Etude par microanalyse aux rayons X des migrations d'argent dans Ag₂Te

J.C. Bernède, Y. Trégouet

► To cite this version:

J.C. Bernède, Y. Trégouet. Etude par microanalyse aux rayons X des migrations d'argent dans Ag₂Te. *Revue de Physique Appliquée*, 1979, 14 (4), pp.551-553. 10.1051/rphysap:01979001404055100 . jpa-00244627

HAL Id: jpa-00244627

<https://hal.science/jpa-00244627>

Submitted on 1 Jan 1979

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

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

Classification
Physics Abstracts
73 — 40S

Etude par microanalyse aux rayons X des migrations d'argent dans Ag_2Te

J. C. Bernède et Y. Trégouet (*)

Laboratoire de Physique du Métal, U.E.R. de Physique, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex, France

(Reçu le 2 octobre 1978, révisé le 13 décembre 1978, accepté le 22 décembre 1978)

Résumé. — Dans le cas où les structures $\text{M-Ag}_2\text{Te-M}$ sont soumises à des champs suffisamment importants pour atteindre une mémorisation définitive des états de haute ou de faible conductivité, on étudie le tracé du profil de concentration en Argent par microanalyse aux rayons X sur un microscope à balayage.

Les résultats confirment l'hypothèse d'une migration ionique introduite pour rendre compte de l'allure des caractéristiques $I-V$ des couches minces d' Ag_2Te , qui varie avec la nature et la forme des électrodes.

Abstract. — We apply high enough electric field in $\text{M-Ag}_2\text{Te-M}$ structures to obtain a definitive memorization in a low conductivity state (OFF state) or high conductivity state (ON state) and we study in these cases the spatial distribution of silver concentration by X ray microanalysis in a scanning electron microscope.

The results agree the ionic movements hypothesis introduced to account for the general aspect of $I-V$ characteristics and for their variations with the nature and the shape of the electrodes.

1. Introduction. — Depuis 1968, suite aux travaux d'Ovshinsky [1] qui mettent en évidence les effets de commutation dans les verres chalcogénures amorphes, de nombreuses recherches ont été effectuées sur ces semi-conducteurs. Malgré le manque de fiabilité de certains de ces dispositifs, peu d'études sur les propriétés des surfaces des semiconducteurs amorphes et de leurs contacts avec les métaux ont été entreprises [2]. Les contacts métaux chalcogènes en couches minces ont cependant déjà été étudiés par Terao *et al.* [3], pour expliquer des anomalies d'effet photovoltaïque, et par Nielsen et Risko [4]. Les travaux menés au laboratoire sur l'amorphe commutant Te Se Sn [5] nous ont conduits à nous intéresser au rôle spécifique joué par les chalcogènes et par la géométrie des électrodes dans les contacts M-SCa-M . Tout en mettant en évidence dans le cas où le métal utilisé est l'argent et le chalcogène le tellure, la formation d'une couche de dichalcogénure métallique (Ag_2Te) [6], nous avons posé l'hypothèse d'une migration des ions métalliques pour expliquer les caractéristiques courant tension des structures étudiées. Cette hypothèse rend bien compte des caractéristiques observées pour des structures $\text{M-Ag}_2\text{Te-M}$ avec des électrodes de forme et de nature différentes et conduit à un bon accord qualitatif avec des résultats déduits de la résolution de la seconde équation de

Fick pour la diffusion sous champ électrique [7]. Toutefois le phénomène de diffusion étant réversible aux basses tensions quand on limite la densité de courant : nous n'avons pas pu le mettre directement en évidence. L'augmentation de la densité de courant rend le phénomène irréversible et permet une microanalyse au microscope électronique à balayage par spectrométrie à rayons X à sélection d'énergie.

2. Montage expérimental. — La réalisation des structures $\text{M(Ag, Cr, Cu, Mo, Te, W)-Ag}_2\text{Te-P}$ (en bronze de tungstène, diamètre $\varphi = 50 \mu$) a été décrite précédemment ainsi que le circuit électrique utilisé pour étudier leurs caractéristiques $I-V$ [6]. Les structures étudiées ici sont toutes de type longitudinal (Fig. 1). Des caractéristiques typiques, la pointe étant prise comme référence, sont données à la figure 2.

