



HAL
open science

Couches minces de V₂O₃:Cr et réalisation de mémoires résistives de Mott

Madec Querré

► **To cite this version:**

Madec Querré. Couches minces de V₂O₃:Cr et réalisation de mémoires résistives de Mott. Matière Condensée [cond-mat]. Université Bretagne Loire, 2016. Français. NNT : . tel-02150601

HAL Id: tel-02150601

<https://hal.science/tel-02150601>

Submitted on 7 Jun 2019

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.

Thèse de Doctorat

Madec QUERRÉ

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : 3MPL (500); Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire

Discipline : Sciences des Matériaux

Spécialité : Plasma et Couches Minces

Unités de recherche :

Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR CNRS 6502, Université de Nantes,
2 rue de la Houssinière BP 32229, 44322 Nantes (FRANCE)

Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), UMR CNRS 6226, Université de Rennes 1,
Campus de Beaulieu 263 Av. du Général Leclerc CS 74205, 35042 Rennes (FRANCE)

Soutenue le 11 Mars 2016

Thèse N° :

Couches minces de $V_2O_3:Cr$ et réalisation de mémoires résistives de Mott

JURY

Rapporteurs :	Christophe VALLÉE , Professeur des Universités, LTM, Université Grenoble Alpes Wilfrid PRELLIER , Directeur de Recherche CNRS, CRISMAT, ENSICAEN
Examineurs :	Agnès GRANIER , Directeur de Recherche CNRS, IMN, Université de Nantes Valérie BOUQUET , Maître de Conférences, ISCR, Université de Rennes 1 Dirk WOUTERS , Docteur Ingénieur, IWE2, Université d'Aachen
Directeur de Thèse :	Marie-Paule BESLAND , Directeur de Recherche CNRS, IMN, Université de Nantes
Co-directeur de Thèse :	Maryline GUILLOUX-VIRY , Professeur des Universités, ISCR, Université de Rennes 1
Co-encadrant de Thèse :	Etienne JANOD , Chargé de Recherche CNRS, IMN, Université de Nantes

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés, d'une part, à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) de Nantes et, d'autre part, à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) dans le cadre d'une thèse BDI CNRS-Région Pays de la Loire bénéficiant d'un renfort de l'axe Rennes-Nantes. Le projet a été mené en étroite collaboration entre les équipes Plasma et Couches Minces (PCM) et Physique des Matériaux et Nanostructures (PMN) à l'IMN, ainsi qu'avec l'équipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) à l'ISCR.

En premier lieu, je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Christophe Vallée, Professeur au LTM (Grenoble) et Monsieur Wilfrid Prellier, Directeur de Recherche au CRISMAT (Caen), de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Madame Agnès Granier, Directeur de Recherche à l'IMN, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Enfin, je tiens à remercier chaleureusement, Madame Valérie Bouquet, Maître de Conférences à l'ISCR; ainsi que Monsieur Dirk Wouters, Directeur de Recherche à l'IWE II (Aachen), pour leur participation à mon jury de thèse.

Je remercie également Madame Catherine Dubourdieu, Directeur de Recherche à l'INL (Lyon) et Monsieur Pascal Turban, Maître de Conférences à l'IPR (Rennes), d'avoir suivi l'évolution de mon travail de thèse pendant ces trois années, en acceptant de faire partie de mon comité de suivi de thèse.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mes deux directrices de thèse, Maryline Guilloux-Viry, Professeur à l'ISCR, et Marie-Paule Besland, Directeur de Recherche à l'IMN, pour avoir cru en moi en me proposant ce sujet de thèse, ainsi que pour leur confiance et leur bienveillance tout au long de ces trois années. Ce fut un réel plaisir de travailler avec vous.

Qui dit thèse en co-direction, dit grand nombre d'encadrants ! Pour ma part, ce fut un réel atout, bien plus qu'une contrainte. Durant cette thèse, j'ai en effet eu la chance d'être encadré par des personnes aux compétences très diverses, allant de la chimie du solide, en passant par la physique du solide, jusqu'à l'ingénierie des couches minces, mais extrêmement complémentaires, me permettant de prendre pleinement conscience, après ces trois années, des différents aspects et enjeux de la science des matériaux. Je tiens donc à remercier, pour la partie Nantaise, Etienne Janod, Laurent Cario et Benoit Corraze, pour leur aide très précieuse tout au long de ma thèse. Je vous remercie tous les trois pour m'avoir, chacun à votre manière, transmis une partie de votre savoir et de votre curiosité scientifique, que ce soit à travers, les nombreux conseils, les manips que nous avons fait ensemble, et pour lesquelles vous avez pris sur votre temps (précieux je le sais), mais aussi à travers nos nombreuses discussions dans les bureaux, les salles de manips, mais aussi dans les couloirs de l'IMN, ou encore à la cafétéria !

Pour la partie Rennaise, je tiens à remercier Valérie Bouquet, Stéphanie Deputier et Stéphane Cordier pour leur disponibilité à chacun de mes passages à Rennes, et pour les échanges fructueux que nous avons pu avoir au cours de la thèse et même avant. Je souhaite associer à ces remerciements, Michel Potel, parti en retraite au début de ma thèse, qui faisait initialement parti du projet.

Au-delà de l'aspect scientifique, j'ai éprouvé un réel plaisir à travailler avec vous tous au quotidien, du fait de votre dynamisme, de votre gentillesse, de votre enthousiasme, de votre ouverture d'esprit et aussi grâce à la confiance et la liberté que vous m'avez accordé durant ces trois ans de recherche, donc merci à vous tous.

J'associe aussi à ces remerciements, Julien Tranchant, Pascale Diener et Pablo Stoliar avec qui j'ai eu l'occasion de travailler à l'IMN sur la thématique des isolants de Mott pour des applications ReRAM. Votre aide et vos conseils m'ont été très précieux. Merci beaucoup à vous trois, et plus particulièrement à Julien qui a été un véritable soutien tout au long de la thèse.

Je tiens aussi à remercier les différents collaborateurs extérieurs avec qui j'ai eu l'occasion de travailler au cours de ces trois années, et qui ont participé de près ou de loin à cette thèse. Tout d'abord, je tiens à saluer chaleureusement, le Pr. Rainer Waser, le Dr. Dirk Wouters, ainsi que Jonathan Rupp, avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer régulièrement. Je les remercie également pour m'avoir invité et accueilli au sein des laboratoires IWE II à Aachen et PGI-7 à Jülich, ainsi que pour leur très aimable invitation au Workshop Electronic Transport in ReRAM Systems à Sestri Levante. Jonathan, I wish you all the best in the continuation of your thesis. I am sure that your perseverance will pay! I was very happy to know you and to share my experience with you on our common topic of vanadium oxide ReRAM memories during this three years; either in Aachen, Nantes, by email, video conferencing and so on... ;-) I wish you also a great success in your extra science projects!

En tant que collaborateurs extérieurs, je remercie également Claude Estournès et Geoffroy Chevallier (CIRIMAT et PNF2, Toulouse), pour la fabrication de cibles PLD de forte compacité par procédé SPS; ainsi que David Troadec (IEMN, Lille) pour la préparation d'échantillons TEM par procédé FIB.

Je tiens également à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées, et celles avec qui j'ai eu l'occasion de travailler durant cette thèse, que ce soit à l'IMN ou à l'ISCR. Pour la partie Nantaise, je remercie, tout d'abord, Pierre-Yves Jouan et Axel Ferrec pour leur collaboration concernant les dépôts de TiN. Je remercie aussi tout le personnel technique, qui nous permet de travailler dans de bonnes conditions, notamment : Franck Petitgas pour la partie bâtis de dépôt de pulvérisation cathodique ; Nicole Langlois pour le profilomètre ; Nicolas Stephant pour le MEB ; Nicolas Gautier et Eric Gautron au CMC pour le TEM ; Alain Bleteau pour les fours sous flux ; Pierre Emmanuel Petit pour la diffraction. Je remercie également tout le personnel administratif, qui permet aussi de faire tourner le laboratoire. Merci notamment à Catherine Rochas, Isabelle Berthaud, Françoise Vigouroux, Mauricette Chabot, Richard Baschera et Guylaine Nicolas. Je remercie également l'ensemble des membres de l'équipe PCM et de l'équipe PMN que j'ai côtoyé durant ces trois ans. Merci à vous tous pour votre accueil chaleureux.

Pour la partie Rennaise, je remercie : Sophie Ollivier, Valérie Le Cam et Didier Balcon pour l'aide technique pour la partie PLD et Pechini ; Joseph Le Lannic, Francis Gouttefangeas Isabelle Peron et Loic Joanny du CMEBA pour le MEB ; Nathalie Troalic pour la partie administrative ; ainsi que l'ensemble des membres de l'équipe CSM que j'ai eu l'occasion de côtoyer pendant ma thèse.

Un grand merci bien entendu à l'ensemble de mes collègues doctorants et maintenant amis. Si ces trois années ont été aussi agréables, que ce soit à l'IMN ou en dehors, c'est en grande partie grâce à vous. Je ne vous remercierai jamais assez. Pour commencer, je pense forcément à mon binôme de bureau, Romain Meunier, ou ma « deuxième femme » comme diraient certains! Ce fut réellement un plaisir de partager mon bureau avec toi durant ces trois ans, Romain merci pour tout. Merci aussi aux anciens membres BD3A : Julien Keraudy, Angelina d'Orlando et Pascaline Patureau et aux nouveaux : Solène Bechu, Sabine Fabert et Laeticia Donero. Un grand merci aussi aux « grand frères » de l'équipe PCM : Julien Camus, Nicolas Bouts, Antoine Quenardel et Axel Ferrec. Merci aussi à Salma Bensalem et Sylvain Sim, les anciens PCM. Merci aussi aux autres doctorants et post-doctorants de l'équipe : Arnaud Pageau, Adrien Chauvin, Damien Thirry, Javier Garcia Molleja, Wilfried Faider, Stéphane Elisabeth et Guillaume Le Dain. Pour finir, un SPECIAL merci à Angie pour son aide sur COMSOL un soir de thèse difficile (je te l'avais promis) !!

Merci aussi à tous les autres thésards, postdoc et autres, rencontrés en cours de route, qui ont participé à la bonne ambiance au labo et que j'ai eu le plaisir de côtoyer au laboratoire et/ou pendant nos nombreuses soirées, je pense notamment à Congcong Shang, Nicolas Besnard, Djamel Aidoud, Alexandre Pradon, Gildas Guignard, Jeremy Rio, Pierre Bais, Dalel Driss,... ainsi que les éternels oubliés, vraiment désolé!

Je remercie bien entendu mes amis qui ont suivi ma thèse d'un peu plus loin, mais qui ont toujours été là pour me changer les idées, pour me motiver, pour parler d'autres choses que de sciences, et avec qui j'ai passé de bons moments de ma vie pendant ces trois ans, mais aussi avant et j'espère encore pendant longtemps ! Merci donc à Amélie, Matthieu, Sandrine, Ludo, Maëlle, Anto, Justine, Rémy, Jérémy, Thomas, Perrine, Vincent, Audren, Ben et les autres... Merci à eux car même s'ils ont du mal à comprendre en quoi consiste exactement mon travail (NON mon travail ne consiste pas, uniquement, à faire joujou avec des mini-trains qui lévitent !), ils se sont toujours intéressés à ce que je faisais et m'ont toujours supporté (dans tous les sens du terme). Merci à vous tous.

Je remercie Chantal et Baptiste, dont la thèse a aussi été la meilleure amie pendant trois ans et avec qui j'ai passé de bons moments pendant la thèse mais aussi pendant nos années d'études communes, donc merci à vous deux.

Merci aussi à tous ceux qui ont réussi à se libérer pour venir à la soutenance, j'étais content de vous avoir avec moi pour ce jour particulier!

Pour finir, je tiens à remercier les personnes qui comptent le plus pour moi, ma famille. Je tiens à remercier plus particulièrement mes parents, mes sœurs, mes beaux-frères, mes beaux parents et mes neveux. Merci à vous tous de m'avoir soutenu et encouragé pendant ces trois années, et au-delà de cela, merci à vous tous qui chaque jour contribuez à faire de moi la personne que je suis aujourd'hui. Merci aussi à tout le reste de la famille, que ce soit, ma grand-mère, mes oncles et tantes, mes cousins, cousines et plus encore... qui ont suivi de loin ma thèse et ont eu une pensée pour moi le jour J.

Enfin le plus important, je terminerai en dédiant ces travaux à la femme de ma vie, Alexia. Merci ma chérie pour ton amour, ton inconditionnel soutien et tout ce que tu m'apportes chaque jour.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
Contexte : Les mémoires émergentes	2
Les mémoires résistives de Mott	3
Objectif de la thèse	4
CHAPITRE 1 MATERIAUX A FORTES CORRELATIONS ELECTRONIQUES, ISOLANTS DE MOTT ET MEMOIRES DE MOTT	7
I.1 Matériaux à fortes corrélations électroniques	9
I.1.1 <i>Isolants de Mott</i>	9
I.1.1.1 Isolants de Mott : les concepts de base	9
I.1.1.2 Modèle de Hubbard et DMFT.....	12
I.1.2 <i>Diagramme de phase universel et transitions isolant-métal</i>	14
I.1.2.1 Diagramme de phase universel des systèmes corrélés	14
I.1.2.2 Différents types de transitions isolant-métal à travers le diagramme de phase	16
I.1.3 <i>Exemples d'isolants de Mott canoniques</i>	20
I.1.3.1 Les conducteurs organiques de la famille des K-(BEDT-TTF) ₂ X.....	20
I.1.3.2 NiS _{2-x} Se _x	21
I.1.3.3 La famille des chalcogénures AM ₄ Q ₈	23
I.1.3.4 L'oxyde de Vanadium (V _{1-x} Cr _x) ₂ O ₃	25
I.1.4 <i>Transition isolant-métal dans d'autres systèmes fortement corrélés</i>	26
I.2 Transition résistive induite par impulsions électriques dans les systèmes corrélés	28
I.2.1 <i>Principaux mécanismes de transition résistive induits par l'application d'impulsions électriques dans les systèmes corrélés</i>	28
I.2.1.2 Transition résistive liée à une TMI en température induite par impulsion électrique avec effet Joule.....	29
I.2.1.3 Isolants de Mott et mémoires de type RedOx	30
I.2.1.4 Transitions résistives induites par claquage diélectrique	33
I.2.2 <i>Claquage diélectrique lié à un phénomène d'avalanche électronique induit par champ électrique dans les isolants de Mott</i>	34
I.2.2.1 Mécanisme d'Avalanche électronique dans les AM ₄ Q ₈	34
I.2.2.2 Avalanche électronique : le modèle de Fröhlich.....	37
I.2.2.3 Modélisation du mécanisme d'avalanche électronique dans les isolants de Mott.....	41
I.2.3 <i>Transition résistive non volatile dans les isolants de Mott</i>	47
I.2.3.1 Mise en évidence d'une TMI non volatile induite par un champ électrique dans les isolants de Mott	47
I.2.3.2 De la transition volatile vers une transition non volatile : contrôle du SET et du RESET	48
I.2.3.3 Séparation de phase électronique et transition résistive sous champ électrique	52
I.2.3.4 Au-delà de la vision microscopique du phénomène de transition résistive dans les isolants de Mott.....	55
I.3 Premier dispositif mémoire ReRAM basé sur le phénomène d'avalanche électronique dans les AM ₄ Q ₈ ..	57
I.3.1 <i>Synthèse de couches minces de GaV₄S₈ et mise en forme en structure MIM</i>	58
I.3.2 <i>Transition résistive non volatile dans des structures MIM à base de GaV₄S₈</i>	60
I.3.3 <i>Performances mémoires de démonstrateurs ReRAM à base d'isolants de Mott GaV₄S₈</i>	62
I.4 Conclusion	65

CHAPITRE 2	ETAT DE L'ART SUR LES COMPOSES V_2O_3 ET $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	71
II.1	Généralités sur le système vanadium - oxygène	73
II.2	Description du composé V_2O_3	75
II.2.1	Structure cristallographique de V_2O_3	75
II.2.2	Structure électronique	76
II.2.3	Propriétés électriques et magnétiques de V_2O_3	77
II.3	Diagramme de phase (P-T) et transitions isolant métal dans V_2O_3 et $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ (M=Cr, Ti)	79
II.3.1	Diagramme de phase de V_2O_3 et $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ (M=Cr, Ti)	79
II.3.2	Transitions isolant-métal pilotées par la température	81
II.3.2.1	Transitions en température dans V_2O_3 – transition PM-AFI	81
II.3.2.2	Transitions en température dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$: transitions PM-AFI, PI-PM-AFI et PI-AFI	83
II.3.2.3	Evolution des paramètres de maille avec la température	84
II.3.3	Transition de Mott pilotée par la largeur de bande dans le système $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$: transition PM-PI	85
II.3.3.1	Effet de la pression chimique : substitution du vanadium par Cr ou Ti	85
II.3.3.2	Effets de la pression physique	87
II.4	Effets de la non stœchiométrie en oxygène sur les propriétés de V_2O_3	88
II.5	Couches minces de V_2O_3 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	92
II.5.1	Influence des contraintes sur la transition PM-AFI dans les couches minces de V_2O_3	93
II.5.2	Influence de la non-stœchiométrie sur la transition PM-AFI dans les couches minces de V_2O_3 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	97
II.5.3	Synthèse de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et $V_{2-y}O_3$ par méthode sol-gel	99
II.6	Conclusion	101
CHAPITRE 3	SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE V_2O_3 ET DE $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	103
III.1	Synthèse et caractérisations de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par ablation laser pulsé (PLD)	106
III.1.1	Stratégie de synthèse	106
III.1.2	Dépôts préliminaires de couches minces de V_2O_3 par ablation laser pulsé (PLD)	107
III.1.2.1	Conditions de dépôt	107
III.1.2.2	Résultats et discussion	108
III.1.3	Dépôt de couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par ablation laser pulsé (PLD)	110
III.1.3.1	Effet de l'insertion du chrome - Comparaison des dépôts entre cible V_2O_5 et cible composite V_2O_5/Cr_2O_3	110
III.1.3.2	Effet du temps de dépôt	113
III.1.3.3	Effet de la fréquence d'impulsion laser	115
III.1.3.4	Effets combinés du temps de dépôt et de la fréquence d'impulsion laser	118
III.1.3.5	Effet du substrat sur la morphologie des couches	122
III.1.3.6	Dépôt in situ de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ à l'aide de deux cibles composites V_2O_5/Cr_2O_3	125
III.1.3.7	Couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues après recuit ex situ	127
III.1.4	Conclusion sur les dépôts de couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par ablation laser pulsé	130
III.2	Synthèse et caractérisations de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par pulvérisation cathodique magnétron	132
III.2.1	Stratégie de synthèse	132
III.2.2	Etude des conditions de dépôt	134
III.2.2.1	Etude des tensions de cible	134

III.2.2.2	Etude des vitesses de dépôt : pulvérisation non réactive/réactive.....	136
III.2.2.3	Co-pulvérisation réactive avec cibles de vanadium et de chrome.....	137
III.2.3	<i>Dépôt et caractérisation de couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.....</i>	<i>140</i>
III.2.3.1	Recuit en four sous flux réducteur d'Ar/H ₂ (5%)	140
III.2.3.2	Recuit ex situ en tube scellé avec contrôle précis de la pression partielle d'oxygène.....	144
III.2.3.3	Couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	151
III.2.3.4	Influence de la non stœchiométrie et des contraintes sur les transitions isolant-métal dans les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	154
III.2.4	<i>Conclusion sur les dépôts de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par co-pulvérisation cathodique magnétron réactive sous Ar/O₂.....</i>	<i>161</i>
III.3	Synthèse de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par voie chimique en solution par la méthode Pechini	163
III.3.1	<i>Stratégie de synthèse</i>	<i>163</i>
III.3.2	<i>Synthèse de poudres de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.....</i>	<i>164</i>
III.3.2.1	Pré-traitement : Pyrolyse	164
III.3.2.2	Réduction en four sous flux de dihydrogène gazeux	166
III.3.2.3	Mesure du taux de chrome pour $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	169
III.3.3	<i>Mise en forme en couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par spin-coating.....</i>	<i>172</i>
III.4	Conclusion sur le dépôt de couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	175

CHAPITRE 4 DISPOSITIFS DE MEMOIRES RESISTIVES DE MOTT – ETUDE DES PERFORMANCES MEMOIRES 177

IV.1	Réalisation et description des micro-dispositifs mémoires	179
IV.1.1	<i>Choix du matériau d'électrode.....</i>	<i>179</i>
IV.1.2	<i>Description des substrats patternés</i>	<i>180</i>
IV.1.3	<i>Réalisation et caractérisation des dispositifs MIM TiN/$(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$/TiN.....</i>	<i>181</i>
IV.1.4	<i>Circuit de mesure des dispositifs MIM TiN/$(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$/TiN.....</i>	<i>185</i>
IV.2	Transitions résistives non-volatiles dans les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ synthétisées par pulvérisation magnétron	185
IV.2.1	<i>Transitions non-volatiles et cyclage.....</i>	<i>185</i>
IV.2.2	<i>Endurance en cyclage</i>	<i>186</i>
IV.2.3	<i>Evolution du rapport R_{OFF}/R_{ON} en fonction de la taille de cellule.....</i>	<i>188</i>
IV.2.4	<i>Rétention</i>	<i>189</i>
IV.2.5	<i>Conclusion sur les performances mémoires des dispositifs obtenus à partir de couches magnétron</i>	<i>190</i>
IV.3	Transitions résistives non-volatiles dans les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ synthétisées par ablation laser pulsé	191
IV.3.1	<i>Rappels théoriques sur le contrôle du SET et RESET.....</i>	<i>191</i>
IV.3.2	<i>Optimisation expérimentale du protocole de pulses.....</i>	<i>192</i>
IV.3.2.1	Création du filament : optimisation du 1 ^{er} SET	192
IV.3.2.1.A	<i>Modélisation thermique du 1^{er} SET : Etat natif (64kΩ) \rightarrow Etat bas (6kΩ).....</i>	<i>193</i>
IV.3.2.1.B	<i>Optimisation expérimentale du 1^{er} SET : Multi-pulse \rightarrow Mono-pulse.....</i>	<i>195</i>
IV.3.2.2	1 ^{er} RESET : Coupure partielle du filament.....	196
IV.3.2.3	Optimisation du 2 ^{ème} SET – Reformation du filament.....	196
IV.3.2.3.A	<i>Optimisation de la tension de 2^{ème} SET.....</i>	<i>196</i>
IV.3.2.3.B	<i>Optimisation de la durée de 2^{ème} SET.....</i>	<i>197</i>
IV.3.2.4	Optimisation du RESET	198
IV.3.2.4.A	<i>Modélisation thermique du RESET.....</i>	<i>198</i>
IV.3.2.4.B	<i>Optimisation expérimentale du RESET.....</i>	<i>200</i>
IV.3.3	<i>Cyclages</i>	<i>200</i>
IV.4	Résumé des performances mémoires	201

IV.5	Améliorations récentes et perspectives	203
CONCLUSION GENERALE		207
PRODUCTION SCIENTIFIQUE		213
I.1	Articles dans des revues disposant d'un comité de lecture	213
I.2	Communications dans des congrès	214
	Autres	217
ANNEXE A TECHNIQUES DE DEPOT		219
A.1	Avantages et inconvénients des différentes techniques de dépôt.....	220
A.2	Dépôt par ablation laser pulsé (PLD)	224
A.3	Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron	231
A.4	Synthèse par voie chimique en solution par la méthode Pechini	237
ANNEXE B PROBLEMATIQUE DE LA MESURE PRECISE DU TAUX DE CHROME DANS LES COUCHES MINCES DE $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.....		241
B.1	Mesure indirecte par diffraction des rayons X.....	242
B.2	Mesure directe par spectroscopie des rayons X dispersive en énergie (EDXS)	242
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'INTRODUCTION GENERALE		247
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 1		248
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 2		256
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 3		261
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE 4		263
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DES ANNEXES		264

Introduction Générale

Contexte : Les mémoires émergentes

Depuis la réalisation du premier circuit intégré en 1958, le développement de l'industrie microélectronique a été considérable, en particulier grâce à la miniaturisation et aux avancées en intégration (augmentation de la quantité d'information stockée par unité de volume) des dispositifs électroniques. Les mémoires non-volatiles constituent actuellement des composants majeurs de la microélectronique, car présentes dans la plupart des systèmes de traitement et de stockage de l'information. Plus particulièrement, le marché des mémoires non-volatiles est essentiellement lié à celui de l'électronique dite « nomade » qui connaît, depuis quelques années, un essor considérable dans les applications grand public telles que les cartes SD, les disques SSD, la téléphonie mobile, les ordinateurs portables ou encore les tablettes. Afin de répondre aux besoins toujours croissants de l'industrie de l'électronique nomade en termes de capacité de stockage et de miniaturisation, le développement des dispositifs mémoires est en grande partie associé à la réduction des dimensions de ces dispositifs et à leur intégration.

