétés spin-orbite permettant de développer des applications spintroniques, basées sur la conversion spin-charge.

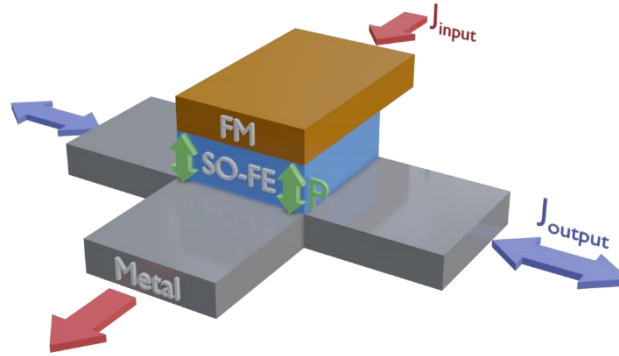
Alors que l'Internet des objets (IoT) et l'Intelligence Artificielle (AI) commencent à devenir prédominant dans notre société, la loi de Moore atteint, depuis quelques années, ses limites. Pour pouvoir continuer à augmenter nos puissances de calcul mais aussi diminuer l'impact énergétique de cette industrie, il est devenu nécessaire de trouver une alternative au transistor à effet de champs.

La spintronique est l'ajout d'un degré de liberté supplémentaire à la microélectronique classique. En plus de la charge de l'électron, prendre en compte son spin ouvre la voie à une vaste quantité de possibilités pour la microélectronique jusqu'alors inexplorées. L'application phare de la spintronique actuelle est la STT-MRAM (spin-transfer torque magnetoresistive RAM). En utilisant les propriétés des courants de spin il est possible de lire et modifier l'état magnétique d'un dispositif et ainsi s'en servir de mémoire non volatile [1].

Les courants et les temps d'écriture actuels mis en jeu dans la STT-MRAM étant encore trop importants, une alternative à cette dernière est la SOT-MRAM (spin-orbit torque). Cette très récente technologie est le fruit du développement de la spinorbitronique, étude de l'interconversion entre les courants de spin et les courants de charge. Grâce à des matériaux à fort couplage spin-orbite, nous sommes aujourd'hui capables de convertir des courants de charges en purs courants de spins permettant de changer l'état magnétique des MRAM pour de plus faibles énergies. En parallèle, les récentes annonces d'Intel à propos d'un nouveau type de dispositif logique appelé MESO (Magnetoelectric Spin-Orbit) ouvrent la voie vers des applications de calculs dans la mémoire à très basse consommation d'énergie et à haute densité logique [2]. Un élément essentiel du MESO est son étage de lecture qui repose sur la conversion spin-charge utilisant un matériau présentant un couplage spin-orbite. Trouver un matériau présentant une forte conversion entre spin et charge en couche mince et déposable de manière industrielle est alors devenu essentiel pour le développement des SOT-MRAM et du MESO.

La recherche autour de la conversion spin-charge a aussi amené la découverte de matériaux possédant à la fois une conversion spin-charge mais aussi de la ferroélectricité. Ces matériaux ont la faculté de changer le signe de la conversion spin-charge via le renversement de la polarisation ferroélectrique. Cette récente découverte a permis le design d'un nouveau type de composant logique appelé FESO (FerroElectric Spin-Orbit). Ce composant imaginé par notre équipe reprend les mêmes avantages que le MESO d'Intel comme la non-volatilité de l'information pour le calcul dans la mémoire. Il permet de s'affranchir de l'étage d'écriture composé d'un matériau magnéto-électrique car l'état non-volatile est encodé dans l'état ferroélectrique du dispositif. Cet état peut être changé en appliquant une impulsion électrique. Pour lire l'état du dispositif il suffit d'appliquer un faible courant de charge qui sera polarisé en spin par un aimant permanent puis transformé en courant de charge transverse via un effet spin-orbite. Le signe du courant de charge transverse en sortie dépend ainsi de l'état ferroélectrique. Trouver un matériau en couche mince et déposable de manière industrielle présentant un contrôle de la conversion spin-charge par sa ferroélectricité est essentiel pour le développement de FESO. Une

possibilité est l'utilisation d'un gaz d'électrons 2D à la surface d'un oxyde ferroélectrique [3]. Une



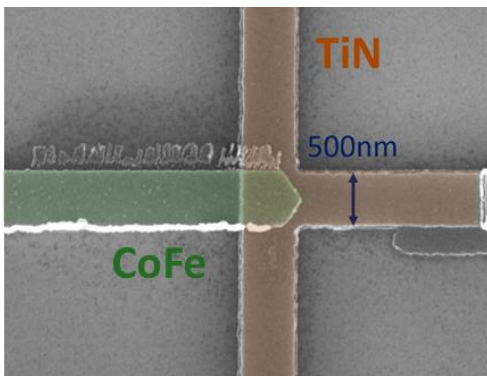
autre possibilité est l'utilisation des semiconducteurs Rashba ferroélectriques (FERSC).

Fig. 1. Image montrant le concept d'un dispositif FESO

Parmi les FERSC disponibles, un bon candidat semble être le tellure de germanium (GeTe). De récentes études [4] apportent la preuve expérimentale de la conversion spin-charge à température ambiante dans GeTe epitaxié dont le signe de la conversion est contrôlé par l'état ferroélectrique du matériau. Pour que GeTe devienne utile pour la technologie FESO, il doit montrer les mêmes propriétés après nano-fabrication. Il doit aussi être déposé de manière industrielle sur de larges wafers de silicium.

Dans ce travail, en collaboration avec l'équipe de Pierre Noé et Françoise Hippert du LETI au CEA de Grenoble, nous démontrons d'abord que Sb_2Te_3 déposé de manière industrielle sur un oxyde de silicium et nano-fabriqués en dispositifs descendant jusqu'à 100 nm présente une forte conversion spin-charge à basse température. L'amplitude du signal en fonction de la température est étudiée ainsi que l'impact de la nano-fabrication sur la structure cristalline des couches minces. Nous montrons aussi que le ferroélectrique GeTe, déposé de manière équivalente, montre aussi une conversion spin-charge après nano-fabrication, mais cette fois-ci à température ambiante. La dépendance en taille a été étudiée, montrant une augmentation du signal lors de la diminution de la taille des dispositifs.