Un article de Kane et Wood [8] fait mention de l'apparition de dendrites visibles au binoculaire dans

Fig. 1. — Structure longitudinale.

[Longitudinal structure.]

(*) E.N.S.T.P., BP 148, Abidjan, Côte-d'Ivoire.

Fig. 2. — *a*) Caractéristique $I-V$ pour une structure $\text{Cr-Ag}_2\text{Te-P}$ ($e = 3\,000\text{ \AA}$, $F = 0.5\text{ Hz}$) en cycle de tension positive. *b*) Caractéristique $I-V$ pour une structure $\text{Ag-Ag}_2\text{Te-P}$ ($e = 4\,000\text{ \AA}$, $F = 0.1\text{ Hz}$) en cycle de tension symétrique.

[*a*) Typical $I-V$ characteristic for $\text{Cr-Ag}_2\text{Te-P}$ structures

($e = 3\,000\text{ \AA}$, $F = 0.5\text{ Hz}$)

under unipolar bias. *b*) Typical $I-V$ characteristic for $\text{Ag-Ag}_2\text{Te-P}$ structures ($e = 4\,000\text{ \AA}$, $F = 0.1\text{ Hz}$) under bipolar bias.]

les couches d' Ag_2Te , soumises entre deux pointes, à une tension élevée (45 V). De plus ces auteurs notent qu'à champ constant une forte diminution de courant apparaît sauf quand ils déplacent la pointe polarisée positivement. Ces résultats nous ont conduits à rechercher la création de dendrites visibles afin d'en mesurer la concentration en Ag. Pour ce faire, la géométrie de nos structures étant différente de celle des auteurs cités ci-dessus, nous avons réalisé des couches suffisamment minces afin que l'échauffement dû au fort courant passant dans les supposés canaux riches en Ag et qui se forment à partir de la pointe prise comme cathode [7] entraîne un léger décollement de ceux-ci, d'où la visualisation de *dendrites* identiques à celles de Kane et Wood. De plus avec ces structures de faible épaisseur la commutation ON-OFF (quand la pointe est prise comme anode) se mémorise définitivement pour une tension appliquée suffisante. Dans ces conditions on peut d'une part suivre la croissance des dendrites à l'aide d'un binoculaire, d'autre part transférer les structures dans un microscope à balayage pour étudier la concentration en Ag et Te dans les différentes régions de la couche.

3. Résultats expérimentaux. — L'étude du développement des dendrites (photo 1) montre que, pour des structures $\text{M-Ag}_2\text{Te-P}$, elles prennent naissance exclusivement autour de la pointe prise comme cathode. Sous cette polarité elles progressent vers l'électrode métallique pour chaque augmentation de la tension maximale. Dans ce cas l'état ON est mémorisé, la photo 2 montre le profil de concentration en argent suivant la ligne AB dans une région contenant des dendrites, au voisinage de la cathode. Il en ressort clairement qu'il y a une migration qui se caractérise par un *pompage* d'argent dans la zone proche des

Photo 1. — Dendrites dans une couche mince de Ag_2Te ($e = 500\text{ \AA}$).

[Dendrites in Ag_2Te thin film ($e = 500\text{ \AA}$).]

Photo 2. — Profil de concentration en argent le long de la ligne AB dans les dendrites formées à partir de la pointe prise comme cathode.

[Profil of silver concentration along AB in the dendrites formed from the needle under negative bias.]

dendrites au profit des dendrites elles-mêmes. Ces mouvements d'argent sont corroborés par le profil de concentration de Tellure mesuré sur la même ligne.

Dans le cas où l'état OFF est mémorisé le profil de concentration (photos 3) montre un dépeuplement massif en Argent (photo 3a) autour de la pointe prise comme anode, la concentration en tellure restant pratiquement constante (photo 3b).