De nos jours, le marché des mémoires non-volatiles, outre les disques durs, concerne essentiellement les mémoires de type "Flash" dont le composant de base est issu de la technologie silicium et d'une configuration transistor CMOS. Les mémoires Flash représentent la quasi-totalité de la production actuelle. La demande est en constante progression et le marché des mémoires non-volatiles va encore continuer à se développer au cours des prochaines années. En 2012, on comptait un peu moins de 40 milliards de Gigabits produits. Cette production a été estimée à 120 milliards en 2015 et à plus de 160 milliards pour 2016. Or le développement de ces mémoires Flash fait face à deux défis majeurs : un défi technique d'une part et un défi énergétique d'autre part.

Au niveau technique, la miniaturisation de ces dispositifs est sur le point d'atteindre ses limites. En effet, la réduction des dimensions des dispositifs est liée à l'évolution des technologies de dépôt, de lithographie et de gravure. Ces techniques sont actuellement proches de leurs limites de résolution avec des gravures ultimes proches de 16 nm et une taille de nœud technologique proche de 10 nm. De plus, la fiabilité de la technologie Flash, en particulier le temps de rétention de l'information, devient moins fiable pour ces tailles ultimes en géométrie habituelle, *i.e.* essentiellement planaire à deux dimensions. Pour pallier cette difficulté, la technologie Flash 3D a été développée. Elle consiste en un empilement des cellules en 3 dimensions, permettant un gain de place et une intégration encore plus poussée. Cependant, ces dernières avancées sont extrêmement coûteuses et l'approche dite « More Moore », qui vise à augmenter la densité de composants via la miniaturisation des dispositifs, s'essouffle pour la technologie Flash.

Malgré l'ingéniosité des développements dans l'industrie des mémoires Flash, une autre limitation importante concerne leur consommation en énergie. En effet, les mémoires Flash nécessitent des temps d'écriture ($> 10\mu\text{s}$) et surtout d'effacement ($> 1\text{ ms}$) élevés, associés à des fortes tensions ($> 10\text{ V}$) très coûteuses en énergie. Pour contourner ces limitations,

L'industrie de la microélectronique se tourne depuis une quinzaine d'années vers de nouvelles technologies de rupture, liées à l'utilisation de matériaux fonctionnels (approche «More than Moore») afin de développer des dispositifs mémoires innovants.

Ainsi, la recherche académique et industrielle s'intéresse depuis quelques années à la conception d'une mémoire dite « universelle » qui combinerait l'ensemble des meilleures caractéristiques des différents types de mémoires déjà existants. Cette mémoire « universelle » associerait une faible consommation en énergie, de faibles temps d'accès en écriture/lecture, une non volatilité de l'information stockée, une très grande tenue en cyclage et nécessairement un faible coût de production. Dans le cadre de ces recherches, différentes alternatives RAM (Random Access Memory) aux mémoires Flash ont vu le jour: les FeRAM (RAM Ferroélectrique), les MRAM (RAM Magnétiques), les PCRAM (RAM à Changement de Phase) et les ReRAMs (RAM Résistives).

La découverte de matériaux présentant deux (ou plusieurs) états de résistance associés à un phénomène de transition induite par pulse électrique représente une alternative très prometteuse aux mémoires Flash. En effet, les deux états de résistance R_{haut} et R_{bas} peuvent constituer les 0 et 1 logiques, utilisables dans les ReRAM (pour Resistive Random Access Memory). La recherche dans le domaine des ReRAMs constitue un domaine émergent particulièrement actif à l'échelle mondiale. Parmi toutes les mémoires RAM émergentes à l'étude, les ReRAMs sont certainement les moins avancées technologiquement et aussi celles pour lesquelles les mécanismes de commutation du matériau actif de son état isolant à un état conducteur (ou inversement) sont encore mal compris. Néanmoins, ces mémoires sont, avec les mémoires STT-MRAM, les alternatives les plus prometteuses pour remplacer à terme les mémoires Flash.[1]

Les mémoires résistives de Mott

Au cours de la dernière décennie, les chercheurs de l'IMN ont découvert l'existence d'une transition résistive et non-volatile dans des monocristaux de la famille AM_4Q_8 ($A = Ga, Ge$; $M = V, Nb, Ta$; $Q = S, Se$) [2–4]. Le mécanisme à l'origine de la transition résistive est tout à fait original et permet d'envisager le développement d'une nouvelle classe de mémoires ReRAM à partir des composés AM_4Q_8 (Brevet CNRS-Univ. Nantes 2007) [5]. Dans un premier temps, l'intérêt applicatif a été validé grâce au dépôt en couches minces par pulvérisation magnétron du composé GaV_4S_8 . Le phénomène de transition résistive non-volatile et réversible induit par pulse électrique a été validé sur ces couches minces [6]. Ces matériaux sont maintenant considérés dans la feuille de route internationale des semi-conducteurs (ITRS 2011) [7] comme des candidats très prometteurs pour remplacer les mémoires Flash.

Les travaux déjà réalisés montrent que les transitions résistives dans ces composés résultent d'un effet d'avalanche électronique et à la création de filaments percolants conducteurs. Des avancées très significatives sur la compréhension du mécanisme à l'origine de la transition

résistive ont permis de retrouver cette fonctionnalité dans une classe entière de matériaux, les isolants de Mott [8] (Brevet CNRS-Université de Nantes 2012) [9]. Au démarrage de ce travail de thèse, des matériaux de formulation simple (oxydes ou sulfures binaires) présentaient déjà sur monocristaux des performances mémoires supérieures à celles de GaV_4S_8 . La mise en couches minces de tels matériaux ouvre donc des perspectives d'applications considérables.

Objectif de la thèse

L'objectif de cette thèse est donc i) élargir l'étude sur couches minces à l'oxyde isolant de Mott $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$, dont les potentialités mémoires ont été récemment mises en évidence (Brevet IMN 2012) [9] et ii) évaluer les performances des couches minces réalisées pour de futurs dispositifs ReRAM.

La thèse a été réalisée à l'Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN) dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe PCM (Plasma et Couches Minces) et l'équipe PMN (Physique des Matériaux et Nanostructures), en étroite collaboration avec l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) et notamment l'équipe CSM (Chimie du Solide et Matériaux). Le projet s'appuie sur l'association des savoir-faire des trois équipes en termes de techniques de mise en forme couches minces (pulvérisation magnétron à l'IMN, ablation laser et dépôt chimique en solution à l'ISCR), de caractérisations physico-chimiques et d'étude des propriétés électriques des couches minces et de leur aptitude à présenter une transition résistive non-volatile et réversible.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres consacrés aux différentes étapes du travail réalisé.

Le 1^{er} chapitre présente un « état de l'art » des différents travaux sur les isolants de Mott. Le but de ce chapitre est de présenter le contexte dans lequel ces travaux de thèse ont été réalisés. Dans un premier temps nous décrivons les concepts fondamentaux associés aux matériaux à forte corrélation électronique, ainsi que les travaux sur les isolants de Mott AM_4Q_8 . Notamment, nous décrivons les transitions résistives induites sous impulsion électrique dans ces matériaux, ainsi que la modélisation du phénomène d'avalanche électronique associé à ces transitions. Au-delà de l'aspect « état de l'art » ce chapitre présente aussi les dernières avancées concernant la compréhension du mécanisme, basées entre autre sur des mesures électriques sur des monocristaux de GaMo_4S_8 que j'ai réalisées au début de ma thèse.

Enfin, ce chapitre donne un exemple de mise en forme en couches minces du matériau GaV_4S_8 dans lequel on retrouve ces propriétés de transitions résistives et qui montre l'intérêt des composés AM_4Q_8 pour des applications ReRAM (Resistive Random Access Memory).

Le chapitre 2 présente un « état de l'art » sur les composés V_2O_3 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ qui sont étudiés dans cette thèse. Ce chapitre est constitué d'une description générale du matériau (structure cristallographique, électronique, diagramme de phase, ...), d'une partie dédiée aux études réalisées sur monocristaux et notamment les transitions isolant-métal. Finalement, la dernière partie constitue une revue des travaux de mise en forme en couches minces de ces matériaux et l'étude des transitions isolant-métal.

Les chapitres 3 et 4 constituent la partie expérimentale de notre étude. Le 3^{ème} chapitre est dédié à la mise en forme en couches minces de l'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par différentes techniques de dépôt. La première partie est consacrée au dépôt par co-pulvérisation réactive magnétron de deux cibles métalliques vanadium et chrome, la seconde au dépôt par ablation laser pulsé d'une cible céramique composite et la dernière partie, plus prospective, au dépôt par voie chimique en solution par le procédé Pechini. Chaque partie présente une étude structurale, morphologique, chimique et les propriétés électriques des couches minces synthétisées. L'objectif de cette partie de l'étude est la synthèse contrôlée de couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en termes de pureté, de qualité cristalline, de taux de chrome et de stœchiométrie, afin de réaliser des micro-dispositifs mémoires de Mott à base du matériau $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Le chapitre 4 est dédié à la réalisation de dispositifs mémoires résistives de Mott et à l'étude de leurs performances mémoires. Dans un premier temps, nous décrivons les dispositifs développés au cours de cette étude. Ensuite, nous présentons les performances mémoires obtenues sur les dispositifs à base de couches minces obtenues par pulvérisation magnétron en utilisant les protocoles de pulses développés pour les mémoires de Mott à base de GaV_4S_8 . Dans un second temps, nous présentons une étude spécifique d'optimisation des protocoles de pulses, réalisée notamment à l'aide de modélisation numérique, sur les dispositifs à base de couches minces obtenues par ablation laser pulsé. Les performances mémoires des dispositifs réalisés seront comparées à celles des mémoires Flashs et évaluées au regard des objectifs ITRS pour les mémoires émergentes.

Chapitre 1

Matériaux à fortes corrélations électroniques, isolants de Mott et mémoires de Mott

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter le contexte dans lequel ces travaux de thèse ont été réalisés. Le chapitre débute par une brève description des concepts fondamentaux de la physique des matériaux à fortes corrélations électroniques nécessaires à la compréhension des propriétés physiques des isolants de Mott. Dans un second temps ce chapitre présente un « état de l'art » des travaux sur la famille de composés isolants de Mott AM_4Q_8 ($A = \text{Ga, Ge}$; $M = \text{V, Nb, Ta, Mo}$; $Q = \text{S, Se, Te}$). Plus précisément, une description phénoménologique des transitions résistives induites sous impulsion électrique, dans ces matériaux, est présentée, ainsi que la modélisation du phénomène d'avalanche électronique lié à cette transition. Au-delà de l'aspect "état de l'art", ce chapitre présente les dernières avancées concernant la compréhension du mécanisme. Ces récents progrès sont basés sur une comparaison entre le modèle de claquage diélectrique de Fröhlich et des mesures électriques sur des monocristaux GaMo_4S_8 que j'ai réalisées au début de ma thèse. Enfin, ce chapitre donne un exemple de mise en forme en couches minces du matériau GaV_4S_8 dans lequel on retrouve ces propriétés de transitions résistives et qui montre l'intérêt des composés AM_4Q_8 pour des applications ReRAM (Resistive Random Access Memory).

CHAPITRE 1 MATERIAUX A FORTES CORRELATIONS ELECTRONIQUES, ISOLANTS DE MOTT ET MEMOIRES DE MOTT	7
I.1 Matériaux à fortes corrélations électroniques	9
I.1.1 <i>Isolants de Mott</i>	9
I.1.1.1 Isolants de Mott : les concepts de base	9
I.1.1.2 Modèle de Hubbard et DMFT.....	12
I.1.2 <i>Diagramme de phase universel et transitions isolant-métal</i>	14
I.1.2.1 Diagramme de phase universel des systèmes corrélés	14
I.1.2.2 Différents types de transitions isolant-métal à travers le diagramme de phase	16
I.1.3 <i>Exemples d'isolants de Mott canoniques</i>	20
I.1.3.1 Les conducteurs organiques de la famille des K-(BEDT-TTF) ₂ X.....	20
I.1.3.2 NiS _{2-x} Se _x	21
I.1.3.3 La famille des chalcogénures AM ₄ Q ₈	23
I.1.3.4 L'oxyde de Vanadium (V _{1-x} Cr _x) ₂ O ₃	25
I.1.4 <i>Transition isolant-métal dans d'autres systèmes fortement corrélés</i>	26
I.2 Transition résistive induite par impulsions électriques dans les systèmes corrélés	28
I.2.1 <i>Principaux mécanismes de transition résistive induits par l'application d'impulsions électriques dans les systèmes corrélés</i>	28
I.2.1.2 Transition résistive liée à une TMI en température induite par impulsion électrique avec effet Joule.....	29
I.2.1.3 Isolants de Mott et mémoires de type RedOx	30
I.2.1.4 Transitions résistives induites par claquage diélectrique	33
I.2.2 <i>Claquage diélectrique lié à un phénomène d'avalanche électronique induit par champ électrique dans les isolants de Mott</i>	34
I.2.2.1 Mécanisme d'Avalanche électronique dans les AM ₄ Q ₈	34
I.2.2.2 Avalanche électronique : le modèle de Fröhlich.....	37
I.2.2.3 Modélisation du mécanisme d'avalanche électronique dans les isolants de Mott.....	41
I.2.3 <i>Transition résistive non volatile dans les isolants de Mott</i>	47
I.2.3.1 Mise en évidence d'une TMI non volatile induite par un champ électrique dans les isolants de Mott	47
I.2.3.2 De la transition volatile vers une transition non volatile : contrôle du SET et du RESET	48
I.2.3.3 Séparation de phase électronique et transition résistive sous champ électrique.....	52
I.2.3.4 Au-delà de la vision microscopique du phénomène de transition résistive dans les isolants de Mott.....	55
I.3 Premier dispositif mémoire ReRAM basé sur le phénomène d'avalanche électronique dans les AM ₄ Q ₈ ..	57
I.3.1 <i>Synthèse de couches minces de GaV₄S₈ et mise en forme en structure MIM</i>	58
I.3.2 <i>Transition résistive non volatile dans des structures MIM à base de GaV₄S₈</i>	60
I.3.3 <i>Performances mémoires de démonstrateurs ReRAM à base d'isolants de Mott GaV₄S₈</i>	62
I.4 Conclusion	65

I.1 Matériaux à fortes corrélations électroniques

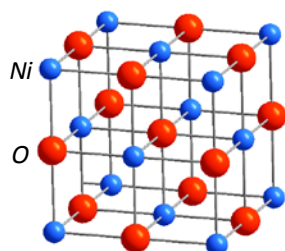
Depuis un peu plus d'un demi-siècle, un très large champ d'investigation pour les chercheurs en science des matériaux s'est ouvert avec la découverte des systèmes à fortes corrélations électroniques, que ce soit en recherche fondamentale comme en science appliquée. Ces matériaux corrélés suscitent un large engouement au sein de la communauté des chercheurs, du fait de la multitude de propriétés physiques atypiques qu'ils possèdent et de leur intérêt d'un point de vue applicatif, comme par exemple : la supraconductivité à haute température, la multiferroïcité, la magnétorésistance colossale, l'état isolant de Mott ou encore les transitions isolant-métal. Pour autant, ces systèmes corrélés restent des systèmes complexes et certaines de leurs propriétés restent encore mal comprises. Même après un demi-siècle, ce vaste domaine présente encore de grands défis à relever tant d'un point de vue théorique, avec la compréhension et la description des états électroniques particuliers de ces matériaux corrélés, mal décrits par les théories de structure de bande classiques, que dans la compréhension et la rationalisation des propriétés physiques atypiques associées.

I.1.1 Isolants de Mott

I.1.1.1 Isolants de Mott : les concepts de base

Les isolants de Mott font partie des systèmes à fortes corrélations électroniques. Contrairement aux semiconducteurs et aux isolants de bande classiques, un isolant de Mott possède des électrons non-appariés. Plus précisément, un isolant de Mott présente un remplissage électronique exactement égal à un nombre entier d'électrons non-appariés par site (un site pouvant être un atome, un cluster de quelques atomes ou une molécule). D'après les théories de structure de bande conventionnelles [1,2], un matériau avec un électron non-apparié par site devrait être métallique, avec un niveau de Fermi situé exactement au milieu d'une bande à demi-remplie (voir figure I.2). Cependant un grand nombre de composés à bande demi-remplie sont des isolants. Cette différence entre la théorie et les propriétés observées s'explique par le fait que la théorie de bande classique décrit mal et sous-estime largement les interactions électron-électron. Or, le paramètre crucial qui donne ses propriétés aux isolants de Mott est justement l'existence de répulsions coulombiennes entre les électrons au sein du matériau. Ces répulsions coulombiennes, notées U (énergie de Hubbard), ont lieu entre électrons situés sur un même site. Lorsque cette énergie de répulsion est suffisamment forte, cela conduit à une localisation des électrons. On peut voir, dans ce cas, le matériau comme un système dans lequel les porteurs de charges sont « gelés » du fait des fortes corrélations électroniques. Le matériau est donc isolant. Cet état isolant est de nature très différente d'un isolant de bande classique. On appelle ces matériaux des isolants de Mott, en hommage à N. Francis Mott qui a été le premier, en 1937, à proposer que ce type d'interactions était à l'origine du caractère isolant de NiO (voir figure I.1) [3].

Afin d'expliquer simplement l'idée proposée par N.F. Mott, considérons les états électroniques d'un simple atome isolé avec une seule orbitale et peuplé par un seul électron (représenté en rouge sur la figure I.2). Si la répulsion coulombienne entre électrons est très faible (c'est le cas par exemple des orbitales s qui sont très étendues spatialement), ajouter un deuxième électron sur cette orbitale ne coûte que très peu d'énergie. L'écart en énergie entre les états occupés par un et deux électrons est alors négligeable (voir partie droite de la figure I.2).



DISCUSSION OF THE PAPER BY
DE BOER AND VERWEY

Reported by N. F. MOTT

with the help of some notes from
R. PEIERLS

to take these facts into account. The solution of the problem would probably be as follows: if the transparency of the potential barriers is low, it is quite possible that the electrostatic interaction between the electrons prevents them from moving at all. At low temperatures the majority of the electrons are in their proper places in the ions. The minority which have happened to cross the potential barrier find therefore all the other atoms occupied, and in order to get through the lattice have to spend a long time in ions already occupied by other electrons. This needs a considerable addition of energy and so is extremely improbable at low temperatures.

figure I.1 Extrait de l'article historique de N.F. Mott sur le système NiO dans lequel il décrit les premières idées expliquant pourquoi NiO est isolant alors qu'il devrait être métallique selon la théorie de bandes classique. « Les interactions électrostatiques entre électrons les empêchent de se déplacer...les électrons sont situés aux niveaux des ions [des sites]... Le peu d'électrons qui arrivent à traverser la barrière de potentiel trouvent de ce fait tous les autres atomes occupés...tous les ions sont aussi occupés par d'autres électrons. Il faudrait donc apporter une énergie considérable [au système afin que les électrons puissent se déplacer d'atomes en atomes et donc que le matériau soit conducteur] ».

En passant de l'atome isolé au solide et en diminuant la distance interatomique, l'orbitale demi-remplie devient alors une bande demi-remplie de largeur W , avec une densité d'états non-nulle au niveau de Fermi (voir figure I.2 (a)), et donc un état métallique délocalisé. A l'inverse, des répulsions coulombiennes fortes (cas rencontré notamment dans les orbitales $3d$) conduisent à un écart en énergie U (énergie de Hubbard) entre les états simplement et doublement occupés (voir figure I.2 (b)). En passant de l'atome au solide, cela conduit à la formation de deux sous-bandes de largeur W séparées par l'énergie U , l'une occupée correspondant aux états simplement occupés (Lower Hubbard Band, LHB) et l'autre liée aux états doublement occupés (Upper Hubbard Band, UHB). Qualitativement, un gap dit de Mott-Hubbard ($E_G \approx U - W$) existe alors entre les deux sous-bandes LHB et UHB tant que l'énergie de Hubbard U excède la largeur de bande W . La DOS au niveau de Fermi est nulle et le système est alors dans l'état "isolant de Mott".

Il est à noter qu'en réalité tous les matériaux sont des systèmes corrélés. Les corrélations électroniques apparaissent dès que l'on a un système comprenant plus d'un électron. Cependant, dans la plupart des matériaux, la répulsion coulombienne U est négligeable vis-à-vis des autres interactions, et notamment l'intégrale de transfert notée « t » qui est liée au recouvrement orbitalaire et donc à la largeur de bande W . Pour résumer, l'état isolant de Mott résulte de la compétition entre U et W ; lorsque $U > W$ le matériau est un isolant de Mott et lorsque $U < W$ le matériau est un métal.

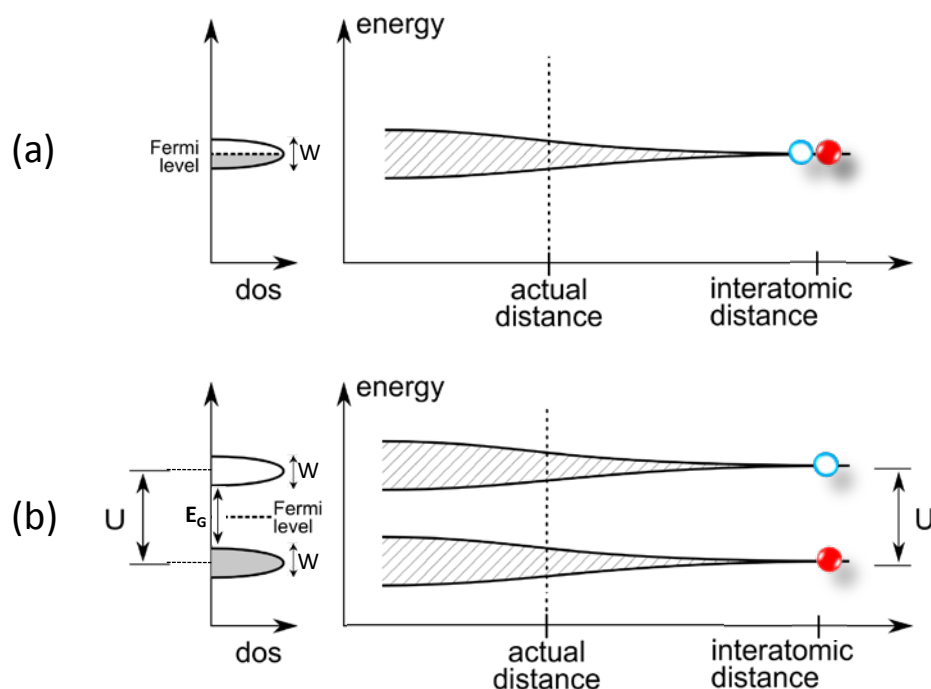


figure 1.2 Niveaux d'énergie associés à un réseau atomique contenant une seule orbitale active et un électron (rond rouge) par atome. (a) En l'absence de répulsion coulombienne intra-site (intra-atomique) le niveau d'énergie associé au peuplement du site par un deuxième électron reste inchangé, (b) à l'inverse lors de la présence d'une forte répulsion coulombienne intra-site les deux niveaux sont séparés d'une énergie dite de Hubbard notée U . Lorsque la distance moyenne inter-atomes diminue ces niveaux d'énergie discrets vont disperser et donner naissance à des bandes ; dans le cas du métal (a) une bande demi-remplie et dans le cas isolant de Mott (b) à deux sous-bandes l'une pleine LHB (Lower Hubbard Band) et l'autre vide UHB (pour Upper Hubbard Band). A gauche sont représentées les densités d'états correspondant à ces deux cas.

Comme on peut le constater, l'état isolant de Mott a essentiellement pour origine la répulsion coulombienne U , contrairement à un isolant de bande classique, qui résulte simplement d'une combinaison de fonctions d'ondes. De ce fait, décrire ces propriétés particulières et plus largement la structure électronique des matériaux à fortes corrélations électroniques, nécessite d'utiliser des théories décrivant correctement ce type d'interactions.

Ce problème a mobilisé un certain nombre de théoriciens au cours des cinquante dernières années, avec différentes théories plus ou moins abouties, telles que la DFT (pour "Density

Functional Theory”) incluant un traitement statique des corrélations électroniques (approches notées LDA+U pour “Local Density Approximation” et “U” pour le terme de répulsion de Coulomb). Cependant, c’est seulement avec l’apparition des théories modernes, telles que la théorie de champ moyen dynamique (DMFT, pour “Dynamic Mean Field Theory”)[4], que furent décrits de manière satisfaisante ce type de systèmes, ainsi que le diagramme de phase associé à cette classe de matériaux.