Enfin, nous concluons sur le potentiel très important des chalcogènes pour la spintronique, à la fois



d'un point de vue fondamental mais aussi pour des applications industrielles à fort potentiel.

Fig. 2. Image MEB d'un dispositif d'interconversion fabriqué par lithographie électronique

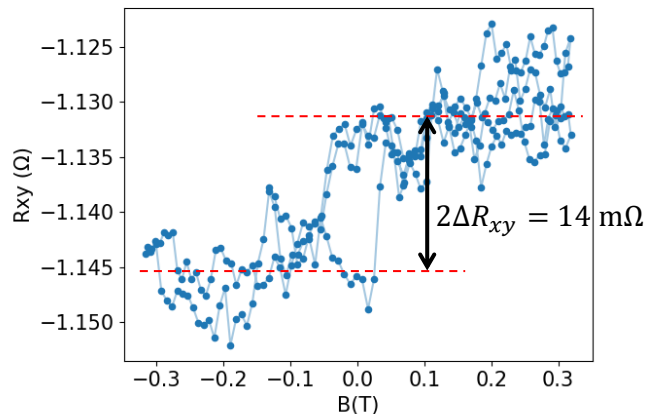


Fig. 3. Interconversion pour un dispositif en GeTe de 200 nm

REFERENCES

- [1] Diény, Bernard, et al. "Opportunities and challenges for spintronics in the microelectronics industry." *Nature Electronics* 3.8 (2020): 446-459.
- [2] Manipatruni, Sasikanth, et al. "Scalable energy-efficient magnetoelectric spin-orbit logic." *Nature* 565.7737 (2019): 35-42.

- [3] Noël, Paul, et al. "Non-volatile electric control of spin–charge conversion in a SrTiO₃ Rashba system." *Nature* 580.7804 (2020): 483-486.
- [4] Varotto, Sara, et al. "Room-temperature ferroelectric switching of spin-to-charge conversion in germanium telluride." *Nature Electronics* 4.10 (2021): 740-747.

Chalcogenide phase change materials integration for reconfigurable terahertz (meta) devices

A. Crunteanu¹, R. Carrizales-Juarez¹, A. Boulle², J.-C. Orlianges¹, G. Humbert¹

1 – XLIM, UMR 7252 CNRS/University of Limoges, 123 Av. Albert Thomas 87060, Limoges

2 – Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCer), CNRS UMR 7315, 12 rue Atlantis, Limoges

*aurelian.crunteanu@xlim.fr

Abstract: We present the electrical, optical and THz properties of GeTe phase change materials, the control of their specific amorphous/ crystalline states using optical irradiation with short laser pulses and their integration for reconfigurable metasurfaces in the THz frequency domain, which can lead to exciting developments in electromagnetic wave manipulation.

Phase change materials or PCMs chalcogenides (GeTe, Ge₂Sb₂Te₅, Sb₂Te...) have been successfully studied as agile elements in applications such as optical or electronic memories (rewritable optical disks, non-volatile memories etc.) [1,2]. They also show remarkable performance in the high frequency range - microwaves, millimeter waves and terahertz (THz), due to the ability to change their electrical and optical properties under electrical or optical stimuli between an amorphous/ insulating state (transparent in THz), and a crystalline/ conductive state which is blocking the propagation of THz waves [3, 4]. The non-volatile or bi-stable nature of the phase change is a key advantage of these technologies over conventional switching solutions at these frequencies, as the switching functions incorporating PCMs do not require a permanent bias or optical stimulus to maintain a device in a specifically prepared state. We present our research on the elaboration by magnetron sputtering of GeTe thin films and their structural characterization (X-ray diffraction (Fig. 1.a), Raman spectroscopy) as well as the evaluation of their electrical and optical/THz properties during the amorphous-crystalline phase change, thermally or optically induced, using very short UV and visible laser pulses ($\lambda = 248$ and 532 nm).

We have developed several approaches enabling fast, reversible optical control over large areas of the two different states of GeTe (Fig. 1b) and have evaluated the phase change performance of these thin films in the terahertz domain using time domain spectroscopy (THz-TDS). The excellent contrast in THz properties of GeTe between the two states (Fig. 1c and 1d), was also used to demonstrate the integration of the material as agile elements in frequency reconfigurable metasurfaces or all-GeTe THz polarizers with broadband responses and very good performance [4].

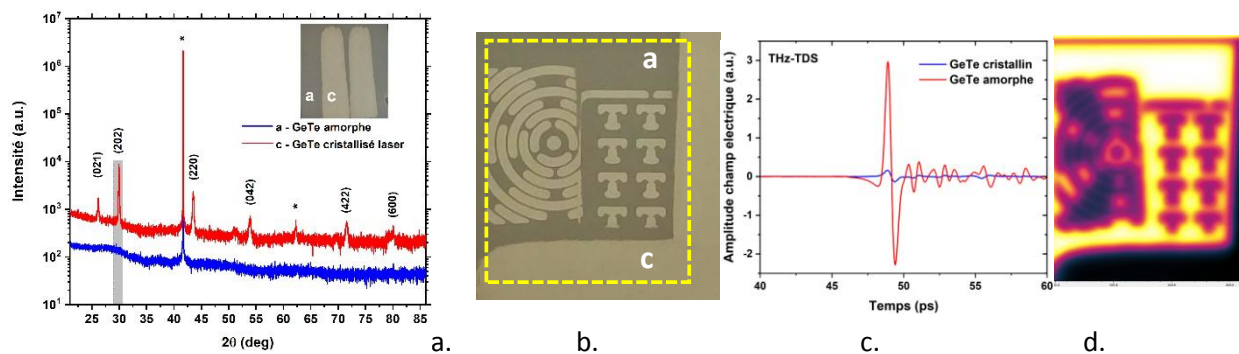


Figure 1: *a)* X-ray diffraction pattern of amorphous (a) and crystallised (c) GeTe layer using UV laser beam irradiation (insert); *b)* image of amorphous (a) GeTe film ($20 \times 20 \text{ mm}^2$) and laser-crystallised GeTe patterns (c) using a proximity mask, *c)* THz-TDS transmission temporal spectra showing the strong attenuation of the THz signal through the crystallised GeTe and *d)* THz-TDS transmission spectral image (at ~ 1 THz) of the structured GeTe sample (Fig. 1b)