Cette étude étant faite sur des couches minces de l'ordre de $1\,000\text{ \AA}$ d'épaisseur, les interprétations quantitatives ne peuvent être que très approximatives, le support ayant dans ce cas une contribution non négligeable. On peut toutefois estimer que l'excès de concentration en pourcentage, en ions Ag dans les dendrites est de l'ordre de $1/3$ par rapport au niveau stœchiométrique tandis que dans le cas de la zone dépeuplée qui correspond à l'état OFF, la concentration en ions Ag restants est égale au tiers de celle du niveau stœchiométrique.

4. Discussion. — Ces résultats confirment de façon directe que la commutation à l'état ON (Fig. 2a) est liée à la formation de canaux riches en Argent issus

a)

b)

Photo 3. — (a) Profil de concentration en argent, suivant la ligne CD, autour d'une pointe prise comme anode.

[(a) Profil of silver concentration along CD around the needle under positive bias.]

(b) Profil de concentration en tellure, suivant la ligne CD, autour d'une pointe prise comme anode.

[(b) Profil of tellurium concentration along CD around the needle under positive bias.]

de la pointe prise comme cathode. Ces canaux diminuent d'autant la distance interélectrode réelle qui se limite à la zone dépeuplée en Ag sous l'effet du champ au contact M- Ag_2Te et par suite la tension de seuil V_s est peu sensible à la distance interélectrode apparente [7]. Contrairement au cas décrit par Kane et Wood, qui eux utilisent deux pointes, il faut noter qu'ici la formation de canaux riches en Ag à partir de la pointe prise comme cathode, et l'augmentation du courant l'emportent sur la formation de la zone dépeuplée près de l'électrode métallique évaporée prise comme anode, ceci du fait de la dissymétrie des électrodes. Le champ est beaucoup plus intense au contact P/ Ag_2Te qu'à l'interface $\text{Ag}_2\text{Te}/\text{M}$. Au contraire en polarité inverse la géométrie des électrodes entraîne un dépeuplement sensible en Argent autour de la pointe alors que la faiblesse du champ au contact M/ Ag_2Te ne permet pas l'apparition de dendrites : on a alors l'état OFF.

5. Conclusion. — La visualisation des dendrites et l'étude des concentrations en argent autour des pointes pour différentes polarités nous permettent de conforter l'hypothèse de migration d'ions introduite précédemment. Certains processus de formation ainsi que diverses anomalies et surtout certaines assymétries signalées pour des verres semi-conducteurs amorphes sont très vraisemblablement liés à la migration d'ions métalliques dans un composé formé à l'interface métal semiconducteur.

Remerciements. — Nous tenons à remercier Monsieur Boulet du C.N.E.T. à Lannion d'avoir bien voulu mettre à notre disposition son installation de microscope électronique et son expérience à l'application de ce procédé à l'étude des couches minces.

Bibliographie

- [1] OVSHINSKY, S. R., *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1450.
- [2] HORNG-YHI WEY, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 3495.
- [3] TERAQ, N., BERGHEZAN, A., GHEORGHITO-OANCEA, C., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B* 280 (1975) 45.
- TERAQ, N., BERGHEZAN, A., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B* 281 (1975) 357.
- TERAQ, N., BERGHEZAN, A., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B* 282 (1976) 495.
- [4] NIELSEN, P., RISTKO, J., *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 632.
- [5] BERNÈDE, J. C., TRÉGOUËT, Y., GOUREAUX, G., *Thin Solid Films* 46 (1977) 193.
- [6] TRÉGOUËT, Y., BERNÈDE, J. C., NACIRI, M., GOUREAUX, G., *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. et 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces* (Vienna 1977) 1987.
- DOBROZEMSKY, R., RİDENAUER, F., VLEHBÄCK, F. P., Breth. A. editors.
- [7] TRÉGOUËT, Y., BERNÈDE, J. C., *4th Intern. Thin Films Congr.* (London 1978) (R. M. Hill editor) à paraître.
- [8] KANE, N. M., WOOD, C., *J. Electrochemical Soc.* (1961) 101.