1.1.1.2 Modèle de Hubbard et DMFT

Un des modèles les plus simples qui permet de décrire ce type de matériaux est le modèle de Hubbard à bande unique. On considère, dans ce cas simple, un réseau d’atomes à une orbitale, qui conduit donc à un modèle à une seule et unique bande. On peut voir dans la figure I.3 l’expression de l’opérateur Hamiltonien [5] associé à ce système :

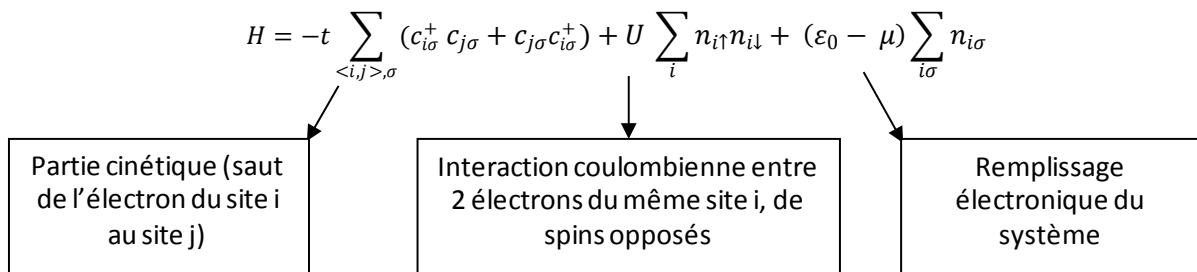


figure I.3 Hamiltonien de Hubbard à une bande. c^+ et c sont les opérateurs création et annihilation, $n = c^+c$ est l’opérateur “nombre d’électrons”. i et j sont des indices de site atomique, σ l’indice de spin (\uparrow et \downarrow). t_{ij} est l’intégrale de transfert entre les sites i et j . U est le terme de répulsion coulombienne. ε_0 est l’énergie du niveau atomique considéré (dont la dispersion donne la bande). μ le potentiel chimique. Pour $\varepsilon_0 = \mu$ le système est donc demi-rempli (1 e^- dans une bande). [5]

Cet Hamiltonien est composé de trois termes. Le premier terme correspond à la description du recouvrement orbitalaire ente les différents sites, ou dit différemment, à la traduction du modèle de liaisons fortes dans un système composé d’atomes (combinaison linéaire d’orbitales atomiques). Elle permet de décrire le déplacement de l’électron du site i au site j dans le système avec une intégrale de transfert (ou de recouvrement) notée t_{ij} . Elle traduit aussi l’énergie cinétique de l’électron. Le signe « - » décrit le fait que plus cette énergie est grande, plus elle stabilise le système. Les termes c^+ et c correspondent aux opérateurs création et annihilation qui traduisent le saut ou déplacement de l’électron d’un site i à un site j . La seconde partie de l’Hamiltonien correspond à l’interaction coulombienne entre deux électrons de spins opposés sur un même site i . L’énergie de répulsion coulombienne est le produit de l’interaction U , de la population de spin up $n_{i\uparrow}$ et $n_{i\downarrow}$ et de la population de spin down, pour chaque site. Cette contribution positive, qui décrit le coût en énergie associé à l’occupation d’un site par deux électrons, tend à déstabiliser le système. Dans le cas du demi-remplissage, une manière évidente de minimiser cette énergie est d’avoir un électron pour chaque site, ce

qui correspond exactement à l'état isolant de Mott. Le dernier terme correspond lui au remplissage électronique du système, ε_0 étant l'énergie du niveau atomique considéré (dont la dispersion en énergie donne une bande cf. partie I.1.1.1) et μ le potentiel chimique. Lorsque $\varepsilon_0 = \mu$ le système est demi-rempli avec un électron par niveau d'énergie. Finalement, on constate que l'Hamiltonien qui définit ces systèmes corrélés est relativement simple et qu'il décrit bien la compétition entre la première partie t l'intégrale de transfert et la seconde partie U , l'énergie de répulsion coulombienne entre électrons.

La DMFT est une méthode de résolution numérique exacte de l'Hamiltonien de Hubbard en dimension infinie, ce qui signifie que chaque site possède une infinité de voisins [6]. La partie gauche de la figure I.4° illustre le cas d'un réseau simple où chaque site possède uniquement quatre voisins Si l'on tente de résoudre l'Hamiltonien de ce réseau, on obtient seulement une solution approchée. La DMFT, ou théorie du champ moyen, n'est pertinente que dans le cas où, comme son nom l'indique, on est en présence d'un champ moyen ; c'est-à-dire un nombre de sites voisins infini. Dans ce cas, on considère un unique site, connecté à un bain, qui correspond à la moyenne de tous les autres sites sans interaction. Dans ce cas, l'interaction coulombienne U n'agit que sur le site considéré. Finalement, comme tous les sites sont identiques (invariance du réseau par translation), l'énergie d'un site correspond à l'énergie moyenne, par site, du système.

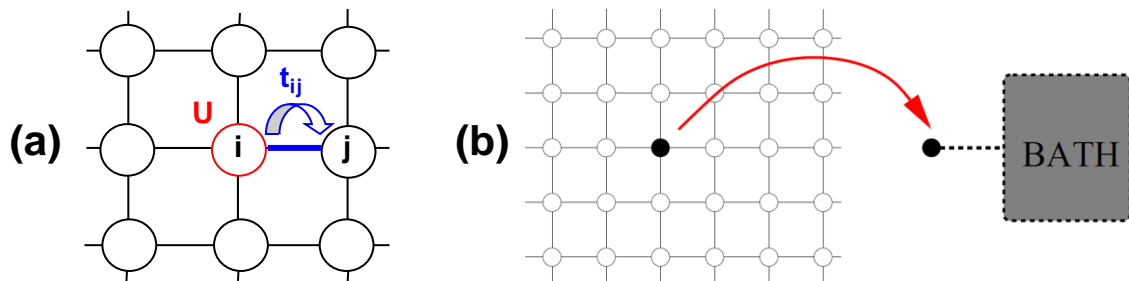


figure I.4 Illustration d'un réseau plan carré avec une représentation de l'Hamiltonien de Hubbard, où l'on voit les sites i et j , t l'intégrale de transfert qui permet à l'électron de passer du site i au site j et U l'énergie de répulsion coulombienne; (b) Illustration du principe de la théorie du champ moyen (DMFT) qui remplace un modèle de réseau cristallin plan carré (à gauche) par un site (appelé encore impureté) en interaction avec un bain (noté ici "bath"), qui correspond à la moyenne de l'ensemble des autres sites sans interactions. D'après réf. [7].

La DMFT calcule donc une grandeur locale, pour un site, ou une grandeur moyenne par site pour l'ensemble du système. Cette grandeur, appelée fonction de Green $G(\omega)$, caractérise totalement le système. Elle permet notamment de déterminer la structure de bande d'un composé à fortes corrélations et de prévoir ses propriétés de transport. La DMFT permet finalement de décrire à la fois l'état isolant de Mott, l'état métal corrélé, mais aussi la transition entre ces deux états, à savoir la transition de Mott. A partir de cette théorie on peut donc prédire le diagramme de phase universel de ce type de systèmes à électrons fortement corrélés.

1.1.2 Diagramme de phase universel et transitions isolant-métal

1.1.2.1 Diagramme de phase universel des systèmes corrélés

Les calculs de DMFT permettent grâce à la fonction de Green $G(\omega)$ de déterminer ce que l'on appelle la fonction spectrale $A(\omega)$. Cette fonction spectrale est l'équivalent de la densité d'états (DOS) pour un système à fortes corrélations électroniques. Il s'agit comme pour la DOS d'une représentation du nombre d'états électroniques par niveaux d'énergie. Grâce à la DMFT, on peut ainsi suivre l'évolution de cette fonction spectrale $A(\omega)$ pour différentes forces de corrélation U/W (figure I.5(a)).

La série montrée sur la figure I.5(a) illustre l'évolution de la fonction spectrale par calcul DMFT du modèle de Hubbard à température nulle, dans le cas d'un système à bande demi-remplie [4]. U correspond à l'énergie d'interaction et W est la largeur de bande des électrons d'interaction nulle. Le cas (a) correspond à un système où tous les électrons se comportent comme des quasi-particules ; le niveau de Fermi E_F est alors localisé au milieu de la bande de quasi-particule et le système est métallique. Le cas (b) correspond à un régime avec de faibles interactions (petite valeur de U) ; dans ce cas, seule une partie des électrons peuvent être décrits comme des quasi-particules (QP). La largeur de la bande de QP diminue en raison de l'augmentation de la masse effective des électrons au niveau de Fermi liée à l'augmentation des corrélations électroniques [8]. Par ailleurs, on observe un transfert du poids spectral de part et d'autre du niveau de Fermi. Le cas (c) correspond typiquement au métal corrélé ; la fonction spectrale a une structure « tri-bandes », avec au centre le pic de QP devenu très étroit et les deux bandes de Hubbard de part et d'autre du niveau de Fermi. Dans le cas (d) où $U/W=2$, les interactions électroniques sont suffisamment fortes pour faire disparaître le pic de quasi-particules (fonction spectrale nulle au niveau de Fermi). Entre (c) et (d) se produit ainsi la transition métal-isolant de Mott. Les deux bandes ainsi formées appelées Lower Hubbard Band (LHB) et Upper Hubbard Band (UHB) sont visibles, situées de part et d'autre du niveau de Fermi et séparées par l'énergie U . On constate l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi d'amplitude proche de $U-W$: le système se trouve alors dans l'état isolant de Mott.

Ce type de calcul de fonction spectrale peut être fait de la même manière à température non nulle. On peut alors établir, sur la base modèle de Hubbard, un diagramme de phase température T – répulsion coulombienne U , normalisé par la largeur de bande, soit T/W vs. U/W (figure I.5(b)). Deux phases principales apparaissent dans ce diagramme : la phase métallique à petit U/W et la phase isolant de Mott pour $U/W > 1$. Ces deux phases sont séparées par une ligne de transition de 1^{er} ordre (la ligne de transition métal-isolant de Mott). Ce caractère 1^{er} ordre implique l'existence d'une zone de coexistence entre les deux phases, délimitée par les lignes U_{c1} et U_{c2} . La ligne limite U_{c1} correspond à la disparition de la phase isolante, pour ne laisser que la phase métallique à gauche de cette ligne. A l'inverse, la ligne U_{c2} correspond à la limite de présence de la phase métallique.

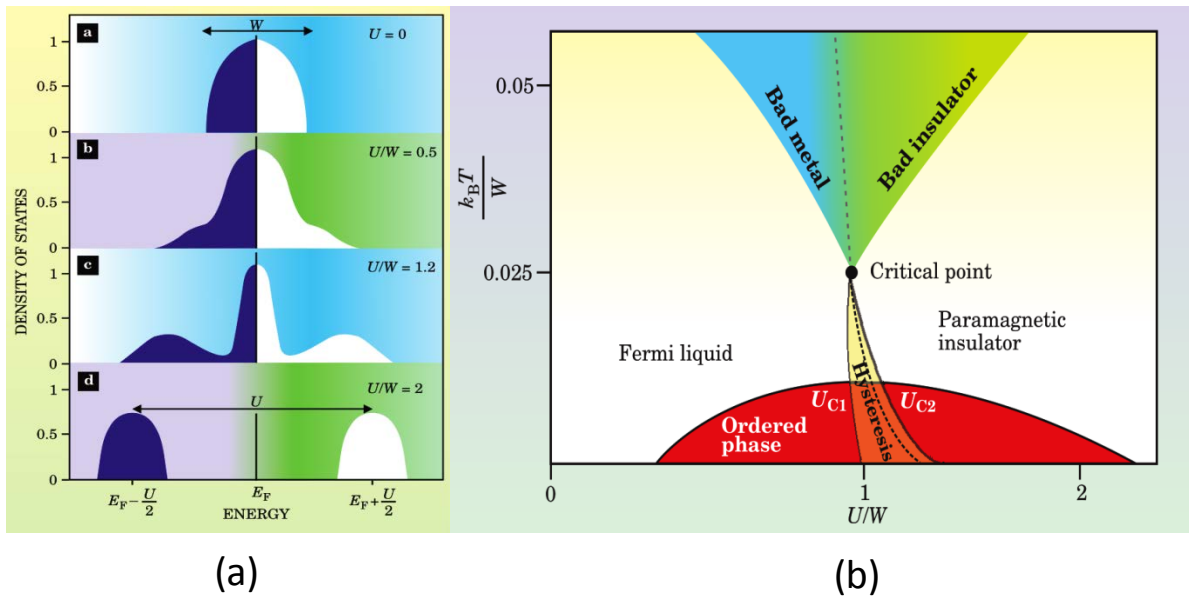


figure 1.5 (a) Densités d'état (DOS) électronique issues du modèle de Hubbard pour différents rapports U/W , calculées par DMFT dans le cas du demi-remplissage (même nombre d'électrons que de sites dans le réseau). U correspond à l'énergie de répulsion entre deux électrons situés sur le même site et W à la largeur de bande pour les électrons sans interaction. En augmentant U/W , on passe du métal non-corrélé pour $U/W=0$ (a) avec une seule bande de quasi-particules au métal de plus en plus corrélé (b et c), avec une diminution de la largeur de la bande de quasi-particule et apparition de pics satellites (bandes de Hubbard inférieure et supérieure). Au-dessus d'une valeur critique de U/W , le pic de quasiparticule disparaît et un gap s'ouvre (d) : c'est la transition métal-isolant de Mott [4]. (b) Diagramme de phase théorique calculé par DMFT, température normalisée ($k_B T/W$) en fonction des corrélations électroniques (U/W). [4]

La ligne pointillée, entre U_{C1} et U_{C2} , correspond à la ligne de transition thermodynamique, où l'énergie libre des deux systèmes est équivalente. Cette ligne de transition de premier ordre se termine par un point critique terminal à $T_{point\ critique} \approx 0.025W/k_B$, qui correspond à une transition de second ordre. Au dessus du point critique terminal apparaissent les zones de crossover. Il existe deux régimes distincts de crossover, le premier appelé « mauvais métal » et le second « mauvais isolant ». Dans les deux cas, le crossover traduit des changements de propriété continus et non pas brutaux comme lors de la transition de premier ordre. Lorsqu'on augmente le rapport U/W , le premier crossover rencontré traduit le passage d'un état métallique de type liquide de Fermi à un mauvais métal (zone bleue) dont la résistivité est anormalement élevée. Le second crossover correspond au passage dans la zone mauvais isolant (zone verte), dans ce cas, la résistivité décroît lorsque la température augmente. Il est important de noter que la présence du point critique terminal et de ces zones de crossover à haute température, a une conséquence fondamentale sur le système, à savoir que le passage de la phase métal paramagnétique à isolant de Mott paramagnétique se fait sans brisure de symétrie. Cette absence de brisure de symétrie est respectée que ce soit à travers la ligne de Mott avec la transition du premier ordre, mais aussi de façon continue, à travers les zones de crossover à haute température.

Le diagramme qui vient d'être décrit est a priori universel et donc valable pour tous les systèmes corrélés demi-remplis dans leur état paramagnétique. Cependant, il néglige les mises en ordre, notamment magnétiques, qui peuvent intervenir à basse température. La zone en rouge sur la figure I.5 (b) matérialise la partie non-universelle de ce diagramme associée à ces phases ordonnées [9].

1.1.2.2 Différents types de transitions isolant-métal à travers le diagramme de phase

En observant le diagramme de phase général des isolants de Mott (cf. figure I.5), on constate qu'il existe différentes manières d'induire des transitions isolant-métal dans cette famille de matériaux. On en dénombre trois, en jouant soit :

- a) sur la largeur de bande,
- b) sur le remplissage électronique,
- c) sur la température.

a) La largeur de bande

Il est possible d'influer sur la largeur de bande en jouant sur les forces de corrélations électroniques correspondant au rapport U/W . Cela peut se faire de deux manières. La première consiste à appliquer une pression physique externe sur le matériau, ce qui aura pour effet de rapprocher les atomes et donc d'augmenter le recouvrement orbitalaire et par conséquent la largeur de bande W . Dans ce cas, le rapport U/W diminue, ce qui peut amener à franchir la ligne de transition isolant de Mott-métal. La deuxième manière de jouer sur le rapport U/W est la substitution chimique [10]. Cette dernière peut ainsi créer un effet équivalent à une pression physique, via la substitution d'un atome par un atome isovalent mais de volume différent. Cela peut contribuer à diminuer les distances interatomiques et générer un effet similaire à la pression physique. Ce 1^{er} type de transition, représenté sur la figure I.6 (a), est appelé transition de « Mott-BC » pour « Mott – Bandwith Controlled transition »

b) Le remplissage électronique

Il est possible d'induire une transition de Mott en jouant sur le remplissage électronique. Au-delà du cas particulier d'un système purement demi-rempli, il est possible que le système n'ait pas exactement le même nombre d'électrons non-appariés que de site. Ceci est possible en « dopant » le système, soit en électrons soit en trous [11,12]. La figure I.6 (b) présente un diagramme de phase général des forces de corrélations électroniques U/W en fonction du dopage x . Ce dopage x correspond à l'écart avec le demi-remplissage ($x = 0$) où le système est isolant de Mott à fort U/W . On constate que le dopage x peut induire une transition isolant de Mott-métal au-delà d'une valeur seuil x_c . Ce dopage seuil x_c augmente avec U/W et donc avec le gap de Mott. Expérimentalement, cette tendance est parfaitement illustrée par la famille

d'isolants de Mott RTiO_3 , avec un dopage critique qui passe de $x_c \approx 0.03$ pour LaTiO_3 (gap de Mott $E_G \approx 0.1$ eV) à $x_c \approx 0.35$ pour YTiO_3 ($E_G \approx 0.45$ eV) [13]. Théoriquement, l'origine de ce dopage seuil a d'abord été discuté sur la base du "critère de Mott" [14]. Plus récemment, un modèle théorique lié à la physique des isolants de Mott a proposé l'existence d'un dopage critique x_c proportionnel à $\sqrt{U/W - (U/W)_C}$, en bon accord avec le comportement observé dans les titanates isolants de Mott. Ce type de transition sera désigné sous le terme « Mott-FC » pour « Mott-Filling Controlled » [15].

c) La température

La troisième manière d'induire une TMI dans ce système est tout simplement de jouer sur la température. Il existe deux types de transitions en température bien distinctes dans ce type de système. Le premier type de TMI, qui correspond, comme dans les deux cas précédents, à une transition de Mott, est possible dans une zone très étroite située près de $U/W \sim 1.15$, délimitée par des traits pointillés rouges dans la figure I.6 (a) [16]. Cette transition en température, liée à la ligne de Mott est assez particulière, car elle a lieu entre une phase métallique à basse température et une phase isolante à haute température. Cela contraste avec la plupart des TMI en température dans lesquelles la phase à basse température est isolante. On appellera cette TMI une transition « Mott-TC » pour « Mott-Temperature Controlled ».

Le deuxième type de transition en température possible dans ce système est de nature totalement différente des trois précédentes transitions et ne correspond pas à une transition de Mott. Cette TMI apparaît lors du franchissement de la ligne de transition entre la phase ordonnée isolante à basse température et la phase métal corrélé. Cette transition (flèche verte sur la figure I.6 (a)) est notée « CSB-TC » pour « Crystallographic Symmetry Breaking – Temperature Controlled » TMI. En effet, cette transition est possible uniquement par une brisure de symétrie du système ; en général, il s'agit d'une transition structurale impliquant un changement de groupe d'espace. Cette transition n'est pas liée à une simple compétition entre U et W , mais fait intervenir d'autres mécanismes. L'absence de brisure de symétrie est inhérente à la transition de Mott ; la transition CSB-TC n'est donc pas une transition de Mott.

On constate, à la vue de ce diagramme de phase théorique qu'une des manières les plus pertinentes de sonder les propriétés électroniques des matériaux corrélés est la mesure de résistivité en fonction de la température. Cette grandeur permet ainsi de repérer très efficacement la température des diverses transitions affectant le matériau ainsi que leur ordre associé. Lorsque celles-ci sont de premier ordre, elles se traduisent par des sauts ou variations brusques de résistivité, comme lors de la transition de Mott. On peut voir sur la figure I.7 l'évolution de la résistivité en fonction de la température calculée par DMFT pour différentes valeurs de U [17].

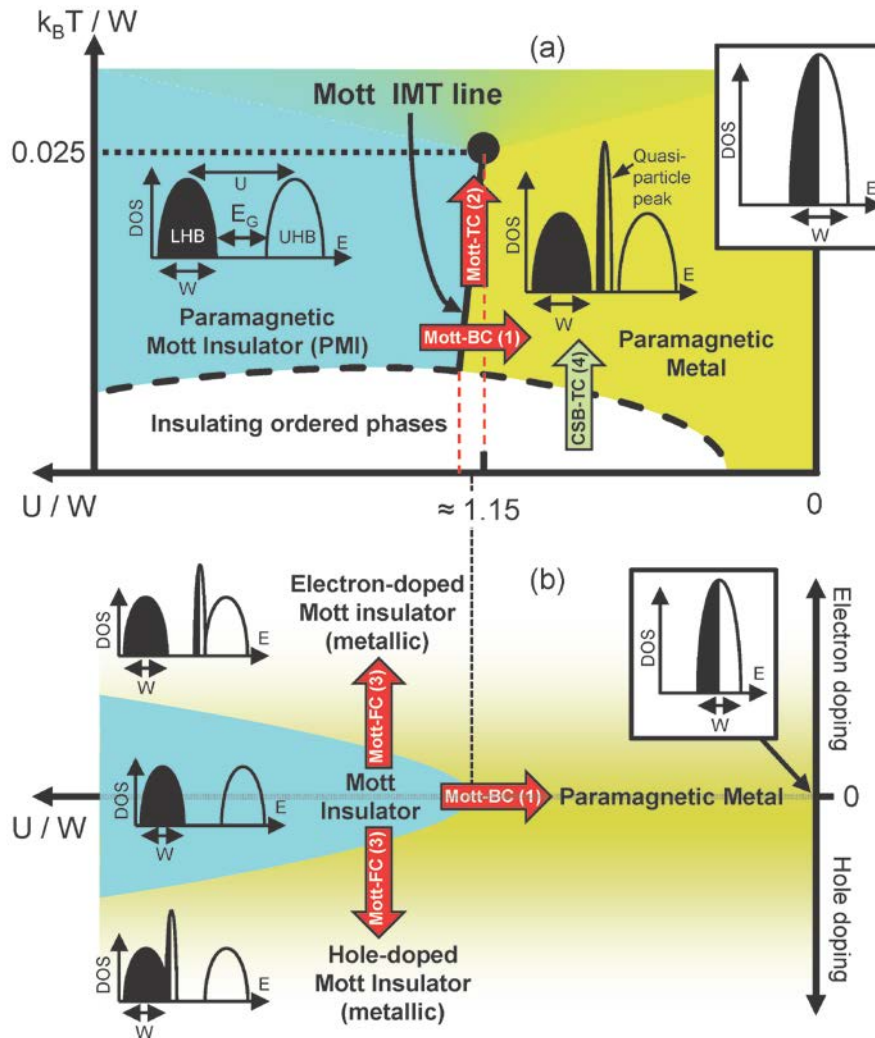


figure 1.6 (a) Diagramme de phase théorique de composés 2D ou 3D à bande demi-remplie, faisant apparaître une transition isolant de Mott-métal, représenté par $k_B T / W$ en fonction de U / W . T , U et W sont respectivement la température, le terme de répulsion coulombienne (ou énergie de Hubbard) et la largeur de bande. Les densités d'états (DOS) correspondant aux différentes zones sont représentées : en l'absence de corrélations électroniques ($U / W = 0$), dans la zone métal corrélé juste sous la ligne de Mott ($U / W = 1.15$) et dans le domaine isolant de Mott ($U / W > 1.15$).

(b) Diagramme d'un isolant de Mott en fonction du dopage, soit en électrons soit en trous de part et d'autre du cas purement demi-rempli et en fonction de la force de corrélation électronique (U / W), dans l'état paramagnétique et pour $T < T_{\text{point critique terminal}}$ visible en (a). Les flèches rouges indiquent les trois types de transitions de Mott : la première Mott-BC pour « Mott Bandwidth-Controlled transition », la seconde Mott-TC pour « Mott Temperature-Controlled transition » et la troisième Mott-FC pour « Mott Filling-Controlled transition ». Ces trois transitions n'impliquent aucune brisure de symétrie du système. La flèche verte correspond à un autre type de transition, différente d'une transition de Mott, et liée à une brisure de symétrie entre la phase ordonnée basse température et la phase métal corrélé. Ce dernier type de transition est appelé ici CSB-TC pour « Crystallographic Symmetry Breaking - Temperature Controlled transition » car dans les matériaux réels elle est généralement associée à une brisure de symétrie cristallographique.