By combining THz device design techniques with the unique properties of these materials, we have experimentally confirmed the feasibility of chalcogenide integration for reconfigurable THz metamaterials or spatially- coded metasurfaces allowing frequency or propagation direction control

of incident THz waves.

This versatile and flexible approach based on non-volatile, optically controlled and multi-operational devices incorporating chalcogenides is expected to generate exciting developments in the millimeter wave and THz domains and anticipates new generations of programmable (meta)surfaces, with multifunctional capabilities for electromagnetic wave manipulation.

References :

- [1] M. Wuttig, N. Yamada, *Nat. Mater* 6 11 (2007) 824-32.
- [2] S. Raoux, F. Xiong, M. Wuttig, E. Pop, *MRS Bull.* 39, 8, (2014) 703-710.
- [3] R. Carrizales-Juarez, L. Huitema, D. Passerieux, P. Daquin and A. Crunteanu "Dielectric Properties of Phase Change Thin Films at Millimeter-Waves", *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2023, doi: 10.1109/TMTT.2023.3252722
- [4] M. Pinaud, G. Humbert, S. Engelbrecht, L. Merlat, B. Fischer, A. Crunteanu, *ACS Photonics*, 8, 11 (2021) 3272.

Génération de supercontinuum dans les chalcogénures : application à la spectroscopie de gaz au-delà de 7 μm

R. Bizot¹, F. Désévéday^{1*}, A. Lemièr¹, E. Serrano¹, D. Bailleul¹, C. Strutynski¹, G. Gadret¹, P. Mathey¹, B. Kibler¹, I. Tiliouine², S. Février², F. Smektala¹,

1 – Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) 1, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne, Dijon, France

2 – XLIM, UMR 7252 CNRS-Université de Limoges, Limoges, France

*frederic.desevedavy@u-bourgogne.fr

Des résultats de spectroscopie du méthane (CH_4) ont été obtenus dans la bande III. Pour y parvenir, la génération de supercontinuum (SC) couvrant la gamme spectrale comprise entre 8 et 12 μm a été rendue possible en employant des fibres optiques chalcogénures, purifiées et exemptes d'éléments fortement toxiques notamment l'arsenic et l'antimoine.

Au cours de la dernière décennie, le développement de sources supercontinuum (SC) basées sur des fibres optiques opérant dans l'infrarouge moyen (IR moyen) a connu un regain d'intérêt [1, 2, 3, 4, 5]. Ces sources de lumière à large bande tirent parti de l'élargissement spectral des impulsions laser de haute intensité dans les fibres optiques infrarouges généralement constituées de verres tels que les chalcogénures qui offrent la fenêtre de transmission la plus large et la non-linéarité la plus élevée [6]. Au-delà de leur cohérence spatiale et de leur brillance élevée, les sources SC à fibre optique dans l'infrarouge moyen couvrent aujourd'hui les mêmes plages de longueurs d'onde que certaines sources thermiques avec des performances supérieures pour les applications spectroscopiques [7]. Dans la région spectrale comprise entre 2 et 16 μm , les composés organiques tels que les biomolécules présentent des résonances vibrationnelles fondamentales et des bandes d'absorption caractéristiques correspondant à leurs empreintes spectroscopiques [3, 8]. En outre, cette gamme spectrale couvre les fenêtres de transparence atmosphériques 3-5 μm et 8-12 μm . Ceci est particulièrement intéressant pour des applications telles que la détection des gaz à effet de serre, la détection chimique, le domaine médicale et de la sécurité alimentaire [8]. Il convient également, de mentionner que de nombreuses applications en lien avec la santé, les produits pharmaceutiques et la surveillance de l'environnement nécessitent des matériaux biocompatibles excluant les composés contenant de l'arsenic et de l'antimoine. Le règlement européen [9] sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des substances chimiques (REACH) vise à limiter ou à supprimer autant que possible l'utilisation de substances hautement toxiques.

Dans le présent travail, nous démontrons la fabrication de fibres optiques basées sur des verres de chalcogénure exempts d'éléments hautement toxiques tels que l'arsenic et l'antimoine. Les compositions étudiées appartiennent au système ternaire Ge-Se Te pour les verres de cœur et de gaine. Les propriétés optiques des massifs et des fibres ont été étudiées, ainsi que le processus de purification, afin d'obtenir des fibres optiques à faible perte (fig 1). La figure 1 met également en évidence l'ingénierie de la dispersion dans les profils à saut d'indice qui évolue en fonction des caractéristiques opto-géométriques des fibres, en particulier pour optimiser la génération de SCs. Ceci a mené à l'obtention d'un supercontinuum large de 1,7 μm à 18 μm avec 40 dB de dynamique tel que présenté par la figure 1, la fibre étant pompée avec un amplificateur paramétrique optique [10]. Enfin, les SCs ont été utilisés pour la détection de gaz dans l'IR moyen au-dessus de 7 μm . Des expériences de spectroscopie d'absorption de supercontinuum sur le CH_4 ont été réalisées à l'aide d'une cellule à gaz dédiée employant des fibres creuses. Une limite de détection à 14 ppm a été obtenue. Une configuration entièrement fibrée a également été étudiée. Dans ce cas, la source de pompage est un laser fibré, utilisant une fibre fluorure, qui émet une impulsion femtoseconde centrée à 4,1 μm . Le SC généré a permis la détection du CH_4 au-dessus de 7 μm avec une sensibilité allant jusqu'à 20 ppm. Les limites et les perspectives de cette étude sont également abordées.