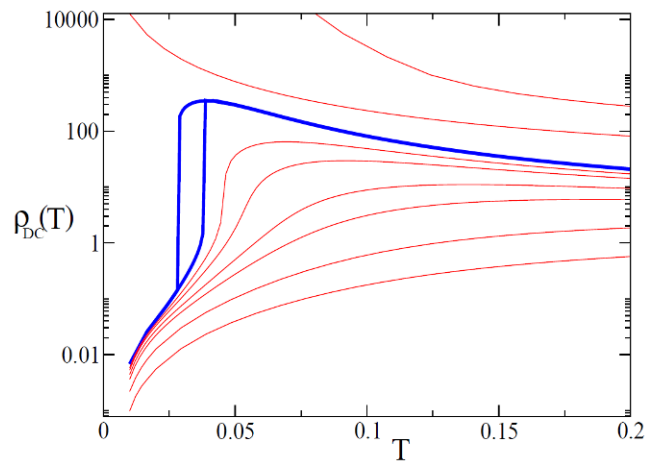


figure I.7 Résistivité en fonction de la température calculée par DMFT pour différentes valeurs de U . On observe en bleu la transition de 1er ordre associée à la transition isolant-métal de Mott avec son hystérèse caractéristique de cette transition de 1er ordre [17].

Pour U élevé (domaine Isolant de Mott du diagramme de phase), un comportement isolant est observé en transport (correspondant aux 2 courbes supérieures en rouge). Pour des valeurs de U faible, un comportement métal corrélé est observé en transport (6 courbes inférieures en rouge). Pour une valeur de U intermédiaire, on observe une transition particulière indiquée ici en bleu. Celle-ci présente une hystérèse en température avec sauts de résistivité à température fixe, avec un comportement isolant à plus haute température et métallique à plus basse température. Cette transition correspond à la transition Isolant-Métal de Mott notée "Mott-TC" sur la figure I.6 (a). L'hystérèse et les sauts de résistivité sont caractéristiques du franchissement d'une transition du premier ordre et de la zone de coexistence de phases isolantes et métalliques. Il est à noter que d'autres transitions sont possibles dans ce diagramme de phase dont certaines sont de second ordre. Dans ce cas les transitions sont continues, sans hystérèse ni sauts brusques de résistivité.

Cette introduction à la théorie des matériaux à fortes corrélations électroniques à travers la DMFT et le diagramme de phase théorique des isolants de Mott, nous permet de montrer l'intérêt de disposer d'une théorie, certes complexe, mais rigoureuse, qui permet de décrire de façon satisfaisante les matériaux à fortes corrélations et de prédire l'essentiel des comportements attendus expérimentalement. La suite de ce chapitre s'attachera à décrire les propriétés de matériaux corrélés bien réels cette fois-ci. On constatera que l'on retrouve le type de propriétés décrites précédemment avec, notamment, la possibilité d'induire des transitions isolant-métal dans ces matériaux à fortes corrélations électroniques.

I.1.3 Exemples d'isolants de Mott canoniques

Les isolants de Mott constituent une classe très large de matériaux. Nous présentons ici quatre exemples d'isolants de Mott reflétant cette diversité avec dans un premier temps le $K\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ qui est un conducteur organique moléculaire, dans un second temps deux matériaux de la famille des chalcogénures avec les composés $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ et AM_4Q_8 ($\text{A}=\text{Ga}, \text{Ge}$; $\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$; $\text{Q}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) et enfin un matériau de la famille des oxydes avec l'oxyde de Vanadium $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$.

I.1.3.1 Les conducteurs organiques de la famille des $K\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$

Les conducteurs organiques forment une classe de matériaux très étudiée pour leurs propriétés électroniques non conventionnelles [18]. Les composés $K\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ avec $\text{X}=\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Y}$ où Y est un halogène (Cl ou Br) sont des composés moléculaires dits 2D. En effet ils sont formés de cations $(\text{BEDT-TTF})^{0.5+}$ dimérisés et d'anions $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Y}^-$. Leur structure cristallographique est constituée d'une alternance de plans cationiques et anioniques selon une maille orthorhombique comme on peut le voir sur la figure I.8(a) et (b) [19].

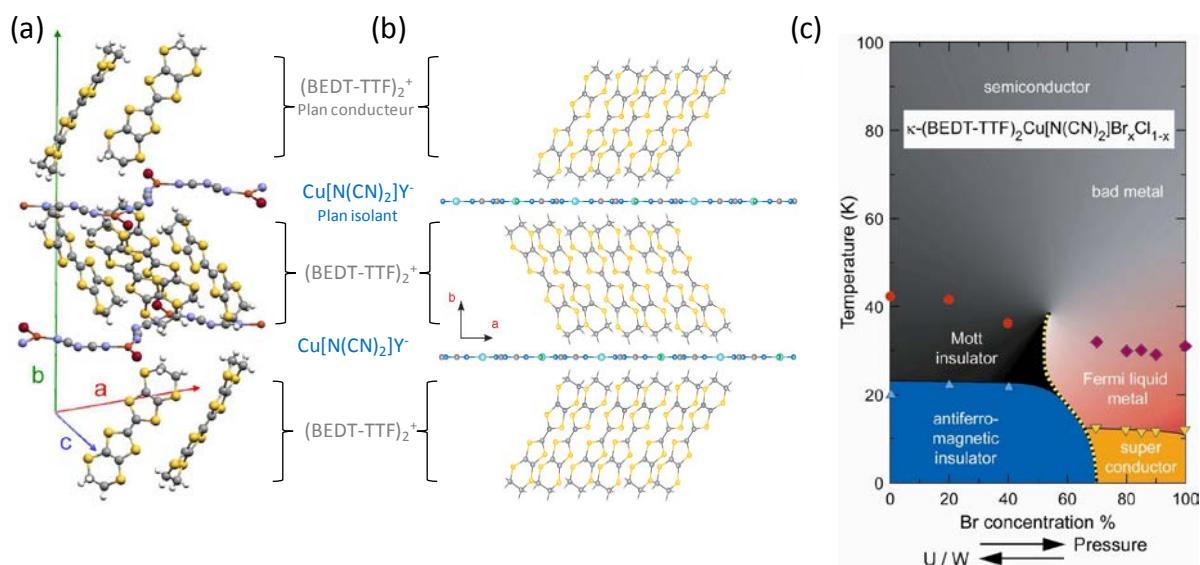


figure I.8 (a) et (b) Structure cristallographique du $K\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Y}$ ($\text{Y}=\text{Br}$ ou Cl) avec visualisation des plans isolants $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Y}^-$ et des plans $(\text{BEDT-TTF})_2^+$ conducteurs [19] ; (c) Diagramme de phase Température/Pression/Substitution chimique/Forces de corrélations (U/W) pour le composé $K\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Y}$ [20].

Dans ce système, la conduction électronique a lieu quasiment de façon bidimensionnelle selon les plans cationiques, les plans anioniques isolants jouent le rôle de séparation entre ces plans. Dans ces plans conducteurs, la dimérisation des molécules de BEDT-TTF conduit au demi-remplissage de la bande électroniquement active. De plus, la faible largeur de bande liée au

recouvrement orbitalaire minime entre les dimères voisins, peut conduire ce composé dans un état isolant de Mott. Des mesures magnétiques et de transport électronique ont permis d'établir le diagramme de phase Température-Pression de ce composé visible figure I.8 (c) [20]. Ce système présente une transition isolant-métal de premier ordre sous pression en dessous de 40K, comme on peut le voir sur les mesures de transport présentées sur la figure I.9 [21].

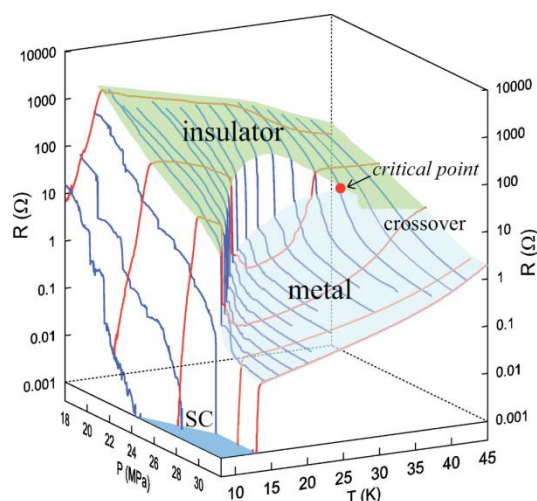


figure I.9 Mesures de transport en fonction de la température et de la pression pour le composé $K-(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$, on distingue bien la transition isolant-métal autour de 30MPa pour une température comprise environ entre 10 et 40K.[21]

I.1.3.2 $NiS_{2-x}Se_x$

NiS_2 est généralement reconnu en tant qu'isolant de Mott archétype, bien qu'il soit en réalité un isolant à Transfert de Charge [10,22]. Il appartient au groupe isostructural des pyrites de formule MS_2 avec $M = Fe, Co, Ni, Cu$ et Zn . Cette structure peut être décrite comme un arrangement de type NaCl d'atomes M et de paires S_2^{2-} (liaison fortement covalente), impliquant un état d'oxydation M^{2+} pour le métal de transition. Dans cette structure, M est en environnement octaédrique (voir figure I.10 (a)). Le champ cristallin qui en résulte, conduit à l'éclatement de ses 5 orbitales d en 3 orbitales dégénérées de symétrie t_{2g} et 2 orbitales dégénérées de symétrie e_g électroniquement actives. Le décompte électronique amène à prédire pour NiS_2 des niveaux t_{2g} complets et 2 électrons sur les e_g , soit deux bandes demies-remplies dégénérées. En raison des fortes corrélations électroniques, ce composé présente en réalité un état isolant de Mott. Les orbitales du soufre sont, cependant, également impliquées au niveau de Fermi. Les niveaux liants et anti-liants des orbitales moléculaires σ et π , issues de la liaison covalente $S-S$, jouent un rôle sur les propriétés électroniques du matériau. Il est ainsi généralement admis que le gap se crée entre les bandes p , fortement hybridées avec la LHB, et la UHB qui correspond aux orbitales d vides du métal de transition: il s'agirait donc d'un gap à Transfert de Charge (figure I.10 (b)).

Dans le système $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$, la substitution du soufre par le sélénium induit une transition isolant de Mott-métal par pression chimique (transition de premier ordre, sans changement de structure cristallographique). Le diagramme expérimental de ce système est visible figure I.10 (c) [23]. L'existence de cette TMI a été mise en évidence notamment par mesures de transport (voir figure I.11). Le diagramme de phase ainsi obtenu pour le système $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ rappelle le diagramme prédit par DMFT.

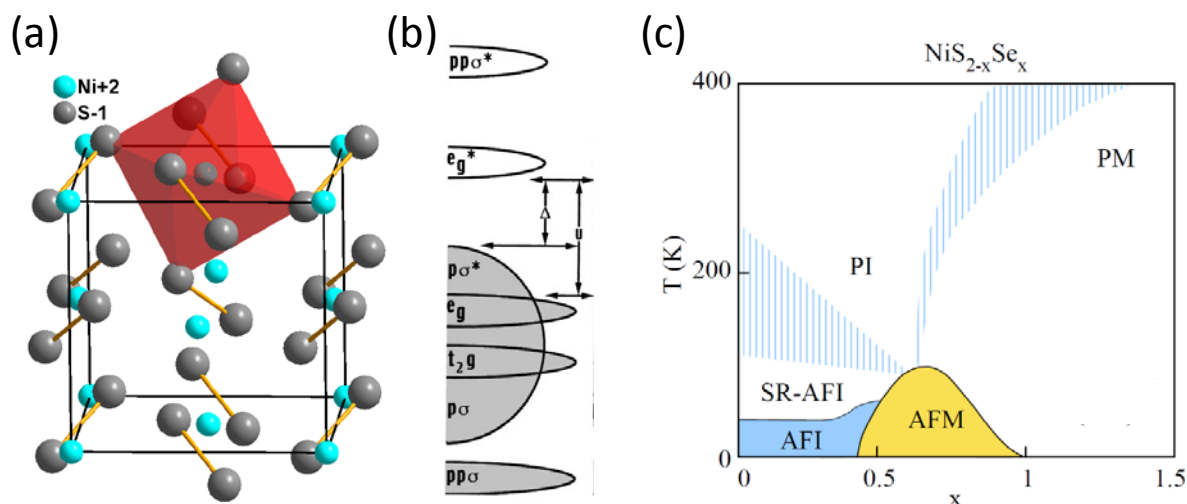


figure I.10 (a) Structure cristallographique du composé NiS_2 (structure pyrite, arrangement de type NaCl de Ni et paire S_2^{2-}); (b) Densité d'état schématisée du composé NiS_2 considérée comme décrivant le mieux la structure électronique réelle du composé. Cette structure électronique correspond à un isolant de Mott à Transfert de Charge car le gap se fait entre les orbitales $2p$ du soufre et d du nickel (et pas entre deux orbitales d du métal de transition comme dans un isolant de Mott classique) [24]. (c) Diagramme de phase température T - taux de substitution x pour la solution solide $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$, adapté d'après réf. [23] « P » correspond à la phase paramagnétique, « AF » la phase antiferromagnétique, « SR » pour short range, ordre à courte distance « I » indique un état isolant et « M » un état métallique et « AFI » la zone basse température ordre à longue distance antiferromagnétique

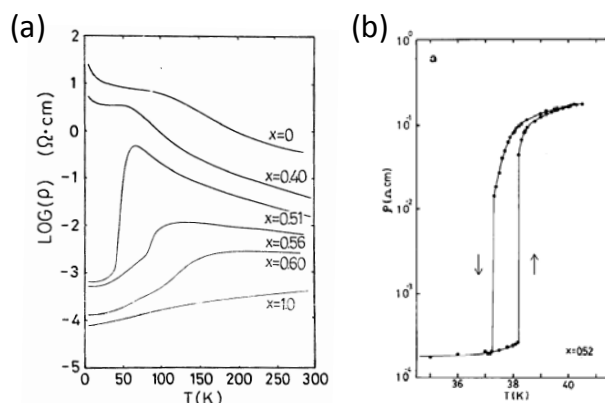


figure I.11 (a) Evolution de la résistivité en fonction de la température pour différentes valeurs de x dans le système $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$. On voit l'apparition de la transition isolant-métal à partir de $x=0.51$ avec une chute brutale de la résistivité de plusieurs ordres de grandeurs [25] (b) Hystérèse en température et variation brutale de la résistivité pour $\text{NiS}_{1.48}\text{Se}_{0.52}$ associées au franchissement de la transition de Mott. L'hystérèse est une preuve irréfutable du caractère premier ordre de la transition [26].

1.1.3.3 La famille des chalcogénures AM_4Q_8

Parmi les composés isolants de Mott, la famille de chalcogénures AM_4Q_8 constitue un exemple intéressant [27][28]. Ces composés présentent, à température ambiante, une structure de type spinelle lacunaire (voir figure I.12).[29] Dans cette famille, le cation A peut être trivalent (Ga^{3+}) ou tétravalent (Ge^{4+}), le cation M est un métal de transition (V, Nb, Ta ou Mo) et l'anion Q est un chalcogène (S, Se ou Te).

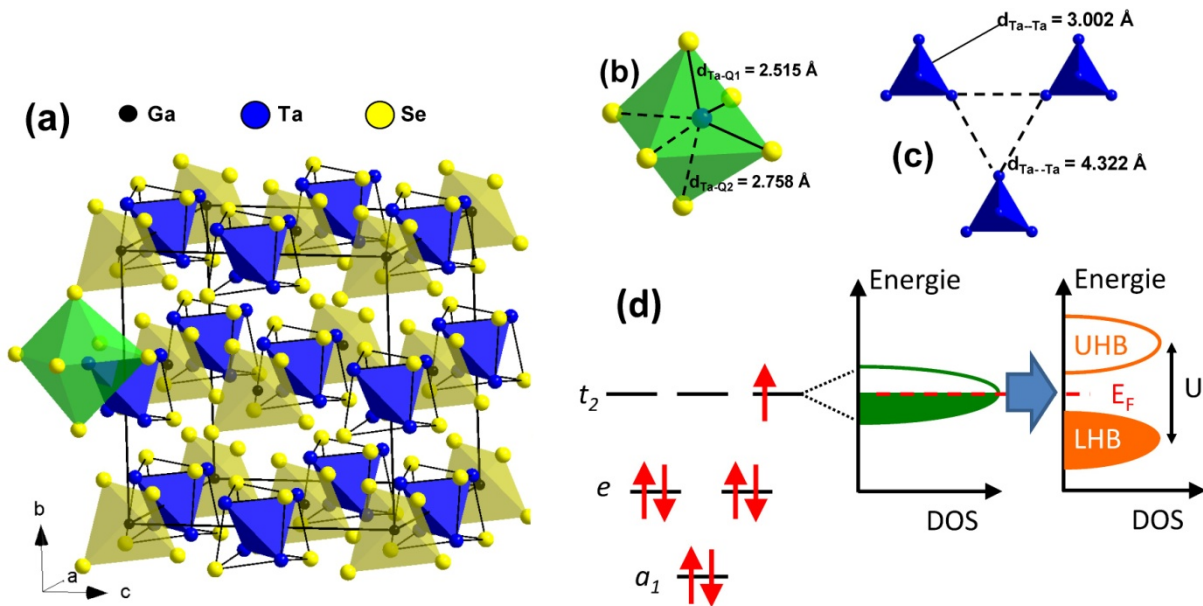


figure I.12 Structure cristallographique du composé $GaTa_4Se_8$ (groupe d'espace $F-43m$, température ambiante). (a) Maille cubique élémentaire avec mise en évidence des clusters tétraédriques Ta_4 (bleu), des tétraèdres $GaSe_4$ (jaune) et des octaèdres $TaSe_6$ (vert). (b) Octaèdre distordu $TaSe_6$ et ses deux distances tantale-sélénium : $Ta-Q1$ et $Ta-Q2$. (c) Trois clusters Ta_4 proches voisins avec les distances courtes intra-cluster et longues inter-cluster. La distorsion des cations Ta dans leur octaèdre (b) conduit à la formation de ces clusters tétraédriques réguliers Ta_4 . (d) Orbitales moléculaires associées à chaque cluster Ta_4 , peuplées de sept électrons, dont un, situé sur les niveaux t_2 , est non-apparié. Dans le solide, ces niveaux t_2 se dispersent et devraient donner lieu à une bande partiellement remplie, donc métallique. En raison de la répulsion coulombienne U sur chaque cluster, $GaTa_4Se_8$ est, en réalité, un isolant de Mott.

La structure lacunaire des composés AM_4Q_8 dérive de la structure spinelle cubique AM_2Q_4 , avec une occupation ordonnée d'un site tétraédrique A sur deux ($AM_4Q_8 \equiv A_{0,5}\square_{0,5}M_2Q_4$). Cela conduit au groupe d'espace $F-43m$ à température ambiante. Dans ces composés, le cation A est dans un environnement tétraédrique AQ_4 et le cation M se trouve, lui, dans un environnement octaédrique MQ_6 (voir figure I.12 (a) et (b)). Dans la structure spinelle lacunaire AM_4Q_8 , le métal de transition M se décale fortement du centre de l'octaèdre Q_6 selon la direction $[111]$ (voir figure I.12 (b)), ce qui induit la formation de clusters tétraédriques M_4 (voir figure I.12 (c)).

Il existe ainsi dans les composés AM_4Q_8 deux distances M-M, l'une courte à l'intérieur des clusters tétraédriques (d_{M-M}) et l'autre longue, entre deux atomes M situés sur deux clusters voisins (d_{M-M}), comme on peut l'observer sur la figure I.12 (b). On peut noter que les distances M-M intra-cluster sont proches de celles rencontrées dans les métaux M. Par exemple, la distance Ta-Ta est de 3.002 Å dans $GaTa_4Se_8$ et de 2.86 Å dans le tantale. L'existence de ces clusters M_4 avec de très courtes distances M-M a de profondes conséquences sur la structure électronique de ces composés.

Il existe ainsi de forts recouvrements d'orbitales M-M entre les quatre ions M d'un même cluster et la combinaison des orbitales d dans une symétrie tétraédrique forme des orbitales moléculaires de représentation irréductible a_1 , e et t_2 par ordre d'énergie croissante (voir figure I.12 (d)). Le remplissage de ces orbitales varie en fonction de la nature des éléments A et M. Dans les composés GaM_4Q_8 , un simple calcul dans la limite ionique (considérant des ions Ga^{3+} et Q^{2-}) conduit à une valence formelle $M^{3.25+}$ pour le métal de transition. Cela correspond respectivement à une configuration $3d^{1.75}$ (V), $4d^{1.75}$ (Nb), $5d^{1.75}$ (Ta) et $4d^{2.75}$ (Mo). Les composés GaM_4Q_8 avec $M = V, Nb$ et Ta) possèdent donc sept (4×1.75) électrons d par cluster tétraédrique, contre onze (4×2.75) pour les composés $GaMo_4Q_8$. Dans tous ces cas, les orbitales a_1 et e sont pleines, et seules les orbitales t_2 jouent un rôle de par leur remplissage partiel. Pour les composés GaM_4Q_8 ($M=V, Nb, Ta$), on a nécessairement un seul électron non-apparié sur les orbitales t_2 . Ces composés sont donc des composés dans lesquels le remplissage électronique est exactement d'un électron non-apparié par cluster (concept de demi-remplissage). Dans le solides, le recouvrement non-nul entre les clusters M_4 conduit à une dispersion des niveaux t_2 ; les bandes issues de ces niveaux t_2 étant partiellement remplies, on devrait obtenir un état métallique. En raison de la répulsion coulombienne U sur chaque cluster, $GaTa_4Se_8$ est en réalité un isolant de Mott. Toutefois, la répulsion coulombienne sur site, qui s'exerce sur un cluster de quatre atomes dans les composés AM_4Q_8 , est diminuée car « diluée » sur un site spatialement étendu. Les AM_4Q_8 sont donc, comparativement aux isolants de Mott inorganiques, des isolants de Mott à faible gap (0.1 à 0.4 eV), car l'énergie de répulsion coulombienne sur site est plus petite que dans les isolants de Mott inorganiques « classiques » [30].

Le caractère isolant de Mott des composés AM_4Q_8 a été confirmé par des mesures de conductivité optique sous pression, réalisées sur des cristaux de $GaTa_4Se_8$ [31]. Tout d'abord, les mesures à pression ambiante révèlent un gap de 0.12 eV, avec, comme attendu pour un isolant de Mott, un poids spectral nul dans la conductivité optique aux énergies inférieures au gap. De plus, la conductivité optique d'un isolant de Mott canonique à basse énergie doit se décrire simplement avec une seule excitation centrée sur l'énergie U et de largeur équivalente à deux fois la largeur de bande W . L'affinement du spectre de conductivité optique réalisé à pression ambiante (figure I.13 (a) et (b)) montre que $GaTa_4Se_8$ peut effectivement se décrire avec une seule contribution de type Drude-Lorentz centré sur une énergie de 0.55eV. Sous une pression de 10.7 GPa, la conductivité optique est très différent, avec la disparition du gap et une augmentation très forte du poids spectral à faible énergie (pic de Drude) : ce sont les

signatures attendues pour une transition isolant-métal. De plus, l'affinement permet de retrouver les deux contributions supplémentaires attendues pour un métal corrélé à proximité immédiate de la ligne de Mott (voir figure I.13 (a) et (b)). L'ensemble de ces résultats de conductivité optique indique que GaTa_4Se_8 subit une transition isolant-métal sous pression de type Mott-BC (voir figure I.13 (c)). En retour, cela constitue une preuve forte du caractère isolant de Mott des composés AM_4Q_8 .

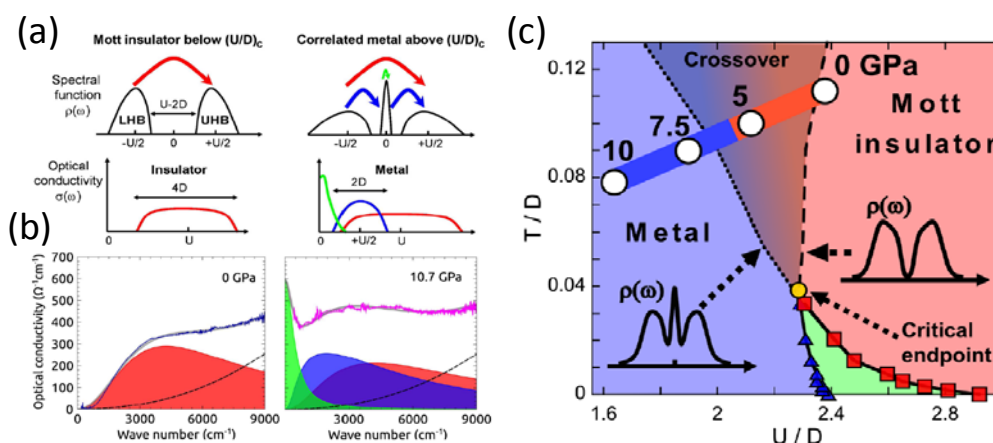


figure I.13 (a) Vue schématique de l'évolution de fonction spectrale et de la conductivité optique dans un isolant de Mott et dans un métal corrélé, lors d'une transition d'une transition de type Mott-BC (voir partie I.1.2.2), d'après réf. [32] U représente la répulsion coulombienne intrasite et D la demi-largeur de bande. D est donc relié à la largeur de bande W par $W = 2D$; (b) Affinements de la conductivité optique de GaTa_4Se_8 à 0 et 10.7 GPa par des contributions de type Drude-Lorentz. La contribution en rouge représente l'excitation principale entre LHB et UHB. A 10.7 GPa, le franchissement de la transition métal-insolant conduit à l'apparition d'un pic de quasiparticule dans la fonction spectrale, qui génère deux nouvelles excitations en conductivité optique : un pic de Drude (représenté en vert) et une excitation centrée sur l'énergie $U/2$ entre le pic de quasiparticule et le pic de Q (représentée en bleu). (c) Diagramme de phase théorique (T/D , U/D) pour un isolant de Mott à une bande. Les points en blanc correspondent à la position dans le diagramme de phase des mesures réalisées sous pression; d'après la réf. [31].

I.1.3.4 L'oxyde de Vanadium ($\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x$) $_2\text{O}_3$

Le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 , ainsi que l'ensemble des nombreuses phases d'oxydes de vanadium (VO , V_2O_3 , phases de Magnéli $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$, VO_2 , phases de Wadsley $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$) sont largement étudiés depuis une cinquantaine d'années pour leurs transitions isolant-métal en température ou leurs transitions de Mott. Cette famille de matériaux, est connue pour ses corrélations électroniques fortes. Le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 , ou plus particulièrement le système substitué au chrome ($\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x$) $_2\text{O}_3$ constitue l'archétype du système isolant de Mott et est le système de prédilection pour illustrer les études théoriques dans les systèmes isolants de Mott. La mise en forme en couches minces de ce matériau ($\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x$) $_2\text{O}_3$ pour des applications mémoires liées à la transition de Mott constitue le sujet principal de cette thèse. La description du matériau ainsi que ses propriétés seront largement détaillées dans le second chapitre de cette thèse.

I.1.4 Transition isolant-métal dans d'autres systèmes fortement corrélés

Au-delà des précédents exemples d'isolants de Mott canoniques et de leurs transitions isolant-métal associées, bien d'autres systèmes corrélés possèdent eux aussi des TMI en température. Cependant, ces TMI ne sont en aucun cas des transitions de Mott (Mott-BC, Mott-FC ou Mott-TC), comme décrit dans la section I.1.2.2, mais correspondent à chaque fois à une transition de type CSB-TC car elles sont toujours associées à une brisure de symétrie cristallographique. La figure I.14 recense différents matériaux faisant apparaître ce type de transition CSB-TC dans des systèmes isolants à bande demi-remplie comme les composés CaRuO_4 ($T_{\text{TMI}}=357\text{K}$), [33] NbO_2 ($T_{\text{TMI}}=1070\text{K}$) [34], ainsi que les perovskites de type ANiO_3 (avec $A=\text{Pr, Nd}$) [35],[36] ou encore les oxydes de vanadium VO_2 ($T_{\text{TMI}}=340\text{K}$) [37] ou le sesquioxyde de vanadium pur V_2O_3 ($T_{\text{TMI}}=185\text{K}$).

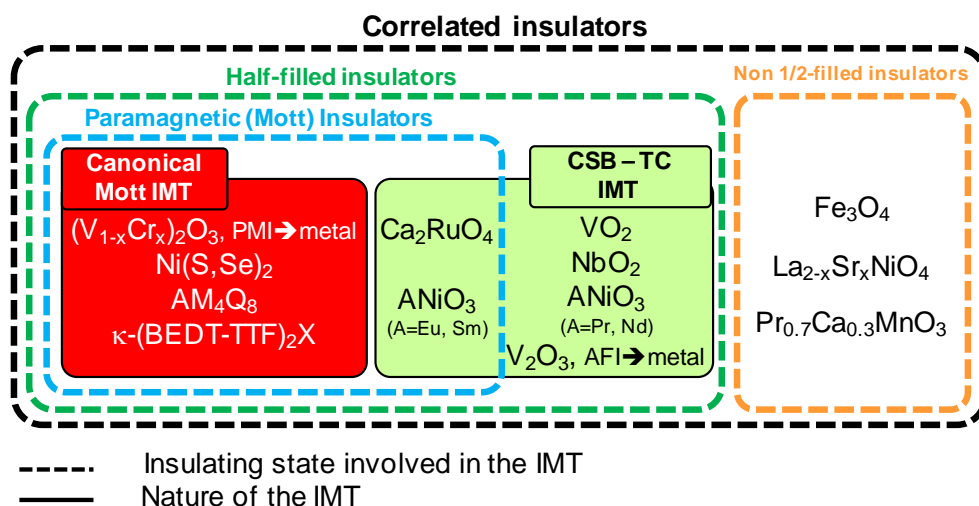


figure I.14 Classification des transitions isolant-métal dans différents types de systèmes corrélés

Comme illustré avec le cas de l'oxyde de vanadium VO_2 (figure I.15), le diagramme de phase température-pression de ces systèmes corrélés demi-remplie, contrairement à celui des isolants de Mott (voir figure I.5 et figure I.6), montre une TMI en température séparant une phase isolante à basse température, d'une phase métallique à haute température avec des structures cristallographiques différentes (ce qui diffère d'une transition de Mott) [38,39].

Par ailleurs, il existe aussi des transitions isolant-métal dans des systèmes corrélés non demi-remplie. Par exemple, dans les systèmes à valence mixte, des TMI sont possibles et sont associées à un ordre de charge, observé par exemple dans certains oxydes tels que pour $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$, ou encore le composé $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [40]. Ces TMI sont là aussi associées à une brisure de symétrie cristallographique et sont donc là encore de type CSB-TC.

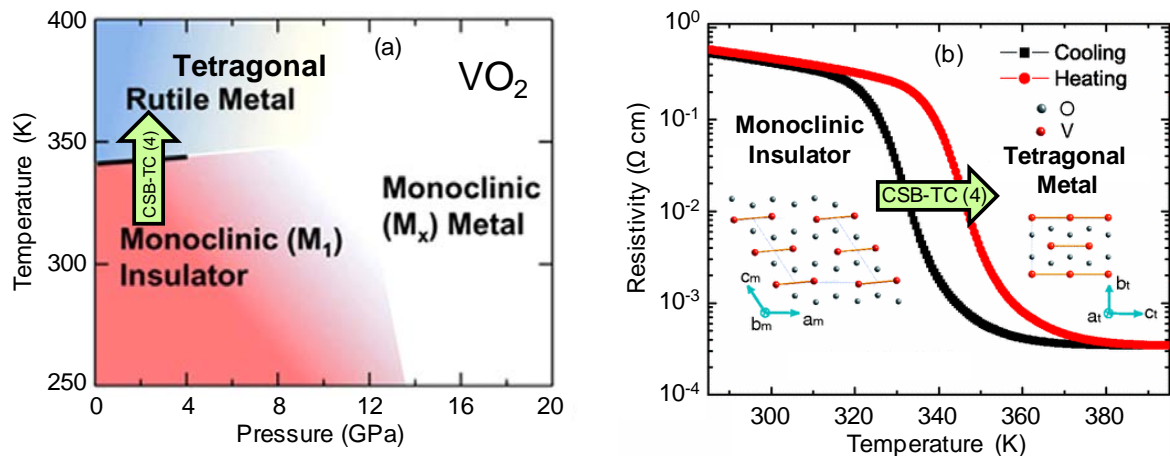


figure 1.15 (a) Diagramme de phase température-pression de l'oxyde de vanadium VO₂ ; (b) Mesures de résistivité en fonction de la température pour le composé VO₂, on voit la TMI de type CSB-TC avec le passage d'une structure isolant monoclinique à basse température vers la phase métallique à haute température avec une structure tétragonale [38].

Finalement, on constate qu'il existe un grand nombre de systèmes corrélés réels et que beaucoup de ces systèmes présentent des transitions isolant-métal. Ces transitions, quelle que soit leur nature, présentent un grand intérêt applicatif. En effet, il est possible de contrôler ces TMI à l'aide de différents paramètres (température, pression physique, etc...) et d'induire dans ces matériaux des changements brutaux de résistivité de plusieurs ordres de grandeur. L'intérêt est de pouvoir piloter l'état de résistance de ces matériaux et finalement de stabiliser des états de résistance bien définis, auxquels on pourrait associer des « 0 » ou « 1 », les deux états logiques nécessaires pour réaliser une mémoire. Dans de tels cas où la propriété mémoire est associée à l'état de résistance du matériau, on nomme ces mémoires des ReRAMs pour « Resistive Random Access Memories ». Cependant, jusqu'ici les seuls paramètres que nous avons mis en avant pour induire ce type de transitions isolant-métal (température, pression physique, dopage, etc...) dans ces systèmes corrélés ne paraissent pas vraiment adaptées pour des applications en microélectronique, et notamment dans le domaine des mémoires. Dans les composants utilisés en microélectronique, le paramètre de contrôle est presque exclusivement de nature électrique. Dans les systèmes corrélés, la mise en évidence de ce type de transitions isolant-métal par application d'impulsions électriques a permis d'envisager leur utilisation en tant que matériaux pour mémoires ReRAM. La partie suivante a donc pour but de référencer les différentes avancées dans ce domaine de recherche que sont les transitions résistives induites par impulsions électriques, et les différents mécanismes associés.

I.2 Transition résistive induite par impulsions électriques dans les systèmes corrélés

I.2.1 Principaux mécanismes de transition résistive induits par l'application d'impulsions électriques dans les systèmes corrélés

Actuellement, différents types de mémoires RAM (Random Access Memory) émergentes sont développés dans le but de remplacer, à terme, les mémoires Flash. En effet, si cette technologie domine actuellement le marché des RAM non-volatiles, elle présente néanmoins de nombreuses limites, notamment en terme d'intégration (augmentation de la densité mémoires pour un même volume), de temps d'écriture/effacement, ou de consommation d'énergie (liée aux tensions d'écriture/effacement). Il existe différents types de mémoires émergentes basées sur des propriétés fondamentalement différentes. Les principaux types sont les PCRAM pour « Phase-Change RAM » [41,42] (basées sur un changement d'état du matériau avec le passage d'amorphe à cristallin), les MRAM pour « Magnetic RAM » [43,44] (mémoires magnétiques, dont les propriétés sont liées à l'orientation de spin) et les ReRAM pour « Resistive RAM » [45] (basées sur un changement d'état de résistance du matériau). Le domaine des mémoires ReRAM, est actuellement l'un des plus prometteurs dans le remplacement de la technologie Flash, et fait l'objet de nombreuses études.

Finalement, une grande variété de matériaux sont connus pour présenter des transitions résistives sous l'application de courtes impulsions électriques. Tous ces matériaux font donc partie des candidats pour les mémoires ReRAM. Cependant, le mécanisme induisant la transition résistive peut être de nature très différente en fonction des matériaux considérés. La figure I.16 présente une classification de l'ensemble des mécanismes qui permettent d'induire des transitions résistives par application d'impulsions électriques dans un matériau fonctionnel. Nous présentons ci-dessous les différents mécanismes possibles, uniquement dans les systèmes fortement corrélés.

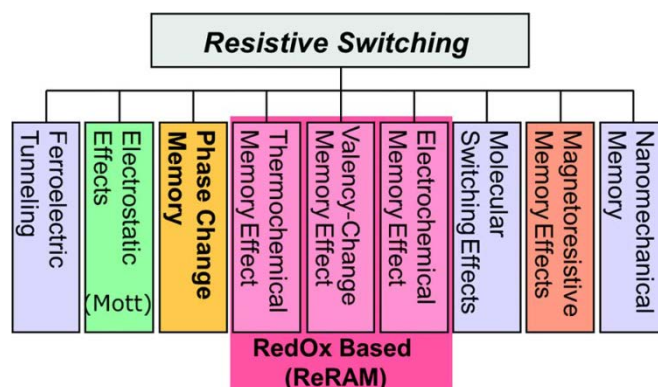


figure I.16 Taxinomie des différents mécanismes possibles mis en jeu dans les ReRAMs.[41,46]

1.2.1.2 Transition résistive liée à une TMI en température induite par impulsion électrique avec effet Joule

Dans la partie I.1.2.2, nous avons défini deux types de transitions isolant-métal en température, avec (transition CSB-TC) ou sans brisure de symétrie (Mott-TC). Quelle que soit la transition considérée, il est possible d'utiliser des impulsions électriques pour générer un effet thermique, et ainsi obtenir une transition isolant-métal. En effet, l'application d'un champ électrique à $T < T_{TIM}$ peut amener à un chauffage par effet Joule et une augmentation de la température locale du système. Cela peut permettre de passer la température de transition T_{TIM} et ainsi amener brutalement à un fort changement de la résistance de l'échantillon.

Ce type de mécanisme thermique est possible pour des métaux corrélés situés juste en dessous de la ligne de Mott (voir figure I.6). En outre, la possibilité d'induire ce type de transition a été confirmée récemment par une étude théorique via des calculs de DMFT [47]. Dans des composés tels que $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (avec $x=0.01$) [48] ou $NiS_{2-x}Se_x$ (avec $x=0.45$), [49][50] l'application d'un champ électrique peut induire par effet Joule une transition volatile entre une phase métallique basse température et une phase isolant de Mott paramagnétique haute température. Ce type de transition a notamment été décrit dans divers papiers de l'équipe de J.M. Honig sur des monocristaux. Une étude plus récente sur le composé $GaTa_4Se_8$ sous pression met aussi en évidence le rôle possible d'impulsions électriques qui induisent un chauffage par effet Joule lorsque celui-ci est proche de la ligne de Mott.[30] Les transitions dans les matériaux mentionnés ci-dessus sont toutes de type Mott-TC et induisent une augmentation brusque et importante de résistance du matériau pendant la durée du pulse. La transition est dite volatile (l'état de haute résistance est stabilisé uniquement pendant l'application du champ électrique).

De la même manière, des TMI dues à des mécanismes thermiques induits par champ électriques peuvent être générées dans les matériaux présentant une transition de type CSB-TC, tels que: VO_2 , [51,52] NbO_2 , [53] Ca_2RuO_4 , [54,55] ou encore V_2O_3 pur [48,56] à basse température sous la ligne de transition AFI-Métal (voir figure I.14), ou la magnétite Fe_3O_4 . [57], [58]. Ces transitions induites par effets thermiques sont quasiment toutes de type volatile et apparaissent au dessus d'un échauffement thermique seuil, lié à un effet Joule. Les matériaux présentant ce type de transitions volatiles liées à un échauffement seuil peuvent servir par exemple de sélecteurs dans des mémoires ReRAM en architecture cross-bar, dans le but de supprimer les courants de fuite indésirables, qui pourraient faire transiter involontairement le matériau actif de la mémoire (cf.[59]). Cependant, des transitions résistives non-volatiles (c-à-d où l'état de basse résistance est stabilisé et subsiste même après l'arrêt de l'impulsion électrique) peuvent aussi être obtenues par cette méthode pour des systèmes corrélés isolants, en contrôlant finement la température du système à l'intérieur même du domaine hystérétique de la transition du premier ordre. Ce type de transition non-volatile induite par effet thermique a été démontré notamment avec le composé VO_2 . [60,61]

Cependant, il est à noter que ce type de transition pour des applications ReRAM n'a que très peu été étudié pour le moment.

1.2.1.3 Isolants de Mott et mémoires de type RedOx

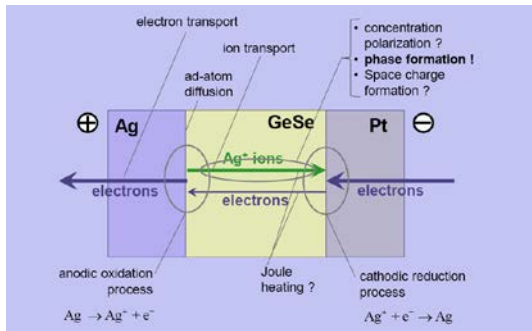
En contrôlant finement le type d'impulsions électriques appliquées au matériau et en fonction de la nature du système, il est possible d'induire des effets très différents d'un simple chauffage par effet Joule. C'est notamment le cas dans les mémoires dites de type RedOx mettant en jeu des processus d'oxydoréduction. Les transitions résistives basées sur des phénomènes RedOx sont l'un des domaines les plus étudiés en ce qui concerne les mémoires de type ReRAM, et ont fait l'objet de nombreux articles de revues [41,42,45]. Ces systèmes sont basés sur des oxydes de métaux de transitions non stœchiométriques (condition *sine qua non*). Les mécanismes possibles dans ces types de mémoires RedOx sont au nombre de trois (voir figure I.17 pour le détail des différents mécanismes):

- ECM (« Electrochemical Metallization Memories ») : ce sont des mémoires RedOx faisant intervenir des phénomènes interfaciaux d'oxydoréduction du matériau d'électrode qui amènent à la formation d'un filament conducteur par migration de cations du matériau d'électrode (par exemple : $\text{Ag}_{\text{electrode}} \rightarrow \text{Ag}_{(\text{filament})}^+ + \text{e}^-$) au sein de la matrice isolante (par exemple à base de GeSe_{2-x}) (voir figure I.17(a)).
- VCM : pour « Valence Change Memories » dans ce type de mémoires, le mécanisme mis en jeu est lié à la migration d'ions d'oxygène sous champ électrique. C'est un mécanisme de type bipolaire (nécessité de changer le sens du courant entre le SET et le RESET).
- TCM : pour « Thermo-Chemical Memories ». Dans ce cas, on a un mécanisme de type fusible/anti-fusible, piloté par un fort effet de chauffage qui va tendre à réduire l'oxyde de métal de transition. Dans le cas de NiO, la transition SET (transition haute \rightarrow basse résistance) correspond à la formation d'un filament conducteur de Ni dans une matrice de NiO. La transition RESET (transition inverse basse \rightarrow haute résistance) est elle-aussi contrôlée par la température et ne nécessite pas d'inverser la polarité du pulse par rapport au SET (mécanisme de type unipolaire).

Processes during switching

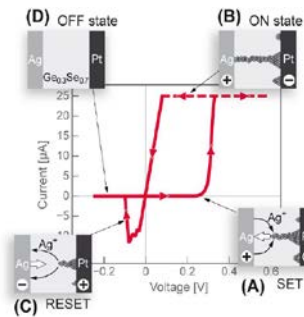
ECM cells

Electrochemical Metallization memories



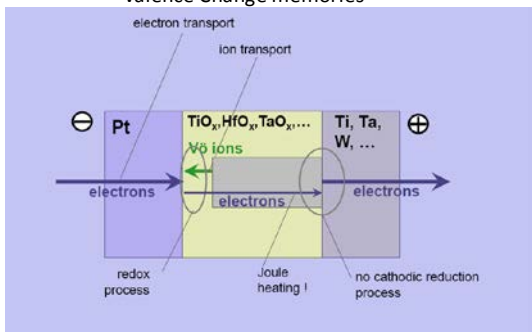
Examples

Ag/GeSe_{2+x}/Pt cell

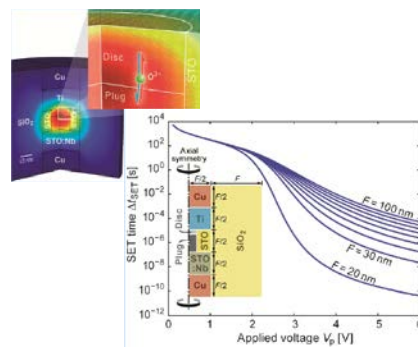


VCM cells

Valence Change memories

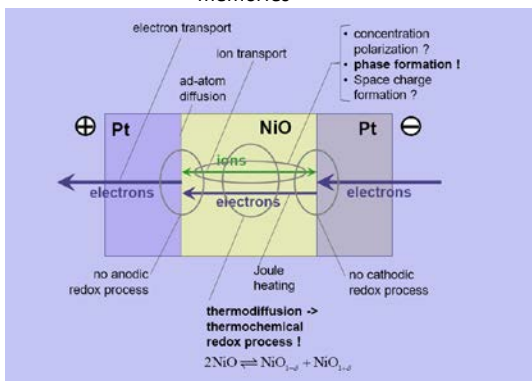


Ti/STO/STO:Nb cell



TCM cells

Thermochemical (fuse-antifuse) memories



Pt/CuO/Pt cell

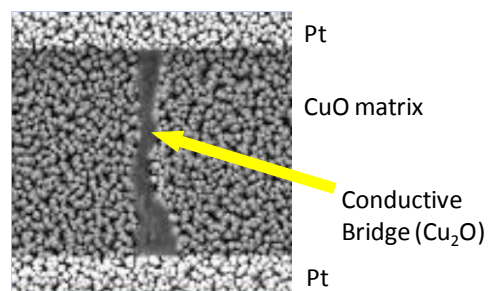


figure I.17 Différents mécanismes de transitions résistives recensés pour les mémoires RedOx.[62]

Dans des oxydes de métaux de transitions non stœchiométriques tels que SrTiO_{3-x} , TiO_{2-x} , HfO_{2-x} ou encore $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}$, la migration d'ions oxygène le long de joints de grains ou de dislocations sous l'effet d'un champ électrique, induit un changement de valence du cation au niveau de ces défauts. Ceci amène à une transition locale du matériau, d'un état isolant de bande (orbitales d^0 vides et cation dans son état de valence le plus haut, par exemple Ti^{4+}), vers un état métallique correspondant à l'état isolant dopé (orbitales d partiellement remplies $d^{+\delta}$ et cation de valence inférieure, par exemple Ti^{3+}). Dans des oxydes tels que SrTiO_{3-x} , TiO_{2-x} , HfO_{2-x} ou encore $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}$, ces mécanismes permettent de réaliser des transitions résistives réversibles, de type bipolaire (c.-à-d. qu'il est nécessaire de changer le sens du courant entre le SET et le RESET), liées à la formation/destruction d'un chemin percolant conducteur entre les deux électrodes au sein de la matrice isolante. [42],[63],[45],[55] Ce phénomène d'électro-migration peut aussi avoir lieu uniquement dans une zone relativement restreinte (proche de l'interface avec l'électrode) appelée « disque » : dans ce cas la transition résistive est aussi de type bipolaire et fait intervenir une modification de la barrière de Schottky au niveau du disque (cf. exemple figure I.17(b)). Ce phénomène est par exemple possible dans des cellules de type $\text{SrRuO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3/\text{Ag}$. [64] De manière générale, deux conditions sont requises pour que ce mécanisme RedOx de type VCM intervienne. Il est tout d'abord absolument nécessaire que l'oxyde de départ soit non-stœchiométrique. Dans les VCM, la première transition de SET, appelée également étape de "forming", joue un rôle particulier : elle fait diffuser et réorganise les lacunes d'oxygène, soit sous forme de filament conducteur, soit par accumulation près d'une des deux électrodes. La deuxième condition concerne la nature des électrodes. La plupart des VCM fonctionnent en effet avec deux électrodes différentes, dont au moins l'une des deux joue un rôle actif dans les processus RedOx. Ainsi, il est important de noter qu'il est impossible d'induire des transitions de type VCM dans une cellule mémoire constituée d'un oxyde stœchiométrique et de deux électrodes identiques relativement inertes vis-à-vis de l'oxygène comme TiN.

Comme nous l'avons montré en partie I.1.2.2, le contrôle du remplissage électronique dans les isolants de Mott est une des manières d'induire des transitions résistives importantes. Dans le cas d'isolants de Mott oxydes, on comprend assez vite qu'il est possible de générer là aussi de la non-stœchiométrie et d'obtenir des mémoires basées sur des mécanismes de type RedOx, soit de type VCM soit de type TCM. Des mécanismes de types migration d'ions d'oxygène ont en effet été observés dans des isolants de Mott, ou matériaux corrélés, tels que La_2CuO_4 [63], $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [65–67], ou encore $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [68,69]. D'autre part, des transitions de type fusible/antifusible (TCM) ont été rapportées dans de nombreux isolants de Mott à base d'oxydes de métaux de transitions, par exemple dans le cas de NiO, [70,71] CuO [72,73] et CoO [74], de même que pour Fe_3O_4 [75] et MnO_x . [76] Le plus étudié de ces systèmes corrélés lié à un mécanisme de type TCM est sans aucun doute l'oxyde de nickel NiO. Dans ce composé, de nombreuses études ont montré que la transition résistive, pendant le SET, est liée à la création de filaments métalliques de Ni, grâce à la migration ionique induite thermiquement par le champ électrique appliqué. La transition résistive lors de la

phase de RESET (la transition étant réversible) est elle uniquement liée à la dissolution du filament par effet Joule induit par impulsion électrique [70,71,77]. La transition résistive dans CuO est de même nature que dans NiO, mais est associée à la formation/destruction d'un filament conducteur, non pas formé du métal pur cette fois, mais constitué d'une phase réduite de type Cu₂O [73]. A l'inverse, il a été proposé pour l'oxyde de cobalt CoO un mécanisme de transition résistive liée à la formation d'une phase oxydée Co₃O₄ [76].