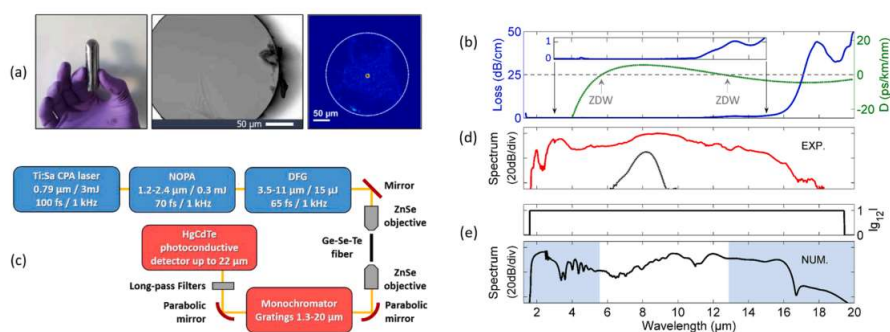


Figure 1 (a) De gauche à droite : barre de verre Ge-Se-Te ; image en microscopie à balayage électronique de la section d'une fibre double indice possédant un cœur de 12 μm de diamètre, image en champ proche du mode fondamentale guidé dans le cœur après injection d'une source IR large bande (le diamètre externe de la fibre est indiqué par le cercle blanc). (b) Courbe bleue (axe de gauche) atténuation d'une fibre à gros cœur (encadré : zoom sur le fond continu), courbe verte (axe de droite), dispersion (D) calculée pour le mode fondamental guidé dans une fibre Ge-Se-Te avec un cœur de 12 μm de diamètre. (c) Montage expérimentale pour la génération du SC. (d) Spectre du SC mesuré (courbe rouge) en sortie d'une fibre longue de 40 mm possédant un cœur de 12 μm de diamètre. Impulsion pompe centrée à 8.15 μm (courbe noire). (e) Simulation numérique correspondante (panneau inférieur : spectre du SC, panneau supérieur : degré de cohérence). Les zones bleues correspondent à une dispersion normale ($D < 0$) ;

Références

- [1] C. R. Petersen, U. Møller, I. Kubat, B. Zhou, S. Dupont, J. Ramsay, T. Benson, S. Sujecki, N. Abdel-Moneim, Z. Tang *et al.*, Mid-infrared supercontinuum covering the 1.4–13.3 μm molecular fingerprint region using ultra-high NA chalcogenide step-index fibre, *Nature Photonics* **8**, 830 (2014).
- [2] Y. Yu, B. Zhang, X. Gai, C. Zhai, S. Qi, W. Guo, Z. Yang, R. Wang, D.-Y. Choi, S. Madden *et al.*, 1.8–10 μm mid-infrared supercontinuum generated in a step-index chalcogenide fiber using low peak pump power, *Optics Letters* **40**, 1081–1084 (2015).
- [3] Z. Zhao, B. Wu, X. Wang, Z. Pan, Z. Liu, P. Zhang, X. Shen, Q. Nie, S. Dai, and R. Wang, Mid-infrared supercontinuum covering 2.0–16 μm in a low-loss telluride single-mode fiber, *Laser & Photonics Reviews* **11** (2017).
- [4] S. Venck, F. St-Hilaire, L. Brilland, A. N. Ghosh, R. Chahal, C. Caillaud, M. Meneghetti, J. Troles, F. Joulain, S. Cozic *et al.*, 2–10 μm mid-infrared fiber-based supercontinuum laser source: Experiment and simulation, *Laser & Photonics Reviews* **14**, 2000011 (2020).
- [5] R. A. Martinez, G. Plant, K. Guo, B. Janiszewski, M. J. Freeman, R. L. Maynard, M. N. Islam, F. L. Terry, O. Alvarez, F. Chenard, R. Bedford, R. Gibson, and A. I. Ifarraguerri, Mid-infrared supercontinuum generation from 1.6 to >11 μm using concatenated step-index fluoride and chalcogenide fibers, *Opt. Lett.* **43**, 296–299 (2018).
- [6] G. Tao, H. Ebendorff-Heidepriem, A. M. Stolyarov, S. Danto, J. V. Badding, Y. Fink, J. Ballato, and A. F. Abouraddy, Infrared fibers, *Adv. Opt. Photon.* **7**, 379–458 (2015).
- [7] I. Zorin, J. Kilgus, K. Duswald, B. Lendl, B. Heise, and M. Brandstetter, Sensitivity-enhanced fourier transform mid-infrared spectroscopy using a supercontinuum laser source, *Applied spectroscopy* **74**, 485–493 (2020).
- [8] M. F. Ferreira, E. Castro-Camus, D. J. Ottaway, J. M. López-Higuera, X. Feng, W. Jin, Y. Jeong, N. Picqué, L. Tong, B. M. Reinhard *et al.*, Roadmap on optical sensors, *Journal of Optics* **19**, 083001 (2017).
- [9] <https://echa.europa.eu/fr/regulations/reach/legislation>,
- [10] A. Lemièrre, R. Bizot, F. Désévéday, G. Gadret, J.-C. Jules, P. Mathey, C. Aquilina, P. Béjot, F. Billard, O. Faucher, B. Kibler, and F. Smektala, 1.7–18 μm mid-infrared supercontinuum generation in a dispersion-engineered step-index chalcogenide fiber, *Results in Physics* **26**, 104397 (2021).

Session posters

Atomic structure and dynamics in phase-change chalcogenides

Mohammad Kassem, Maria Bokova, Anton Sokolov, Daniele Fontanari, Pascal Masselin,
Eugene Bychkov*

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

eugene.bychkov@univ-littoral.fr

Résumé : In the present contribution, several unexpected phenomena in bulk glassy GeTe₂, glassy and liquid Ga-Te and Sb₂S₃ chalcogenides will be discussed allowing a rational design of functional materials for a phase-change memory applications.