1.2.1.4 Transitions résistives induites par claquage diélectrique

Depuis le début de ce chapitre, nous avons montré que la plupart des transitions résistives induites dans les isolants de Mott, ou plus largement dans les systèmes corrélés pouvaient être expliquées simplement soit grâce à des mécanismes de chauffage par effet Joule qui amènent à une TMI locale, soit par des effets de changement de structure électronique locale induit par des mécanismes RedOx (type migration de lacunes d'oxygène ou encore de cations). Cependant, différents travaux sur des systèmes corrélés ont montré des transitions résistives dont le mécanisme ne correspond pas à ceux mentionnés précédemment. C'est le cas notamment pour la transition résistive volatile découverte dans les isolants de Mott quasi-unidimensionnels Sr₂CuO₃ et SrCuO₂ par Taguchi *et al.*, [78] ou encore pour la phase isolante (liée à un ordre de charge) du composé La_{2-x}Sr_xNiO₄ [79]. Le mécanisme expliquant les transitions résistives dans ces matériaux, est ici de type claquage diélectrique, auquel on peut associer un champ seuil au dessus duquel a lieu la transition. Dans ces matériaux, le champ seuil associé à la transition est de l'ordre de 10²-10⁴V/cm. Plus récemment, il a été découvert d'autres matériaux présentant ce type de transition, comme dans la famille des isolants de Mott chalcogénures des AM₄Q₈ (A = Ga, Ge; M = V, Nb, Ta, Mo; Q = S, Se, Te) [80,81] ou encore pour des isolants de Mott moléculaires tels que K-TCNQ [82], ou K-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br [83]. C'est dans ce contexte que de nombreuses études théoriques ont été menées dans le but de comprendre les mécanismes de claquage diélectrique induits par l'application de forts champs électriques dans les isolants de Mott. Cependant, la plupart de ces travaux théoriques concernent uniquement le claquage diélectrique par effet Zener [84–87]. Par exemple, des études ont été menées par calculs de diagonalisation exacte en considérant une simple chaîne de Hubbard 1-D [84–86,88] ou encore en utilisant la DMFT à ses limites de grandes dimensionnalités [89]. Toutes ces études théoriques prédisent un comportement I-V (courant-tension) non-linéaire, et l'existence d'un champ seuil (E_{th}) au dessus duquel apparait une phase métallique. Ce claquage diélectrique par effet Zener a lieu lorsque le champ électrique est tellement fort qu'il fait descendre l'énergie de la bande de conduction (ou la Upper Hubbard Band) de la valeur du gap. Si la distance nécessaire à cet abaissement est suffisamment courte, cela permet alors la conduction électronique par effet tunnel (voir figure I.18). Ce type de comportement de claquage diélectrique par effet Zener dans des isolants de Mott est prédit pour des valeurs de champ électrique de l'ordre de 10⁶-10⁷V/cm [84–86].

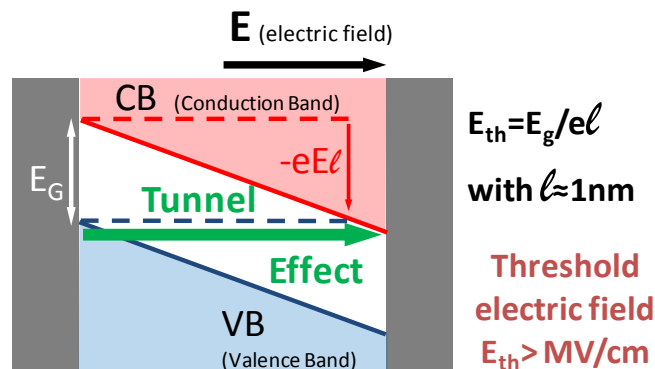


figure I.18 Claquage diélectrique par effet Zener, le très fort champ électrique fait s'incurver les bandes de valence et de conduction jusqu'à permettre la conduction électronique par effet tunnel entre les deux bandes au même niveau d'énergie. Les champs seuils nécessaires pour créer ce type de claquage diélectrique par effet Zener sont de l'ordre de plusieurs MV/cm.

Or, ces valeurs de champs électriques sont à peu près de deux ordres de grandeur au dessus des valeurs de champs seuils observées expérimentalement dans les isolants de Mott [78,79,81,83]. En conséquence, les transitions résistives volatiles induites dans ces isolants de Mott ne peuvent être expliquées à l'aide d'un scénario de type claquage diélectrique par effet Zener.

Des études plus récentes ont permis de montrer que le phénomène permettant d'induire des transitions résistives dans ces isolants de Mott était lié à un claquage diélectrique initié par un phénomène d'avalanche électronique induit par champ électrique. La partie suivante décrira plus en détail les preuves expérimentales, ainsi que le modèle théorique permettant de décrire ce phénomène d'avalanche électronique dans les isolants de Mott.

1.2.2 Claquage diélectrique lié à un phénomène d'avalanche électronique induit par champ électrique dans les isolants de Mott

1.2.2.1 Mécanisme d'Avalanche électronique dans les AM_4Q_8

Les nombreuses études sur les isolants de Mott de la famille des AM_4Q_8 ($A = \text{Ga, Ge}$; $M = \text{V, Nb, Ta, Mo}$; $Q = \text{S, Se, Te}$) ont permis de montrer leur extrême sensibilité à l'application d'impulsions électriques [80,81,90,91]. Lorsque le champ électrique appliqué au matériau excède un champ seuil E_{th} de l'ordre de quelques kV/cm, cela induit alors une chute brutale de la résistance du matériau. On peut voir sur la figure I.19(b) l'évolution typique en fonction du temps du courant $I(t)$ et de la tension $V_{sample}(t)$ pour un cristal de GaV_4S_8 pendant la durée

d'application d'impulsions électriques sur un circuit composé d'un cristal de GaV_4S_8 connecté en série avec une résistance (R_{load}).

Comme on peut le voir sur le schéma figure I.19 (a) et (b), on observe une brutale chute de la tension concomitante à une brusque augmentation du courant à travers l'échantillon, lorsque les tensions initiales excèdent la tension seuil (V_{th}), ou plus précisément le champ seuil E_{th} ($E_{\text{th}}=V_{\text{th}}/d$, où d est la distance inter-électrodes) représenté par la ligne rouge en pointillés dans la figure I.19(b).

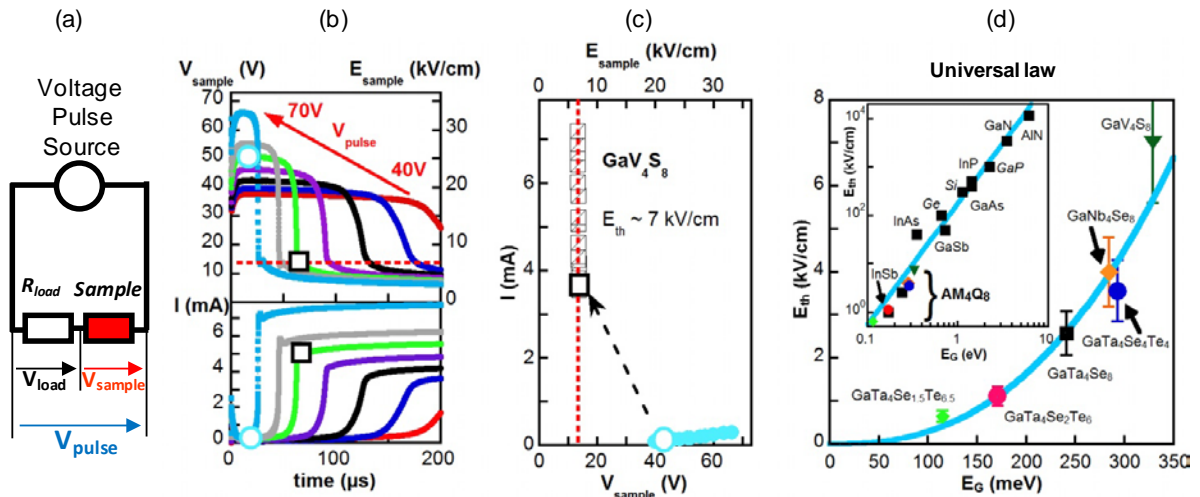


figure I.19 (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures sous impulsions électriques, l'échantillon est placé en série avec une résistance R_{load} et un générateur d'impulsions de tension. (b) Dépendance de la tension et du courant de l'échantillon (monocristal de GaV_4S_8) en fonction du temps pendant la durée d'application de l'impulsion électrique (ici $200\mu\text{s}$) pour différentes valeurs de tensions appliquées au circuit. Juste au dessus d'une valeur de tension seuil de $\sim 12\text{V}$ (équivalent à 7kV/cm), une transition résistive a lieu après un temps $t_{\text{délais}}$, qui diminue quand la tension au niveau de l'échantillon augmente (champ électrique). Toutes les transitions visibles ici pendant l'impulsion sont de type volatile, c'est-à-dire que la résistance de l'échantillon avant et après impulsion reste inchangée. (c) Caractéristique courant-tension (I - V) mesurée pendant l'impulsion avant transition volatile (cercles bleus) et après (carrés ouverts) pour différentes valeurs de tensions appliquées au système. D'après réf. [92].

Ces transitions correspondent à des transitions résistives volatiles entre un état de haute résistance et un état de basse résistance. Ainsi, la résistance revient à son état de résistance initial après l'arrêt de l'impulsion électrique. Il est important de noter que ce type de transition ne peut être expliqué par une TMI contrôlée par la température (comme décrit dans la partie I.1.2.2) : les isolants de Mott de la famille des AM_4Q_8 ne présentent en effet aucune TMI en température.[93] De plus, en estimant, par le calcul, les énergies générées pendant l'impulsion, et la dépendance en température du système activé, on constate que l'effet Joule généré par l'impulsion ne peut expliquer la transition résistive observée. On observe sur la figure 16 que la transition résistive apparaît pour un champ électrique seuil de quelques kV/cm seulement ($\sim 7\text{kV/cm}$ pour GaV_4S_8). Elle survient après un temps caractéristique

appelé $t_{\text{délais}}$ qui diminue quand la tension appliquée à l'échantillon augmente. Le fait le plus marquant de cette caractéristique $V(t)$ est le fait que la tension V_{sample} , après la transition résistive, atteint toujours la même valeur ($V \sim 12V$), quelque soit la valeur de tension de l'impulsion électrique initiale. De plus, cette valeur correspond exactement à la valeur du champ seuil ($E_{th} \sim 7kV/cm$), valeur minimale permettant d'induire la transition résistive. De ce fait, les composés de la famille des AM_4Q_8 présentent une caractéristique I-V (courant-tension) vraiment spécifique avec deux « branches » bien distinctes (voir figure I.19 (c)). La première branche correspond à l'état non transité du système et suit une loi Ohmique. La deuxième branche, qui est quasi-verticale, correspond à la valeur de tension seuil (ou champ seuil) et donc à l'état transité du système (correspondant à la ligne rouge en pointillés figure I.19 (c)). Tous les composés de la famille des AM_4Q_8 présentent le même type de caractéristiques I-V avec un champ électrique seuil compris entre 1 et 10kV/cm [81]. Finalement, on constate que l'amplitude du champ électrique seuil dans les composés AM_4Q_8 ainsi que leur caractéristique I-V, sont très similaires à celles observées pour des effets d'avalanche électronique dans les semi-conducteurs à faible gap [94]. Ces similitudes ont permis d'avancer l'idée selon laquelle les transitions résistives induites par un champ électrique dans les isolants de Mott sont elles aussi induites par un phénomène d'avalanche électronique [92]. Dans les semi-conducteurs, le champ seuil lié au phénomène d'avalanche électronique évolue selon une loi de puissance en fonction du gap, régi par une loi empirique universelle $E_{th} \propto E_G^{2.5}$ [95,96]. Sur la figure I.19 (d) on constate que pour les composés isolants de Mott à faible gap de la famille des AM_4Q_8 on suit la même variation du champ seuil en fonction du gap de Mott-Hubbard [92]. Ce comportement selon la même loi de puissance que celle observée pour des effets d'avalanche électronique dans les semi-conducteurs à faible gap, est une preuve forte mettant en évidence le mécanisme d'avalanche électronique de la transition résistive induit par l'application d'un champ électrique dans les isolants de Mott de la famille des AM_4Q_8 .

1.2.2.2 Avalanche électronique : le modèle de Fröhlich

Dans les semiconducteurs conventionnels comme Si, Ge ou GaAs, l'avalanche électronique est la conséquence d'une ionisation par impact : accélérés par le champ électrique, les électrons dans la bande de conduction peuvent gagner assez d'énergie pour ioniser un atome par impact. Ce phénomène génère des paires électrons-trous et promet de nouveaux électrons dans la bande de conduction. La répétition de ce processus conduit à une multiplication des porteurs si le taux d'ionisation excède le taux de recombinaison électron-trous. Une bonne illustration d'une telle avalanche électronique dans GaAs est présentée dans la référence [97].

Les fondements des théories de claquage diélectrique induits par les champs électriques dans les semiconducteurs classiques ont été posés il y a plus de 70 ans par Fröhlich et Seitz.[98–100] Leurs travaux pionniers les ont conduits à distinguer deux régimes différents. Le premier, qui correspond à une limite "propre", intervient à basse température dans des semiconducteurs ultra purs qui possèdent un libre parcours moyen élevé : le processus d'avalanche est alors initié par les rares électrons disponibles dans la bande de conduction, qui gagnent de l'énergie indépendamment les uns des autres. Dans ce régime, le gain d'énergie des électrons induit par le champ électrique n'est limité que par la diffusion électron-phonon. Comme celle-ci augmente avec la température, le champ seuil E_{th} croit également avec T dans ce régime.

Le second régime, dit "sale", est susceptible d'apparaître à haute température lorsque la diffusion électron-électron devient importante et dans la situation réaliste où des défauts induisent des niveaux discrets dans le gap. Fröhlich considère la densité d'états de défauts spécifiques (voir figure I.20 (a)). Le gap d'énergie entre l'état fondamental des électrons piégés dans les niveaux de défauts et la bande de conduction vaut ϵ_G ; plusieurs niveaux de défauts excités se distribuent en niveaux discrets sur une plage d'énergie $\Delta\epsilon$ sous la bande de conduction (BC). A l'inverse des électrons situés dans la BC, les électrons piégés ne peuvent pas être accélérés par le champ électrique, cependant, leur densité est suffisamment grande pour induire une diffusion efficace des électrons de conduction.

La théorie de Fröhlich de claquage diélectrique dans la limite sale repose sur le bilan énergétique des électrons du système. Une puissance est ainsi apportée aux électrons de conduction accélérés par le champ électrique (gain P_{in}), et de la puissance est cédée par les électrons localisés vers le réseau (voir figure I.20 (c)). Sous champ électrique, la température électronique T_e augmente et s'écarte de la température de réseau T_0 jusqu'à ce que les deux puissances (P_{in} et P_{out}) s'équilibrent (voir figure I.20 (d)). Cependant, ce système devient instable au-dessus d'un champ électrique seuil, où ces deux valeurs ne peuvent plus s'équilibrer de part la valeur finie du couplage électron-réseau qui limite P_{out} . La température électronique augmente alors de manière drastique, ce qui permet une ionisation par impact et une multiplication du nombre de porteurs.

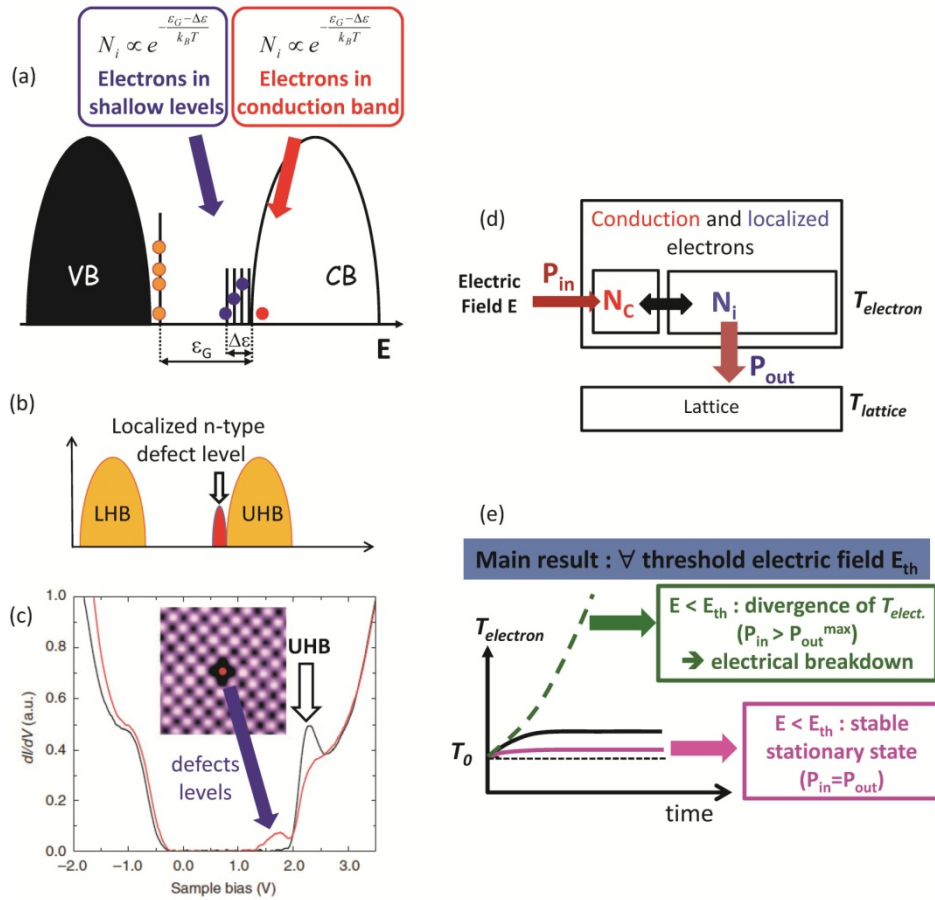
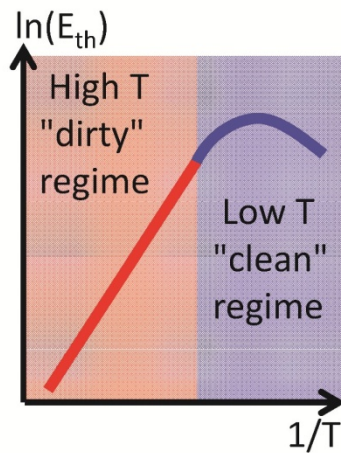


figure I.20 Description schématique des principaux ingrédients du claquage diélectrique en régime sale selon le modèle de Fröhlich. (a) densité d'états de défauts dans un semiconducteur considérée par Fröhlich : un gap ϵ_G apparaît entre le niveau fondamental de l'impureté et la bande de conduction (BC), ainsi que des niveaux de défauts excités répartis sur une fenêtre d'énergie $\Delta\epsilon$ située sous la BC. Les électrons peuplant les niveaux de défauts excités (N_i) et la bandes de conduction (N_c) sont indiqués en bleu et en rouge. (b) Densité d'états typique des isolants de Mott légèrement dopés n, selon les Réf.[101] et [102]. Un pic de DOS lié au dopage contigu à la Upper Hubbard Band. (c) Preuve expérimentale de l'existence de tels niveaux de défauts révélés par études STM/STS effectuées près (courbe rouge) et loin (courbe noire) d'une lacune de Cl dans $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. Extrait de la Réf.[103]. (d) Bilan énergétique des électrons dans le modèle de Fröhlich. Les électrons possèdent une température distincte de celle du réseau. Les puissances P_{in} et P_{out} correspondent, respectivement, au gain d'énergie apporté par le champ électrique et à l'énergie cédée au réseau. (e) Evolution temporelle de la température électronique pour différentes valeurs du champ électrique. Le claquage diélectrique intervient au-dessus d'un champ électrique seuil E_{th} .

A l'inverse de l'avalanche électronique classique en limite propre, liée à des électrons indépendants de haute énergie, le processus en limite sale est collectif, et l'augmentation d'énergie est partagée par tous les électrons présents dans la bande de conduction [98]. La prédiction principale de ce modèle en limite sale est que le champ électrique seuil doit présenter un comportement thermiquement activé :

$$E_{th} \propto \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{4kT}\right) \quad (\text{Eq. 1})$$

(a) Prediction of Fröhlich model



(b) Experimental dependence $E_{th}(T)$

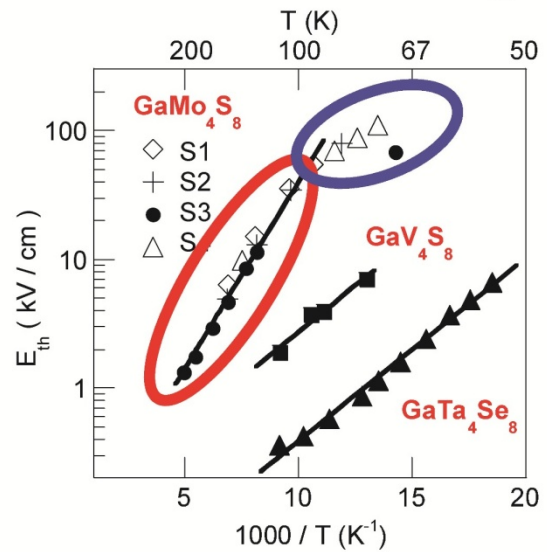


figure I.21 Evolution du champ électrique seuil E_{th} avec la température. (a) Prédiction théorique de Fröhlich dans les limites sale (haute température) et propre (basse température). (b) Dépendance en température de E_{th} pour trois composés AM_4Q_8 . Dans le cas de $GaMo_4S_8$, quatre échantillons (S1-S4) ont été mesurés. Les lignes en noir correspondent à des fits utilisant l'équation (1)

La figure I.21 montre les dépendances en température du champ électrique seuil E_{th} obtenues pour plusieurs monocristaux de $GaMo_4S_8$. J'ai réalisé ces mesures au début de ma thèse sur des monocristaux synthétisés par M. Potel à l'ISCR Rennes. Deux régimes de température apparaissent dans ces échantillons. Le régime basse température se caractérise par une saturation de E_{th} , avec une valeur maximale de 110 kV/cm vers 75K, alors que le régime haute température ($T > 125$ K) suit le comportement activé prédit par l'équation 1 avec $\Delta\varepsilon = 230$ meV. Ce comportement est en accord remarquable avec plusieurs prédictions clés de la théorie de Fröhlich : existence d'un champ seuil, de deux régimes de température et d'une loi activée à haute température. Ce comportement apparaît également dans deux autres composés AM_4Q_8 , à savoir GaV_4S_8 et $GaTa_4Se_8$, avec $\Delta\varepsilon$ respectivement égal à 114 et 112 meV dans GaV_4S_8 et $GaTa_4Se_8$.

Ces comparaisons expérience-modèle donnent une deuxième indication, selon laquelle, la transition résistive dans les AM_4Q_8 a pour origine la création d'électrons chauds. Elles montrent également que, comme dans les semiconducteurs classiques, une avalanche électronique peut exister dans les isolants de Mott, ce qui n'avait pas été montré jusqu'ici. Au-delà de cette analogie isolants de Mott-semiconducteurs, il existe cependant des différences profondes entre les processus d'avalanche dans ces deux classes de matériaux.

A la différence des semiconducteurs, les isolants de Mott légèrement dopés correspondent à une réalisation presque parfaite de la densité d'états de défauts considérée par Fröhlich (voir figure I.20-a). Les travaux pionniers de Eskes, Meinders et Sawatzky [101],[102] ont en effet

montré que les niveaux de "défauts" liés au dopage faible d'isolants de Mott sont situés juste sous la bande de Hubbard supérieure. Ces prédictions théoriques se vérifient bien expérimentalement, comme l'a montré un travail récent de microscopie/spectroscopie à effet tunnel (voir figure I.20 (c)). Dans les semiconducteurs classiques, la position des niveaux de défauts dans le gap dépend fortement de la nature des dopants et n'est pas nécessairement contiguë avec la bande de conduction. De ce point de vue, les isolants de Mott "réels", dans lesquels presque nécessairement il existe un faible dopage non-intentionnel lié par exemple à de la non-stœchiométrie, sont les candidats idéaux pour tester les prédictions de Fröhlich.

En dépit d'une origine commune, on peut attendre de profondes différences dans les conséquences de l'avalanche électronique dans les isolants de Mott et les semiconducteurs. Dans les semiconducteurs, l'avalanche implique une transition résistive purement volatile : l'état conducteur induit par la multiplication de porteurs disparaît une fois le champ électrique coupé. En effet, l'existence même des bandes de valence et de conduction (BC) n'est pas modifiée par la présence massive d'électrons chauds dans la BC. De plus, il n'existe pas d'autres états d'énergie proche, en compétition avec l'état semiconducteur. A l'inverse, nous verrons dans la section I.2.3 que la multiplication des porteurs peut induire un effet non-volatile non-destructif et réversible dans les isolants de Mott. D'un point de vue théorique, le mécanisme reliant la création massive d'électrons chauds à la création non-volatile d'une phase métallique dans les isolants de Mott reste à clarifier. Cependant, plusieurs points peuvent être mis en avant. Tout d'abord, la nature de l'état isolant de Mott est très différente de celle de l'état semiconducteur : ainsi, l'état isolant de Mott est lié à la présence d'électrons non-appariés et est au concept de demi-remplissage. L'énergie de Hubbard U qui sépare les bandes de Hubbard inférieure et supérieure correspond au coût en énergie de répulsion de l'occupation d'un site par deux électrons. Par conséquent, ces bandes de Hubbard ne sont pas des bandes rigides et n'existent que près du demi-remplissage : la présence massive d'électrons chauds, qui induit la création massive de sites vides et de sites doublement occupés, est susceptible de les modifier profondément. Une autre différence majeure apparaît entre semiconducteurs et isolants de Mott : dans ce dernier, il existe un état en compétition qui possède une énergie très proche, l'état métal corrélé (voir figure I.6). Ces deux phases, isolant de Mott et métal corrélé, sont d'autant plus proches en énergie que l'isolant de Mott est près de la valeur critique $(U/W)_C$ qui induit la transition isolant métal à l'équilibre. Dans ce contexte, un scénario possible est que l'avalanche amène l'isolant de Mott dans un état massivement excité très haut en énergie, ce qui lui permet d'explorer un vaste paysage énergétique lors de la désexcitation. Il est alors susceptible de relaxer vers le "métal corrélé", état métastable mais très proche en énergie de l'état isolant de Mott. Cette idée est très proche des concepts utilisés depuis longtemps dans le domaine des transitions de phase photo-induites.

1.2.2.3 Modélisation du mécanisme d'avalanche électronique dans les isolants de Mott

Le phénomène d'avalanche électronique dans les semi-conducteurs [98,99] est la conséquence d'un mécanisme d'ionisation par impact. Les électrons libres du système sont accélérés lors de l'application d'un champ électrique et par impact direct vont favoriser le passage de nouveaux électrons de la bande de valence dans la bande de conduction et ainsi créer des paires électrons-trous.

De la même manière, le mécanisme d'avalanche électronique dans les isolants de Mott résulte du fait de la création massive de doublons (c.-à-d. des sites doublement occupés) et de trous, et permettent localement de faire transiter le matériau d'un état isolant de Mott (MI) à un état métal corrélé (CM). La transition résistive volatile dans ces systèmes a donc été modélisée en implémentant un système de réseau de résistances en 2 dimensions, constitué de plusieurs « cellules » (voir figure I.22) qui représentent chacune une petite portion du cristal correspondant à quelques nanomètres [92,104]. Chaque cellule peut être dans un état soit de haute soit de basse résistance (respectivement notés R_{MI} ou R_{CM}).

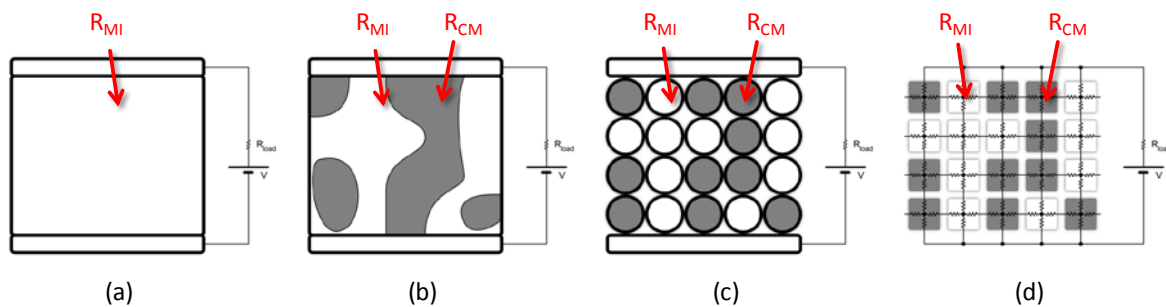


figure I.22 Modélisation de l'échantillon par un réseau équivalent de résistance en 2D, (a) échantillon connecté à l'aide de deux électrodes et au générateur d'impulsions électriques ; (b) échantillon transitité avec des zones isolantes (R_{MI}) et des zones transitées métalliques (R_{CM}) liées grâce à un chemin percolant ; (c) modélisation du matériau avec des éléments finis appelés cellules ; (d) modèle de résistance en 2D avec l'équivalent des cellules. Une cellule est modélisée par un équivalent de quatre résistances en croix reliées aux cellules voisines.[105]

La transition entre ces deux états de résistance a été modélisée en utilisant le diagramme de paysage énergétique présenté figure I.23. L'état métal corrélé (CM) métastable se situe à un niveau d'énergie (E_M) plus élevé que celui de l'état isolant de Mott (MI). L'application d'un champ électrique au système augmente le niveau d'énergie de l'état isolant de Mott (ce qui traduit le fait que l'état MI est déstabilisé par l'application d'un champ électrique), ce qui réduit la différence d'énergie entre les deux états.

Dans ce modèle la transition $MI \rightarrow CM$ s'écrit :

$$P_{MI \rightarrow CM} = ve \frac{E_B - q|\Delta V|}{kT} \quad (\text{Eq. 2})$$

Dans cette équation (2), ν correspond au coefficient de probabilité de la transition, q est la charge, T correspond à la température et ΔV correspond à la chute de tension locale de la cellule considérée. Il est très important de noter que ce modèle reste phénoménologique et ne fait aucune hypothèse sur l'origine microscopique de la transition [92,104,106]. La transition $CM \rightarrow MI$ correspond quant à elle à une relaxation thermique suivant une loi activée à partir de l'état métastable métal corrélé en passant une barrière d'énergie notée $E_B - E_M$ (cf. figure I.23). Ce taux de transition est régi par l'équation (3) ci-dessous :

$$P_{CM \rightarrow MI} = \nu e^{-\frac{E_B - E_M}{kT}} \quad (\text{Eq. 3})$$

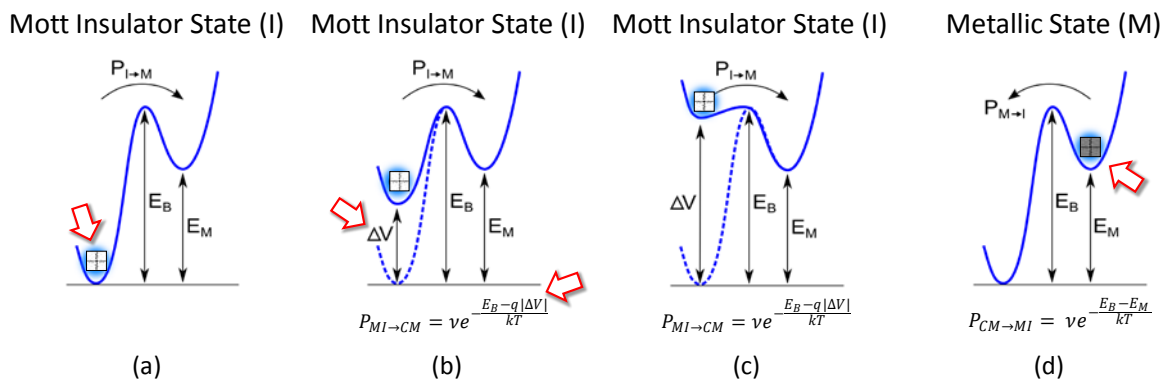


figure I.23 Diagrammes en énergie correspondant aux différents cas possibles qui sont implémentés dans le modèle : (a) Etat stable isolant de Mott : le système est à l'équilibre dans son état de plus basse énergie ; (b) Le champ appliqué au système déstabilise localement l'état isolant de Mott. Son niveau d'énergie est plus élevé que l'état stable ; (c) Le champ appliqué passe un seuil au-delà duquel l'état isolant de Mott déstabilisé n'est plus favorable énergétiquement et la cellule peut alors passer dans un état plus stable qui correspond à l'état métal corrélé ; (d) En absence de champ électrique, la cellule dans l'état métal corrélé métastable tend à revenir vers son état stable isolant de Mott selon une loi activée en passant la barrière d'énergie notée $E_B - E_M$. [105]

A partir de ces paramètres, on peut observer la réponse du modèle à l'aide de simulations numériques dépendant du temps. Par analogie avec les mesures expérimentales, on applique une tension au réseau de résistances, qui est branché en série avec une résistance R_{load} comme pour les mesures réelles (voir partie I.2.2.1). Dans leur état initial, les cellules sont dans l'état isolant de Mott (MI) ; durant la simulation, certains sites vont transiter de l'état MI vers l'état CM (ou inversement). A chaque itération, les résistances et champs électriques au niveau de chaque cellule sont alors recalculés.

Ces simulations montrent l'existence de deux régimes. A basse tension, une proportion très faible de cellules passe dans l'état métallique. La chute de tension au travers de ces cellules métalliques étant fortement abaissée, il en résulte une hausse du champ électrique dans les autres cellules, comme l'illustre la figure I.24 pour le cas simple d'un réseau de résistance 1D. Cependant, cet effet est trop faible à basse tension pour induire de manière certaine une

transition dans les cellules adjacentes. La résistance macroscopique n'est alors que très faiblement modifiée par le champ électrique.

Au dessus d'une certaine tension, la réponse du système est complètement différente. Comme on peut le voir dans la figure I.25, le champ électrique plus élevé entraîne une probabilité plus grande pour les cellules isolantes de passer dans l'état métallique. Dans le cas 1D montré sur la figure I.25, l'augmentation de la tension liée à la transition d'une première cellule devient suffisante pour induire une transition isolant-métal dans les autres cellules. Ce phénomène s'auto-accélère jusqu'à arriver à un point de non retour où l'ensemble des cellules transitent et créent un chemin percolant conducteur entre les deux électrodes. Le système qui était initialement dans un état isolant passe alors dans un état conducteur.

La simulation plus réaliste sur un réseau de résistances 2D, présentée sur la figure I.26, fournit une autre information intéressante : selon ce modèle, la transition résistive n'implique pas tout le volume de l'échantillon et est au contraire associée à la création d'un filament conducteur reliant les deux électrodes. Ce filament naît lorsqu'au moins deux cellules voisines transitent vers l'état métallique. Cela entraîne un fort renforcement du champ électrique dans les cellules isolantes adjacentes, notamment si ce "cluster" de deux cellules est en contact avec une électrode. Cet effet de pointe augmente alors la probabilité de la transition de la cellule adjacente. Il se produit ensuite un phénomène d'emballement jusqu'à percolation complète d'un filament conducteur entre les deux électrodes.

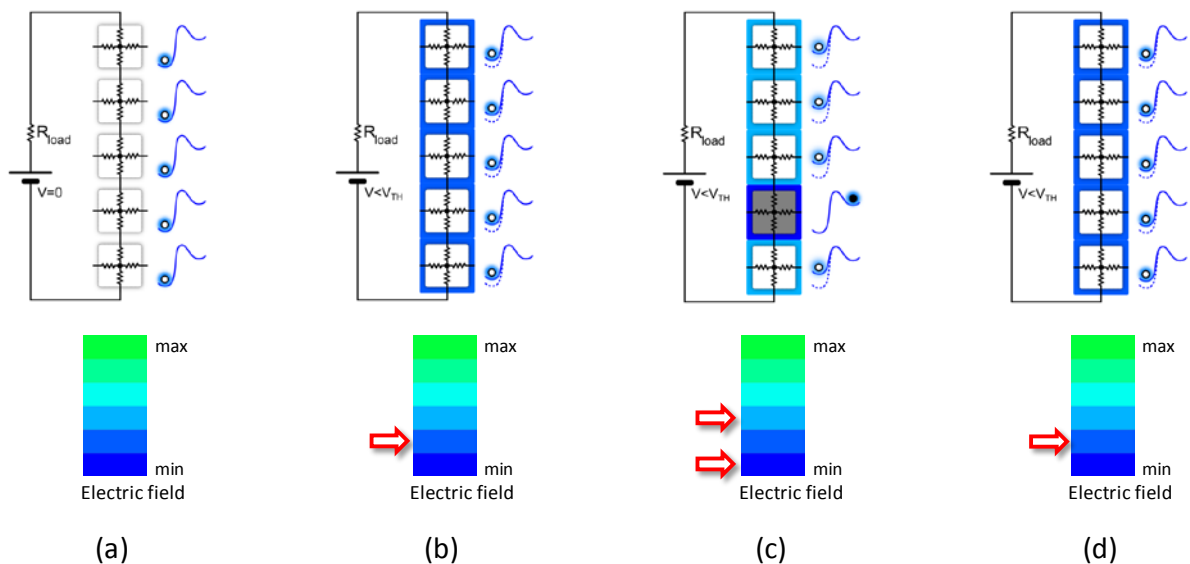


figure I.24 Evolution du réseau de résistance dans le régime de basse tension ;(a) Réseau dans son état initial sans champ ;(b) Réseau sur lequel on applique une faible tension ;(c) Certaines cellules isolées transitent dans l'état CM, la résistance globale du système étant toujours la même les autres cellules du réseau « compensent » le changement de résistance dû au cellules transitées, mais celles-ci étant peu nombreuses et « diluées » dans le réseau ce dernier revient dans son état initial (d). [105]

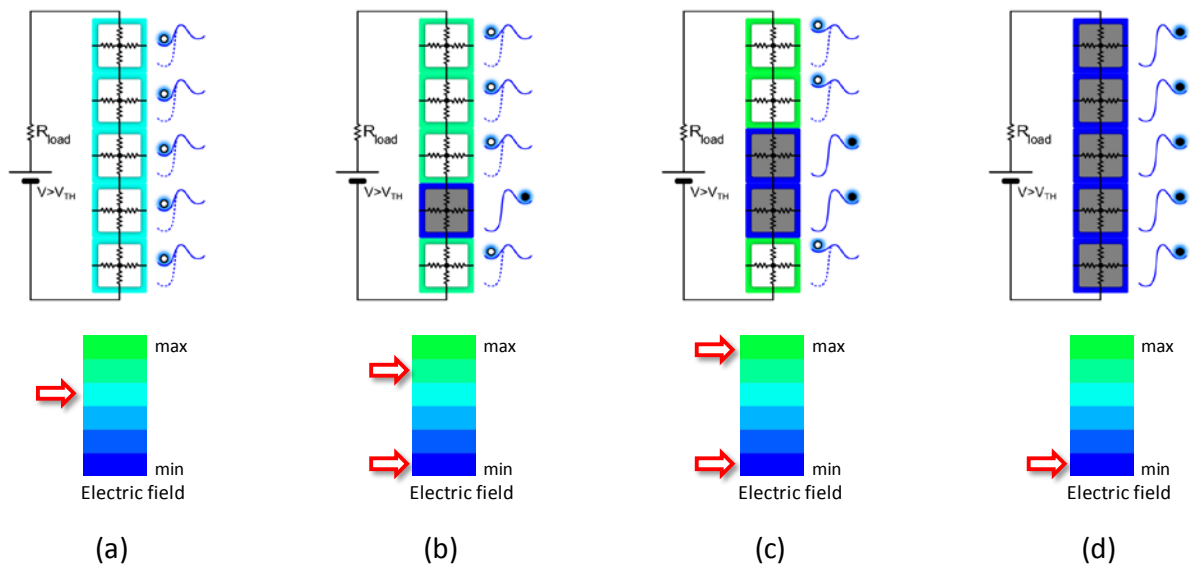


figure I.25 Evolution du réseau de résistance dans le régime de haute tension ;(a) Réseau sur lequel on applique une forte tension ;(b) Certaines cellules transitent dans l'état CM ;(c)Le réseau tente de compenser mais un grand nombre de cellules transitent et le réseau atteint un point de non retour ;(d) Les cellules voisines transitent à leur tour créant un chemin percolant conducteur, le système a transité dans un état CM. [105]

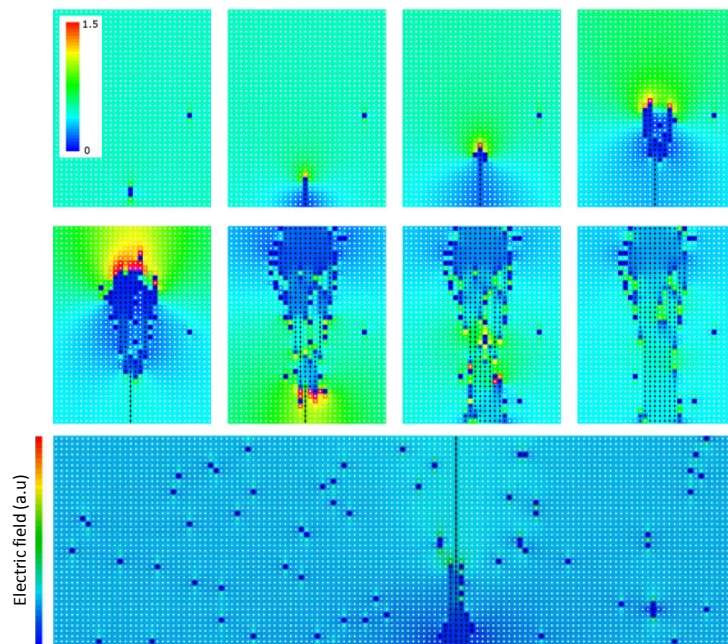


figure I.26 Evolution du réseau de résistances 2D en fonction du temps. Les parties supérieures et inférieures représentent les cellules à l'interface avec les électrodes sur lesquelles on applique la tension. Chaque point représente une cellule constituée de 4 résistances comme présenté dans les figures précédentes. Les cellules blanches représentent l'état isolant non transité, les cellules noires sont transitées et dans un l'état métallique. L'intensité du champ électrique local est représentée par l'échelle de couleur, (nul en bleu foncé à rouge au plus élevé). Les petites vignettes montrent la formation au cours du temps d'un chemin percolant métallique dans une matrice isolante. On peut voir sur la plus grande figure la totalité de l'échantillon simulé avec le filament formé et la présence de certaines zones métalliques isolées dans une matrice isolante.[104]

Cette simulation permet de prédire plusieurs grandeurs directement comparables avec l'expérience, notamment l'évolution temporelle de la résistance $R(t)$ sous différentes tensions et la caractéristique courant-tension I-V. Les figures I.27 (g) et (i) montrent que ces deux grandeurs calculées $R(t)$ et I-V prédisent correctement les principaux effets observés sur un monocristal de GaTa_4Se_8 (figure I.27 (a) et (c)). Les courbes $R(t)$ reproduisent en effet (i) l'existence d'un délai temporel entre le début de l'impulsion électrique et la transition, et (ii) la diminution du $t_{\text{délai}}$ quand la tension appliquée à l'échantillon augmente. De même, la caractéristique I-V avec deux branches, l'une ohmique avant la transition et l'autre verticale après transition (*i.e.* de tension finale indépendante de la tension appliquée initiale) est bien prédite. Par ailleurs, une extension du modèle, prenant en compte seulement les aspects thermiques (effet Joule lié au chauffage et dépendance en température de la résistance) sans aucun effet électronique, échoue à rendre compte de ces caractéristiques (voir figure I.27 (d-f)) [106].

Le modèle présenté ci-dessus est donc particulièrement intéressant, puisqu'il permet d'entrevoir les conséquences du phénomène d'avalanche électronique, notamment la création d'un filament conducteur. Nous verrons plus loin qu'il fournit également un guide précieux pour contrôler les commutations entre états pour les applications mémoires

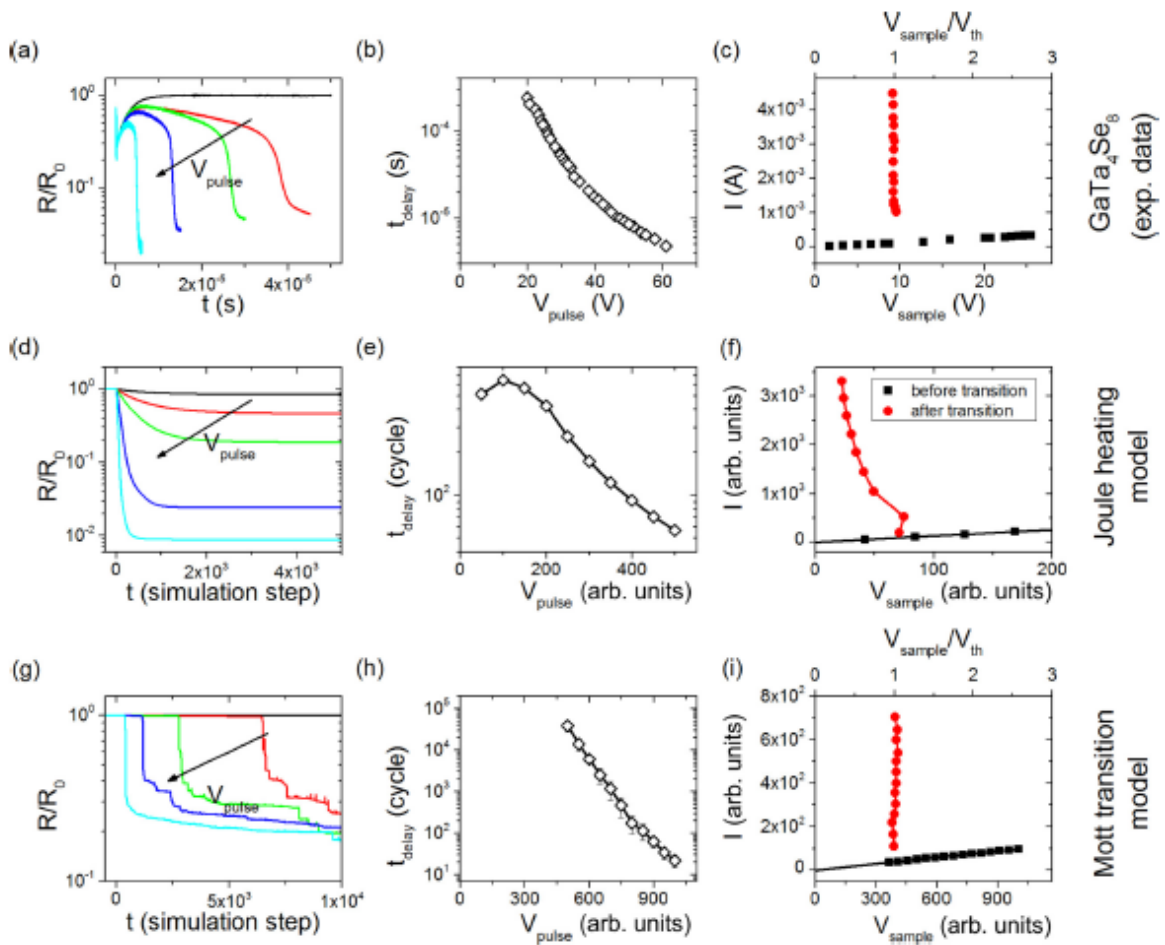


figure I.27 Comparaison des phénomènes de transition résistive entre l'expérience (a)-(c), avec ici les mesures sur un monocristal de GaTa₄Se₈ (à 77K) et les deux modèles étudiés, le modèle de mécanisme de transition résistive lié au chauffage par effet Joule sous impulsions électriques (d)-(f) et le modèle de transition de Mott lié au mécanisme d'avalanche électronique créé par un champ électrique. Pour chaque cas, on peut voir la variation de résistance du système en fonction du temps sous champ électrique pour différentes valeurs de tension d'impulsion électrique, la dépendance du $t_{\text{délais}}$ (moment après application du champ à partir duquel apparait la transition résistive volatile) en fonction de la tension et la caractéristique courant-tension I-V avant et après transition volatile. On constate que le comportement que l'on retrouve expérimentalement est bien adapté au modèle d'avalanche électronique (Mott transition model) contrairement à celui d'un simple mécanisme thermique par effet Joule.[106]

1.2.3 Transition résistive non volatile dans les isolants de Mott

1.2.3.1 Mise en évidence d'une TMI non volatile induite par un champ électrique dans les isolants de Mott

Le nouveau type de transition résistive induit par un champ électrique dans les isolants de Mott par un mécanisme d'avalanche électronique décrit et modélisé précédemment correspond à une transition de type volatile. Après la fin de l'application du champ électrique, le système revient donc à son état isolant de Mott de départ. Cependant, la possibilité d'induire également des transitions non-volatiles a été découverte dans les composés AM_4Q_8 [81]. Ainsi, l'application d'impulsions électriques courtes et de champs électriques bien supérieurs au champ seuil induit une chute de résistance dans le matériau pendant l'impulsion, qui persiste même après arrêt de l'impulsion électrique. L'état de basse résistance est alors réellement stable dans le temps. La figure I.28 représente la résistance électrique en fonction de la température pour différents cristaux de la famille des AM_4Q_8 (GaV_4S_8 , $GaMo_4S_8$, $GaTa_4Se_8$) [81,107,108]. On observe pour les trois types de cristaux une première courbe en rouge correspondant au cristal dans son état natif (état non transité), avec un comportement en température typique d'un isolant. La courbe en bleu correspond au comportement du cristal dans son état transité de basse résistance, c'est-à-dire après application d'impulsion électrique créant une transition de type non volatile. Cet état transité est caractéristique d'un comportement quasi-métallique avec une chute importante de la résistance du matériau par rapport à son état natif. Ce type de mesure permet aussi de montrer que l'état transité est bien stable dans le temps ; la descente et la remontée en température nécessaires à la mesure de l'état transité prend en effet plusieurs heures.