Neuromorphic computing using phase change materials (PCMs) appears to be a promising alternative to the classical von Neumann computer architecture. PCMs based on glassy chalcogenides appear to be promising candidates enabling the achievement of the necessary requirements. We have synthesised GeTe₂, Ga-Te and Sb₂S₃ glassy chalcogenide materials and studied their structure – properties relations using pulsed neutron and high-energy X-ray diffraction, small-angle neutron scattering, Raman spectroscopy and supported by first-principles simulations. Among the most outstanding results we could mention:

- The complex structural and chemical topology of g-GeTe₂ related to the thermodynamic metastability of germanium ditelluride. The dense metallic GeTe₂ liquid, mostly consisting of five-fold coordinated Ge species, exhibits high fluidity, strong fragility, and presumably a fast structural transformation rate combined with low atomic mobility in the vicinity of the glass transition temperature, favourable for reliable long-term data retention in nonvolatile memories [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 [2-4].
- High optical and electric contrast between the SET (crystalline) and RESET (amorphous) logic states related to the different short and intermediate range order in orthorhombic and vitreous Sb₂S₃. A fast crystallization rate at elevated temperatures in liquid antimony sesquisulfide, combined with a remarkable slowdown of the diffusion processes in the vicinity of the glass transition temperature, ensure good retention of the amorphous state [5].

References:

- [1] A. Tverjanovich, M. Khomenko, C.J. Benmore, M. Bokova, A. Sokolov, D. Fontanari, M. Kassem, T. Usuki, E. Bychkov, Bulk Glassy GeTe₂: A Missing Member of the Tetrahedral GeX₂ Family and a Precursor for the Next Generation of Phase-Change Materials, *Chem. Mater* 33, 1031–1045 (2021).
- [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, C.J. Benmore, T. Usuki, K. Ohara, A. Tverjanovich, M. Bokova, V.V. Brazhkin, E. Bychkov, Transient Mesoscopic Immiscibility, Viscosity Anomaly, and High Internal Pressure at the Semiconductor–Metal Transition in Liquid Ga₂Te₃, *J. Phys. Chem. Lett.* 13, 10843–10850 (2022).
- [5] M. Kassem, C.J. Benmore, A. Tverjanovich, T. Usuki, M. Khomenko, D. Fontanari, A. Sokolov, K. Ohara, M. Bokova, S. Kohara, E. Bychkov, Glassy and liquid Sb₂S₃: insight into the structure and dynamics of a promising functional material, *J. Mater. Chem. C* 11, 4654–4673 (2023).

HgY₂-GeS₂ (Y = Cl, Br, I) chalcogenide glasses: structural, macroscopic and electric properties

Maria Bokova*, Mariam Mcheeck, Mohammad Kassem, Eugene Bychkov

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

*Maria.Bokova@univ-littoral.fr

Résumé : The glass-forming range, density, glass transition temperature and total electrical conductivity were studied in the HgY₂-GeS₂ (Y = Cl, Br, I) system as a function of mercury halide addition. The structural investigations were carried out using Raman spectroscopy and pulsed neutron diffraction supported by structural modeling.

Mercury-containing chalcogenide systems are well-established materials for optical, photonic and chemical sensors applications.^(1,2) However, despite their technological and scientific interest very little is known about their structure and properties. For this purpose we have synthesized and characterized bulk glasses in the HgY₂-GeS₂ (Y = Cl, Br, I) system.

The glass-forming range for (HgY₂)_x(GeS₂)_{1-x} compositions extends up to $x = 0.4$. The evolution of the macroscopic properties including density (d), glass transition temperature (T_g) and total electrical conductivity (σ) was studied as a function of metal halide addition. The density of samples increases monotonically with increasing HgY₂ content. DSC measurements show that the T_g decreases with increasing x and this is coherent with the progressive distraction of the chalcogenide glassy matrix. The mercury halide addition to the GeS₂ host glass leads to a monotonic conductivity increase, however the glasses are electronic insulators with $10^{-16} \text{ S.cm}^{-1} \leq \sigma_{298}(x) \leq 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$.

The structural investigations in the quasi-binary (HgY₂)_x(GeS₂)_{1-x} glasses were carried out using Raman spectroscopy and pulsed neutron diffraction supported by structural modeling. The Raman spectra reveal the appearance of the new features with the addition of mercury halide to the GeS₂ matrix. The position of the peak related to Hg-Y stretching mode shifts to low-frequency spectral region from $\approx 321 \text{ cm}^{-1}$ for HgCl₂ – doped glasses to $\approx 150 \text{ cm}^{-1}$ for HgI₂ containing counterparts. The DFT modeling results are consistent with the structural hypothesis of bent noncentrosymmetric HgI₂ molecules in the glassy host. The changes in the macroscopic properties of glasses with metal halide addition are studied in relation to the structural changes.

References:

1. Kassem, M., Bokova, M., Tverjanovich, A. S., Fontanari, D., Le Coq, D., Sokolov, A., Masselin, P., Kohara, S., Usuki, T., Hannon, A. C., Benmore, C. J. & Bychkov E., *Chem. Mater.* 2019, 31, 4103.
2. Tverjanovich, A., Borisov, E.N., Kassem, M., Masselin, P., Fontanari, D. & Bychkov E., *J. Am. Ceram. Soc.* 2020, 103, 3070.

Thermal, Conductivity, Structural and Optical Properties of $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{X}_3$ (X = Se, Te) Chalcogenide Glasses

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

Université du Littoral Côte d'Opale, LPCA (EA 4493), 189A Avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

* Mohamad.Kassem@univ-littoral.fr

Summary:

Mercury-doped chalcogenide glasses could be of interest for IR transmitting in the long infrared spectral range between 20 and 40 μm . Thus, $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{X}_3$ (X = Se, Te) glasses have been synthesized and characterized at the macroscopic, electrical, structural and optical levels.

Abstract

Keywords: Mercury chalcogenide glasses, Conductivity, Raman, Neutron diffusion, Optical properties

Mercury-doped chalcogenides show a large spectrum of property making them good candidates for modern optoelectronic and optical applications. Yet, despite their technological interest for electro-optical devices, the number of studies performed on such mercury-doped systems is relatively low. For this purpose, the mercury containing $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{X}_3$ (X = Se, Te) glasses were synthesized and characterised.

The vitreous domain and the macroscopic property measurement including density, X-ray diffraction (XRD), and differential scanning calorimetry (DSC) were performed. For $(\text{HgI}_2)_x(\text{As}_2\text{X}_3)_{1-x}$, glasses were obtained in the domains, $0.0 \leq x \leq 0.5$ and $0.0 \leq x \leq 0.8$, for Se and Te, respectively. Both systems display an increase in density values with increasing mercury iodide content. Meanwhile, the glass transition behaviour is different. T_g decreases at a steady rate by 115 $^\circ\text{C}$ from 180 $^\circ\text{C}$ ($x = 0.0$) to 65 $^\circ\text{C}$ ($x = 0.6$) in the case of $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ while it remains invariant up to $x = 0.4$ in the $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{Te}_3$ and drops afterwards. The total electrical conductivity shows that the mercury selenide glasses are electronic insulators, $2 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1} \leq \sigma_{298}(x) \leq 5 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$. The telluride glasses are initially electronic conductors with $\sigma_{298} \approx 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ($x = 0.1$); σ_{298} decreases significantly with continuous HgI_2 additions. Raman spectra of the $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{X}_3$ (X = Se, Te) was also measured; increasing the atomic number of an average glass former causes a red shift in the Hg-I stretching frequency. Preliminary neutron diffraction data, for the selenide glasses, show that two or more different mercury iodide local environments could be occurring in the disordered glass network. Finally, the doping of the As_2Te_3 telluride with mercury ($n_{\text{Hg}} = 80$), as in $\text{HgI}_2\text{-As}_2\text{Te}_3$ glasses, results in further IR long-wave shift up to 35 μm .

Presentation type Poster

Monolayer Molybdenum Disulfide acting as a Polarization Converter in High order Harmonics Generation

Peng Ye^{1*}, David Gauthier^{1 #}, Marie Froidevaux², Sergey Babenkov¹,
Hamed Merdji^{1,2}, Willem Boutu¹

¹LIDYL, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France
²LOA, ENSTA ParisTech, CNRS, Ecole Polytechnique, 91120 Palaiseau, France

*ye.peng@cea.fr

#david.gauthier@cea.fr

Synopsis We use a radial vector laser beam to generate high-order harmonics from a monolayer molybdenum disulfide crystal. Cylindrical vector beams are interacting with the crystal, allowing measuring the local response in a single measurement. The MoS₂ works as a polarization converter which transforms a radial polarized fundamental laser to generate a spatially structured polarized harmonic beam. We found that the intensity of the 4th harmonic deviates from the symmetry of the crystal.

High order harmonics generation (HHG) in gas medium was discovered more than 30 years ago [1], and HHG in bulk crystal was discovered 10 years ago [2]. From bulk crystal to monolayer, the symmetry is further broken down. Liu et al. found that both even and odd harmonics can be generated from monolayer MoS₂ crystal. The intensity of the harmonics change with a period of 60 degrees by rotating the laser polarization

respect to the crystal [3]. Recently, Kobayashi et al. found that the harmonic emission from a monolayer crystal depends not only on the symmetry but also on the material nature [4].

To spatially structure the harmonic emission with respect to the laser polarization, we used a radial vector beam (1800 nm, 40 fs, 100 kHz). Figure 1 (a) shows the locally varying polarization state at the focus of the laser irradiating a MoS₂ monolayer crystal in the strong field regime. From a single acquisition, one can observe all the non-perturbative polarization responses of the sample. As an example, we show the near-field spatial profile of the 4th harmonic in Figure 1 (b). In Fig.1 (c)(d), a polarizer with the vertical [horizontal] transmission direction was put in front of the camera. One can see the 8 maximum around a circle. The white arrows in Fig. 1(b) show the polarization variation of H₄.

Our method using radial vector beam can access to all the polarization responses of the sample at one time and convert the radial vector fundamental beam into an HHG beam with a spatially structured polarization state.

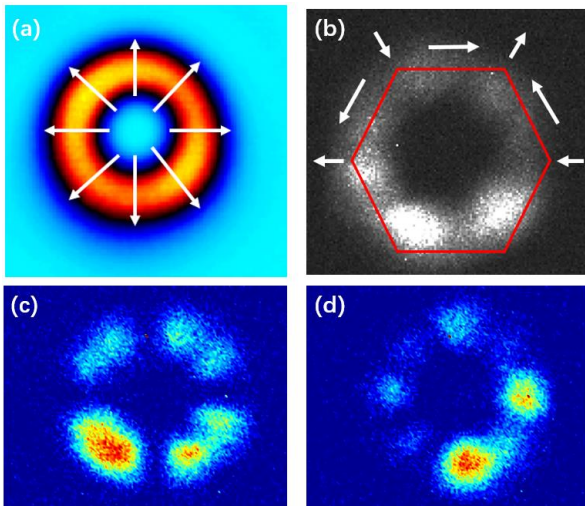


Figure 1. (a) Spatial profile of the fundamental laser at focus. The white arrows show the polarization of the radial vector laser beam. (b) Spatial profile of the 4th harmonic without a polarizer. The white arrows show the expected polarization. (c) and (d) show the spatial profiles of the 4th harmonic with a polarizer in vertical and horizontal directions, respectively.

with respect by rotating the laser polarization with

References

- [1] M. Ferray, et al. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 21.3 (1988): L31.
- [2] Shambhu Ghimire, et al. *Nature physics* 7.2 (2011): 138-141.
- [3] Hanzhe Liu, et al. *Nature Physics* 13.3 (2017): 262-265.
- [4] Yuki Kobayashi, et al. *Ultrafast Science* (2021). Article ID: 9820716

Transport électronique dans des couches minces de matériaux chalcogénures à changement de phase

Alexandre Oysel Mestre^{1,*}, Jessy J. Paterson¹, Damien Térébénec¹, Martina Tomelleri¹, Laurent Vila², Jean-Philippe Attané², Théo Frottier², Valentina M. Giordano³, Jean-Baptiste Dory¹, Françoise Hippert⁴ and Pierre Noé^{1,*}

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

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

3 – ILM, UMR 5306 Univ. Lyon 1-CNRS, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

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

*Contacts : alexandre.oyselemestre@cea.fr, pierre.no@cea.fr

Résumé : Les couches minces de matériaux chalcogénures à changement de phase sont des matériaux très prometteurs pour la fabrication de dispositifs électroniques novateurs. Ce travail présente l'impact de la nanostructuration de films minces à base de GeTe sur leurs propriétés de transport électronique.

Les couches minces de matériaux chalcogénures à changement de phase (PCM pour Phase-Change Material) sont des matériaux très prometteurs pour la fabrication de dispositifs électroniques (mémoires, switch RF, etc ...), photoniques, thermoélectriques et spintroniques innovants [1]. Dans un grand nombre de ces applications les propriétés de transport électronique du PCM régissent les performances des dispositifs. Ceci est particulièrement le cas dans les phases cristallines des matériaux chalcogénures PCM. Les PCM les plus connus sont le plus souvent des alliages à base de Ge-Sb(As, Bi)-(Se)Te pour lesquels un très fort contraste de propriétés électroniques (résistivité et réflectivité optique) entre leur phase amorphe (isolante et peu réfléchissante) et leur phase cristalline (semiconductrice ou pseudo-métallique et fortement réfléchissante) est observé. Dans un grand nombre d'applications c'est ce fort contraste de propriétés ainsi que la réversibilité de la transition entre ces deux phases qui sont exploités. Ceci a donné naissance par exemple à l'enregistrement optique comme dans les disques optiques (DVD-RAM et CD-RW) et plus récemment les mémoires à changement de phase [1]. Néanmoins, dans les phases (poly-)cristallines de couches minces de PCM, des changements importants de densité de porteurs électroniques, du type de dopage et de la mobilité en fonction de leur composition chimique, de la nature de leurs phases cristallines et de leur micro/nanostructuration sont couramment observés. Dans ce contexte, nous avons étudié l'impact de ces différents paramètres sur le transport électronique dans des couches minces cristallines de PCM. Pour cela nous avons mesuré l'effet Hall de couches minces poly-cristallines ou orientées de GeTe. La nanostructuration a été réalisée via le dopage C du GeTe ou l'utilisation de structures multicouches GeTe/C d'épaisseurs nanométriques [2,3] ou de super-réseaux van der Waals GeTe/Sb₂Te₃ [4]. Ces mesures nous permettront de déterminer le type et la densité des porteurs électroniques majoritaires dans ces couches minces ainsi que leur mobilité dans le plan des films. L'étude de l'impact de la nanostructuration sur les propriétés électroniques constituera des indices précieux pour la compréhension du transport thermique dans ces films qui est à la base des performances d'un grand nombre de dispositifs comme les mémoires à changement de phase, les dispositifs thermoélectriques et les switch RF.

Références :

[1] P. Noé, C. Vallée, F. Hippert, F. Fillot, and J.-Y. Raty, "Phase-change materials for non-volatile memory devices: from technological challenges to materials science issues," *Semicond. Sci. Technol.* 33(1), 013002 (2018).

[2] R. Chahine, M. Tomelleri, J. Paterson, M. Bernard, N. Bernier, F. Pierre, D. Rouchon, A. Jannaud, C. Mocuta, V.M. Giordano, F. Hippert, and P. Noé, "Nanocomposites of chalcogenide phase-change materials: from C-doping of thin films to advanced multilayers," *J. Mater. Chem. C*, 10.1039.D2TC03567G (2023).

[3] D. Térébéc, N. Bernier, N. Castellani, M. Bernard, J.-B. Jager, M. Tomelleri, J. Paterson, M.-C. Cyrille, N.-P. Tran, V. M. Giordano, F. Hippert, and P. Noé, “Innovative Nanocomposites for Low Power Phase-Change Memory: GeTe/C Multilayers,” *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **16**(9), 2200054 (2022).

[4] D. Térébéc, N. Castellani, N. Bernier, V. Sever, P. Kowalczyk, M. Bernard, M.-C. Cyrille, N.-P. Tran, F. Hippert, and P. Noé, “Improvement of Phase-Change Memory Performance by Means of GeTe/Sb₂Te₃ Superlattices,” *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **15**(3), 2000538 (2021).

Ce travail a été soutenu en partie par l'Agence nationale de la recherche (ANR) dans le cadre du projet MAPS ANR-20-CE05-0046.

Intégration de matériaux chalcogénures dans des circuits photoniques en silicium pour le calcul stochastique sur puce

Lara Karam^{1,*}, Anthony Albanese¹, Jean-Baptiste Jager², Aurélien Tavernier¹, M. Tomelleri¹, R. Sawant³, A. Coillet³, Jean-Baptiste Dory¹, J.-Y. Raty^{1,4}, Benoît Charbonnier¹, Benoît Cluzel³ and Pierre Noé^{1,*}

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

2 – Univ. Grenoble Alpes, CEA, Grenoble INP, IRIG, PHELIQS, F-38000 Grenoble, France

3 – ICB, UMR CNRS 6303, Université Bourgogne, F-21078 Dijon cedex, France

4 – Physics of Solids Interfaces and Nanostructures, CESAM, B5, Université de Liège, B4000 Sart-Tilman, Belgium

*Contact: lara.karam@cea.fr, pierre.noé@cea.fr

Aujourd'hui, la conception de la plupart des systèmes informatiques est dictée par la nécessité de transférer et de traiter efficacement des quantités importantes de données. Des technologies émergentes sont nécessaires pour améliorer les dispositifs actuels et créer de nouvelles fonctionnalités pour un transfert et un traitement des données rapides et économe en énergie. L'informatique stochastique - où les nombres binaires sont convertis en flux de bits aléatoires qui peuvent être considérés comme des probabilités - est considérée comme une alternative prometteuse, fiable, peu coûteuse et peu gourmande en énergie aux approches informatiques conventionnelles [1-5]. L'utilisation des technologies silicium et des matériaux à changement de phase (PCM) pour mettre en œuvre la fonction de multiplication stochastique avec accumulation (MAC) est une approche prometteuse pour atteindre ces objectifs. Les dispositifs MAC optiques (OMAC) sont constitués de guides d'ondes photoniques en silicium surmontés d'un élément PCM. L'état du PCM, représenté optiquement par son indice de réfraction (RI), est initialement cristallin. Cet état évoluera (amorphisation progressive) grâce à l'application de pics de température élevées via l'application et l'absorption optique d'impulsions laser intenses. Cela induit un retard de phase ou déphasage (partie réelle de RI) ou un changement d'absorption (partie imaginaire de RI) dans l'élément PCM. Le PCM met donc en œuvre à la fois une fonction ET (AND) (ou multiplication stochastique) et une fonction ACCUMULATION. L'optimisation de l'intégration des PCM dans ces systèmes est l'un des principaux défis. Dans ce travail, nous montrerons notre méthodologie de travail et nos premiers résultats concernant l'intégration de patches PCM sur des guides d'ondes Si en utilisant des processus de lithographie standards en microélectronique.

Références:

- [1] S. Bernabé et al., "Integration challenges for terabit class mid board photonic transceivers," 2016 IEEE CPMT Symposium Japan (ICSJ), Kyoto, 2016, pp. 201-204. doi: 10.1109/ICSJ.2016.7801292.
- [2] B. Szelag et al., "200mm Silicon photonic platform suitable for high performance computing applications," 2016 IEEE 13th International Conference on Group IV Photonics (GFP), Shanghai, 2016, pp. 170-171. doi: 10.1109/GROUP4.2016.7739098
- [3] H. El-Derhalli, S. L. Beux and S. Tahar, "Stochastic Computing with Integrated Optics," 2019 Design, Automation & Test in Europe Conference & Exhibition (DATE), Florence, Italy, 2019, pp. 1355-1360. doi: 10.23919/DATE.2019.8714875
- [4] B. R. Gaines, "Stochastic computing," in Spring Joint Computer Conference, ACM, 1967.
- [5] J. P. Hayes, "Introduction to stochastic computing and its challenges," 2015 52nd ACM/EDAC/IEEE Design Automation Conference (DAC), San Francisco, CA, 2015, pp. 1-3. doi: 10.1145/2744769.2747932

Ge-Sb-Te phase change material: investigation of the crystallization by in situ high resolution TEM and Energy-dispersive X-ray spectroscopy

Solène Comby-Dassonneville^{1*}, Michael Texier¹, Thomas Fernandes^{1,2}, Philippe Hans¹, Thomas Cornelius¹, Roberto Simola², Yannick Le Friec², Simon Jeannot², Martin Rosenthal³, Olivier Uteza⁴, Olivier Thomas¹

1 – Aix Marseille Univ, Université de Toulon, CNRS, IM2NP, Marseille, France

2 – STMicroelectronics, Crolles, France

3 - European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble F-38043, France

4 - Aix Marseille Univ., CNRS, LP3, UMR7341, Marseille, 13288 France

*solene.dassonneville@univ-amu.fr

Résumé : Crystallization of encapsulated Ge-Sb-Te samples is followed *in situ* thanks to high resolution transmission electron microscope observations during heating, and Chemical segregation prior and during crystallization is discussed based on Energy-dispersive X-ray spectroscopy.

Texte de la contribution :

Phase Change Materials (PCMs) have the property to reversibly switch, through controlled and local heating, between an amorphous and a crystalline phase. These two phases exhibit a large contrast both in electrical and optical properties making PCMs very interesting for storing information. Indeed, they have been used for a long time in ReWritable Compact Disks (where writing is performed by laser heating, and reading by low power laser optical reflectivity measurement). More recently it has been realized that writing and reading can be performed using an electrical current, thus opening the path to Phase Change Random Access Memories (PCRAM) [1]. Their key advantages are their speed (in the 10's of ns), their scalability, and their intrinsic compatibility with embedded memories processes. One of the most studied PCM is Ge₂Sb₂Te₅ (commonly named GST in the literature), which has a crystallization temperature close to 150–170 °C. This temperature is too low for long-enough data retention in many applications (e.g. automotive). To address this issue, compositionally optimized Ge-rich GST (GGST) has been developed by STMicroelectronics [2] having a crystallization temperature of about 350°C. However, the exact mechanisms for crystallization of this multi-phase material still need investigation and many fundamental questions remain.

In this work, the crystallization of encapsulated GGST samples is followed in situ thanks to high resolution transmission electron microscope observations during heating, in order to assess the crystallization kinetics, the nature of the crystallized phases and their spatial distribution. Chemical segregation prior and during crystallization is discussed based on Energy-dispersive X-ray spectroscopy. In perspective, the effect of femtosecond laser irradiation on the crystallization and amorphization of a GST sample is evaluated, opening the way to the real-time study of the reversible crystallization/amorphous transformation of PCMs.

IPCEI/Nano 2022 program is acknowledged for partial funding of this work. We would like to thank ESRF for allocating beamtime on ID16B beamline.

[1] G.W. Burr et al., IBM J. Res. Dev. 52, 449 (2008); [2] P. Zuliani et al., Solid State Electronics 111, 27 (2015)