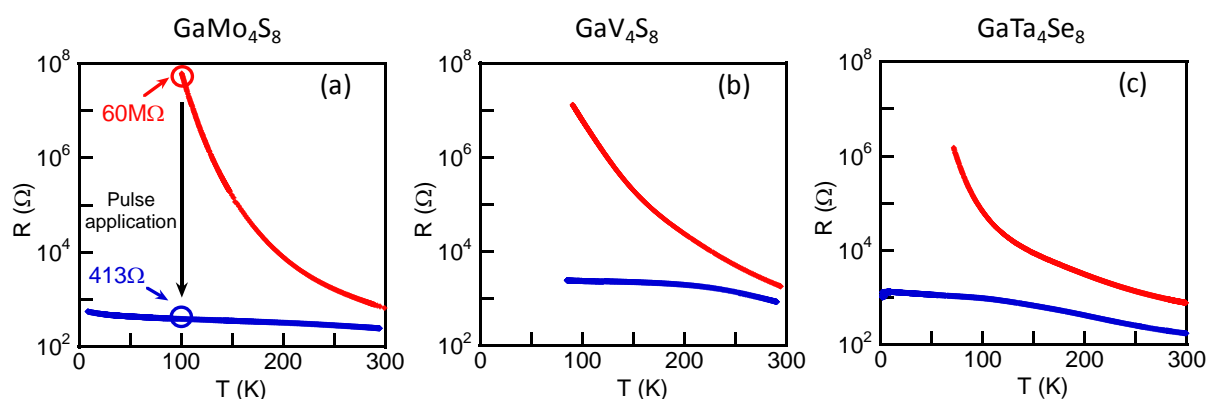


figure I.28 Evolution de la résistance en fonction de la température pour différents composés de la famille des AM_4Q_8 , dans leur état natif non transité de haute résistance (courbes rouges) et dans leur état transité conducteur après application d'une impulsion électrique induisant une transition non-volatile (courbes bleues), dans des monocristaux de (a) $GaMo_4S_8$, (b) GaV_4S_8 et (c) $GaTa_4Se_8$. [81,107,108]

Comme on a pu le voir pour la transition volatile, cette transition non volatile est visible dans tous les composés de la famille des AM_4Q_8 . De plus, il a été montré que l'application successive d'impulsions électriques sur le matériau dans son état transité de basse résistance, pouvait permettre de revenir à l'état initial de résistance (transition RESET), puis de retourner à un état de basse résistance (transition SET) et ainsi de suite [81]. Ce nouveau type de transition non-volatile est donc réversible. Il a aussi été montré que cette transition est de type unipolaire, c'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire de changer le signe de la tension entre le SET et le RESET. Cette propriété de réversibilité de la transition non-volatile est très intéressante et permet d'envisager l'utilisation de ce type de matériaux dans des applications en tant que mémoires [109]. Il est également possible, dans ces matériaux, de stabiliser des états intermédiaires de résistance [91], ce qui est particulièrement intéressant pour des applications mémoires multi-niveaux, ou encore de type memristors (mémoires qui miment le fonctionnement des synapses dans le cerveau). La fin de ce chapitre va permettre de décrire plus précisément cette transition non-volatile et son intérêt applicatif en tant que mémoire.

1.2.3.2 De la transition volatile vers une transition non volatile : contrôle du SET et du RESET

L'existence de ces deux types de transitions résistives, l'une volatile après application d'une impulsion électrique légèrement au dessus de la valeur de champ seuil et l'autre non-volatile pour un champ électrique plus important, est réellement une caractéristique spécifique aux isolants de Mott à faible gap. Des études récentes ont permis de démontrer un lien entre transition volatile et transition non-volatile [110]. En effet, l'application sur un cristal de GaV_4S_8 d'une série de sept impulsions électriques successives, capables chacune d'induire une transition volatile (figure I.29 (a)), conduit à une transition non-volatile (figure I.29 (b)). Cette relation entre mono-impulsion/transition volatile et multi-impulsions/transition non-volatile peut-être rationalisée sur la base du modèle de réseau de résistance présenté précédemment (partie I.2.2.2).

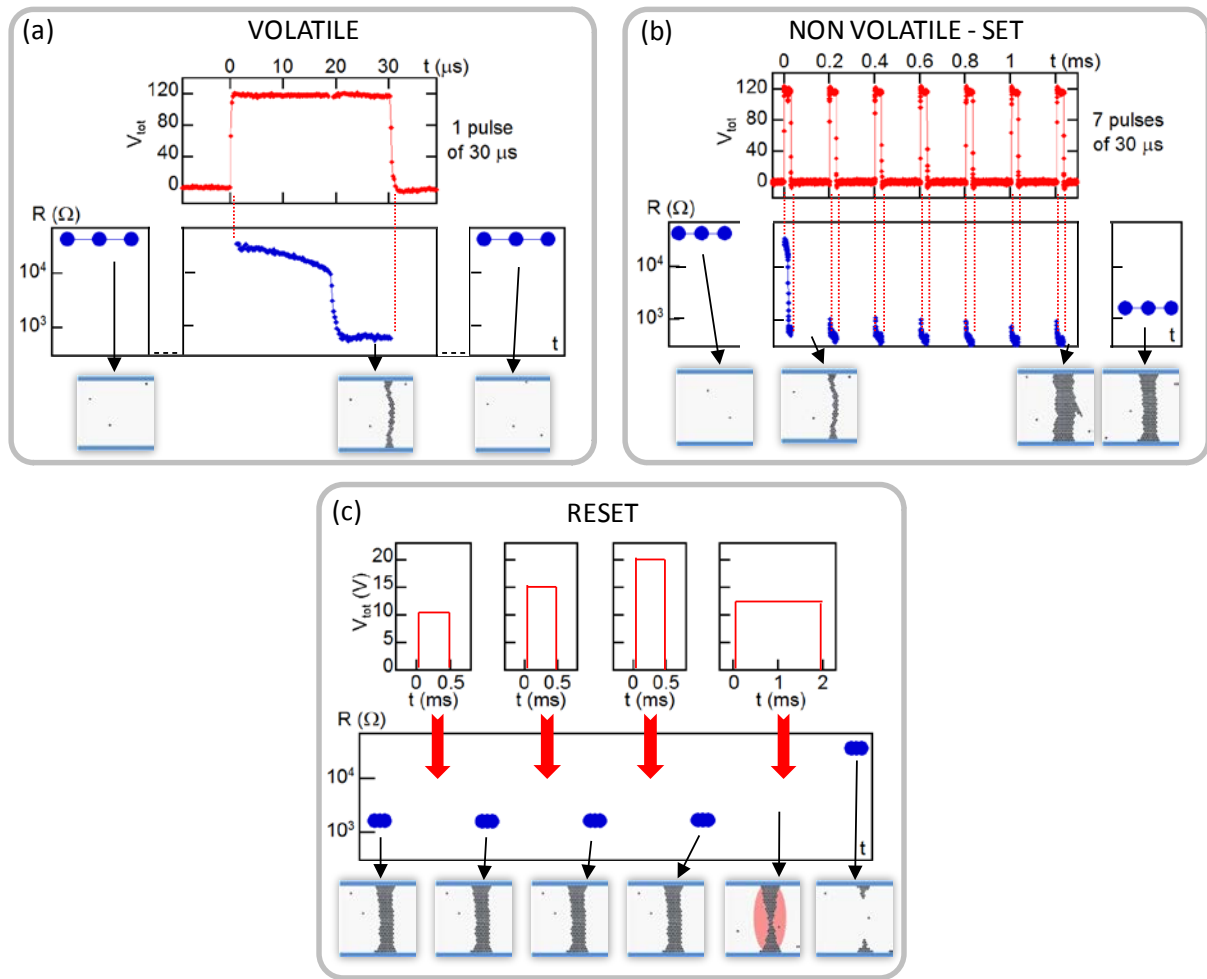


figure 1.29 Variation de la résistance d'un cristal de GaV_4S_8 , avant, pendant et après avoir appliqué (a) une unique impulsion de $30\ \mu\text{s}/120\text{V}$ créant une transition volatile et (b) un ensemble de 7 impulsions de mêmes valeurs et de période $200\ \mu\text{s}$ entraînant une transition non-volatile. Comme attendu, lors de l'application des 7 impulsions, la chute de résistance pendant la première impulsion figure (b) est identique à celle observée lors de l'application d'une impulsion unique, visible figure (a). On constate que pendant et entre les 6 impulsions suivantes la résistance de l'échantillon ne revient pas à son état haut. Les résistances avant et après l'application d'une ou plusieurs impulsions électriques sont mesurées à basse tension et sont représentées par la série de 3 cercles bleus qui représentent 3 mesures successives. (c) Impact de la durée d'impulsion électrique sur la transition de RESET qui permet de revenir à l'état haut de résistance après une transition non-volatile. L'application d'impulsions de $500\ \mu\text{s}$ entre 10 et 20V ne modifie pas le niveau de résistance et ne permet pas le RESET. Une impulsion plus longue mais de tension plus basse $2\text{ms}/12\text{V}$ induit la transition de RESET. Les schémas permettent d'illustrer l'évolution du filament suite à l'application des différentes impulsions.[110]

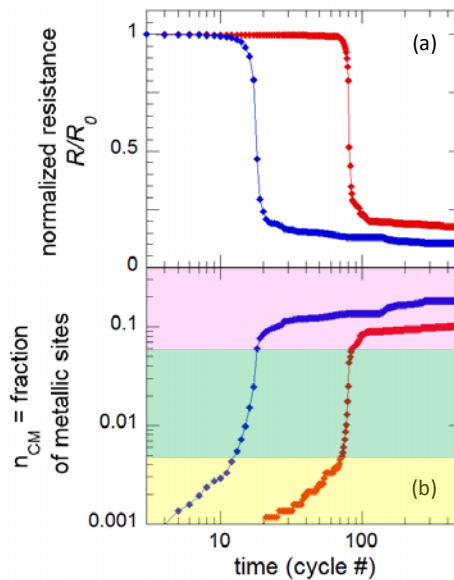


figure I.30 (a) Evolution de la résistance renormalisée R/R_0 résultant de la simulation. La tension appliquée au système est plus élevée pour la courbe bleue que pour la courbe rouge; (b) Evolution du nombre de sites métalliques dans le réseau de résistance parallèlement à la transition visible en (a). [110]

Ce modèle décrit une compétition entre phases isolant de Mott et phases métalliques lors de transitions volatiles. Le modèle prédit que l'application d'un champ électrique dans un isolant de Mott induit la création et l'accumulation de sites métalliques. Au-delà d'un nombre critique de sites métalliques accumulés, on aboutit à la formation d'un filament percolant et à l'apparition d'une transition résistive volatile. Ce modèle prédit aussi (voir figure I.30) que le nombre de sites métalliques continue d'augmenter même après la formation du filament, aussi longtemps que le champ électrique reste appliqué (partie en rose sur la figure I.30 (b)). Cette croissance du nombre de sites métalliques, après la transition résistive, correspond à une augmentation du diamètre du filament. Dans l'expérience présentée figure I.29 (a) et (b), le diamètre du filament après application de la série de sept impulsions, est bien plus important que celui obtenu après transition résistive volatile, correspondant à une simple impulsion. Les résultats de cette simulation suggèrent fortement que la transition résistive non-volatile et la stabilisation de l'état de basse résistance sont directement liées à la croissance et à la taille du filament créé. Ce concept de taille critique à partir de laquelle le filament devient stable est en accord avec les mécanismes classiques de croissance nucléations, selon lesquels la stabilisation d'une phase devient possible uniquement au-delà d'une taille critique.

Une autre prédiction très intéressante du modèle est liée à la transition RESET. Cette phase de relaxation correspond au retour des sites métalliques métastables dans leur état stable isolant de Mott. Cette phase est régie par une loi d'activation thermique (équation (3) en partie I.2.2.2). Le modèle suggère ainsi la possibilité d'induire ce type de relaxation et le retour à l'état de haute résistance du système par l'application d'impulsions électriques créant un

chauffage par effet Joule [110]. L'exemple réalisé sur un monocristal de GaV_4S_8 (figure I.29 (c)) montre que l'application d'une longue impulsion électrique, de champ électrique bien contrôlé, amène la relaxation de sites métalliques (effet thermique) plutôt que la création de sites métalliques (effet lié au champ électrique), et permet en effet d'induire ce type de transition de RESET. On peut constater que l'application de cette impulsion thermique relaxe le matériau jusqu'à une valeur de résistance très proche de celle de l'état natif du cristal, ce qui suggère une dissolution conséquente du filament. Toujours figure I.29 (c), on peut voir que l'application d'impulsions électriques de temps plus courts (temps réduit d'un facteur 4) ne permet pas d'induire une transition vers un état de plus haute résistance. Ces deux comportements suggèrent fortement un mécanisme thermique par effet Joule qui permet la dissolution du filament conducteur et la transition non-volatile de RESET.

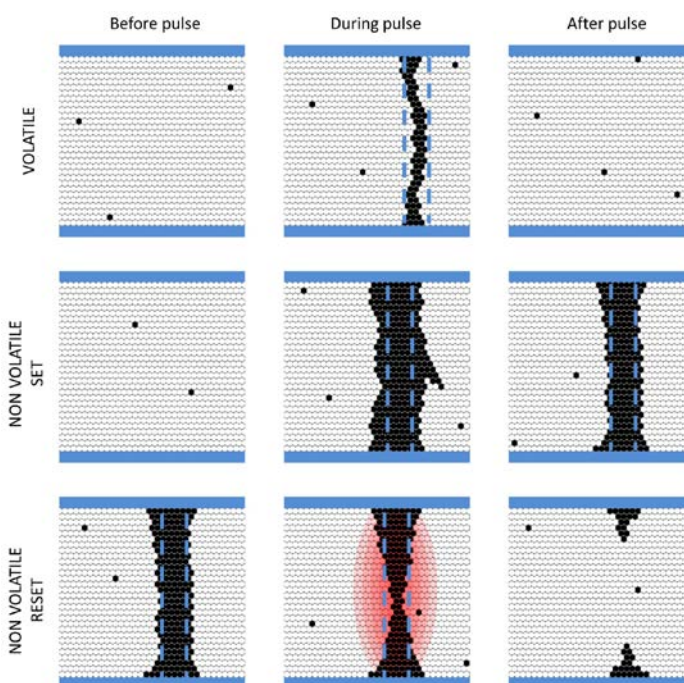


figure I.31 Vision schématique permettant d'illustrer l'évolution du filament conducteur avant, pendant et après l'application d'impulsions électriques induisant une transition volatile, une transition non-volatile vers l'état de basse résistance (SET) ainsi qu'une transition non-volatile vers l'état de haute résistance (RESET). Les domaines noir et blanc représentent respectivement les zones métalliques et isolantes. Les électrodes supérieures et inférieures sont représentées de part et d'autre de l'échantillon par les zones bleues, les lignes en pointillés indiquent le diamètre critique permettant la stabilité du filament conducteur.[111]

Pour résumer, il a été possible de démontrer expérimentalement la pertinence du modèle de réseau 2D de résistance, qui est basé sur la compétition entre phases isolantes et phases métalliques, que ce soit pour la transition volatile mais aussi pour la transition non-volatile. Selon ce modèle, la transition résistive volatile permet la formation d'un filament conducteur. Celui-ci est cependant trop fin pour être stabilisé après l'arrêt de l'impulsion électrique. Les domaines métalliques se relaxent donc et le filament disparaît : la transition est volatile. Dans le cas de la transition non-volatile, la taille du filament créé est suffisamment importante pour

passer la taille critique qui permet la stabilité du filament. La figure I.31 résume ce scénario et donne une représentation schématique de l'évolution du filament lors de la transition volatile, de la transition non volatile (SET) et de la transition non-volatile de retour (RESET). Finalement, ce travail permet d'envisager une stratégie très claire permettant de contrôler les transitions dans ces matériaux isolants de Mott : l'application d'une multi-impulsion électrique de temps court et de fort champ électrique permet la transition non-volatile de SET vers un état de basse résistance du système, puis l'application d'une simple impulsion électrique de temps long et de champ électrique relativement faible permet le RESET et le retour à l'état isolant de Mott du système.

1.2.3.3 Séparation de phase électronique et transition résistive sous champ électrique

Le modèle du réseau de résistance, basé sur la compétition entre phases isolantes et phases métalliques présenté précédemment, a permis de décrire de manière satisfaisante les caractéristiques macroscopiques de la transition résistive volatile. Ce modèle suggère aussi l'apparition à l'échelle microscopique de nouveaux domaines conducteurs après une transition non-volatile. Des mesures de microscopie/spectroscopie par effet tunnel (STM/STS) ont été réalisées sur des cristaux fraîchement clivés de GaTa_4Se_8 avant et après transition non-volatile afin de confirmer cette hypothèse [80,90,112]. Ces mesures ont permis de montrer que la transition non-volatile est bien liée à une séparation de phase électronique à l'échelle nanométrique. En effet, si l'on compare les topographies de surface de l'échantillon, avant et après transition résistive montrées figure I.32 (a) et (b), on constate que la première est homogène tandis que la surface de l'échantillon transité est couverte d'inhomogénéités nanométriques (de l'ordre de 30-70nm), qui sont distribuées selon la direction des impulsions électriques [80]. L'analyse des surfaces par spectroscopie tunnel visibles figure I.32 (c) et (d) permet de déterminer la nature des homogénéités visibles figure I.32 (d). L'échantillon transité est constitué d'une matrice isolante dont la conductance tunnel (partie A dans la figure I.32 (f)) est identique à celui de l'échantillon non transité (spectre de la figure I.32 (e)). Il montre aussi la présence de deux types d'inhomogénéités. Le premier type d'inhomogénéité correspond à des domaines métalliques de taille nanométriques (zones rouges dans la figure I.32 (d)), dont la conductance tunnel correspond à la courbe B représentée en rouge dans la figure I.32 (f). Le second type d'inhomogénéité correspond à des domaines dits super-isolants (zones en bleu-violet dans la figure I.32 (d)), dont la conductance est inférieure à celle du cristal dans son état natif (voir courbe C en bleu dans la figure I.32 (f)). De plus, des mesures de conductance tunnel en fonction de la tension ont été réalisées en chaque point des figure I.32 (d) et (d) afin d'extraire la distribution de gap électronique local. Pour l'échantillon non transité (figure I.32 (g)), la distribution de gap est homogène et centrée sur 200meV. Pour l'échantillon transité (figure I.32 (h)), on observe l'apparition de nouvelles régions sans gap correspondant aux zones métalliques (zones en rouge visibles figure I.32 (d)), tandis que les

régions super-isolantes (zones en bleu figure I.32 (d)) correspondent à un continuum de gap plus élevé entre 200 et 700meV. Le tout est entouré d'une matrice isolante non perturbée dont la distribution de gap est centrée autour de 200meV comme dans l'état natif du cristal [112]. Ces mesures STM ont permis de montrer que le filament conducteur, lié à la transition résistive non-volatile, est formé de zones granulaires métalliques créant un chemin percolant, comme suggéré par le modèle de réseau de résistances, entourées de zones super-isolantes le tout dans une matrice isolante non perturbée.

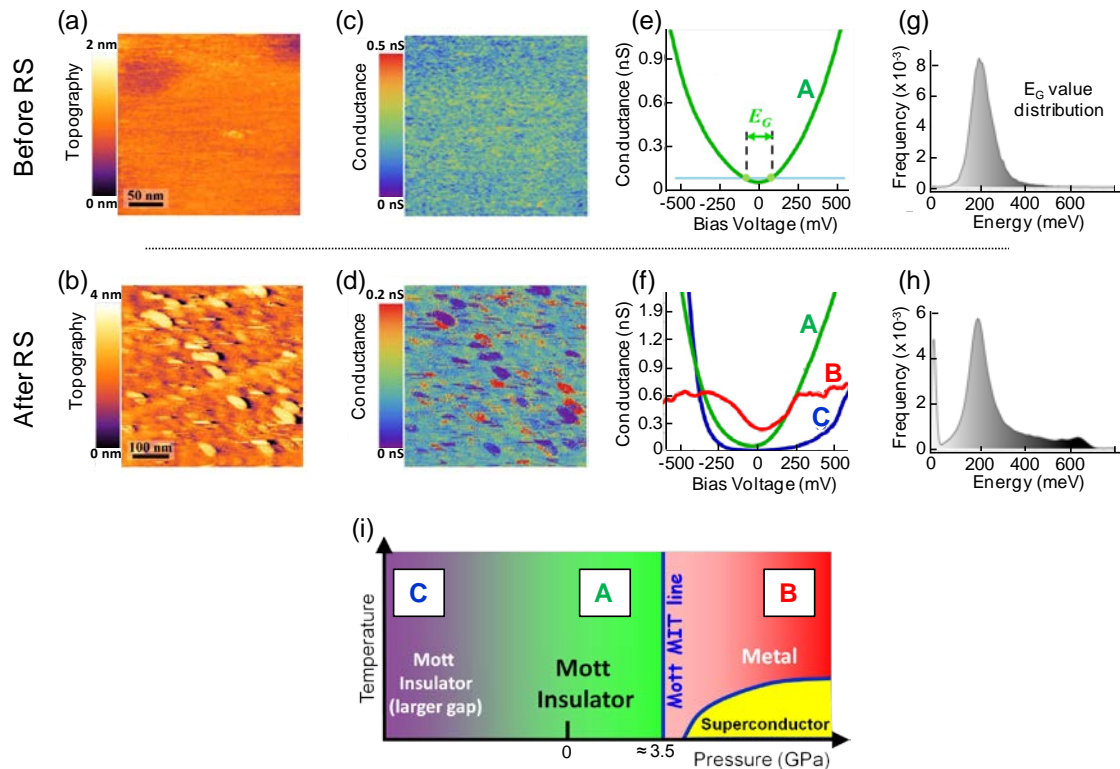


figure I.32 Mesures de microscopie/spectroscopie à effet tunnel (STM/STS) sur des cristaux fraîchement clivés de GaTa_4Se_8 avant et après transition résistive non-volatile. (a) Images topographiques par STM d'un cristal dans son état natif, (b) après transition ; (c) Mesures de conductance de surface sur la zone (a) où l'on constate une répartition électronique homogène ; (d) Mesures de conductance de surface pour la zone après transition résistive visible en (b), qui montre de fortes inhomogénéités électroniques après transition ; (e) spectre de conductance tunnel du cristal dans son état natif non transité. Le gap $E_G \sim 100\text{-}200\text{meV}$ mesuré par des mesures de gap optique et des mesures de résistivité est délimité par les lignes en pointillés ; (f) spectre de conductance tunnel du cristal transité. Les différentes parties du spectre, A (ligne verte), B (rouge) et C (bleue) correspondent aux domaines nanoscopiques de nature différente visibles en (d). La conductance tunnel dI/dV notée A (ligne verte) figure (f) est la même que celle mesurée pour l'échantillon isolant à l'état natif non transité. Le spectre C (ligne bleue) correspond à une zone plus isolante que la zone A, nommée zone super-isolante, tandis que le spectre B (ligne rouge) correspond à des zones quasi-métalliques. (g) et (h) correspondent à la distribution du gap électronique extrait d'une zone de $500\text{nm} \times 500\text{nm}$ mesurée par STS dans l'état natif (g) et dans l'état transité (h). i) Diagramme de phase schématique température-pression de l'isolant de Mott GaTa_4Se_8 . Pour une pression négative (expansion), le gap de Mott-Hubbard augmente de façon continue. Pour une pression positive (compression), une transition du premier ordre a lieu pour une pression critique de $\sim 3.5\text{GPa}$, le composé subit alors une TMI. Vers 11GPa , GaTa_4Se_8 devient supraconducteur avec une température critique de $4\text{-}7\text{K}$. [112,113]

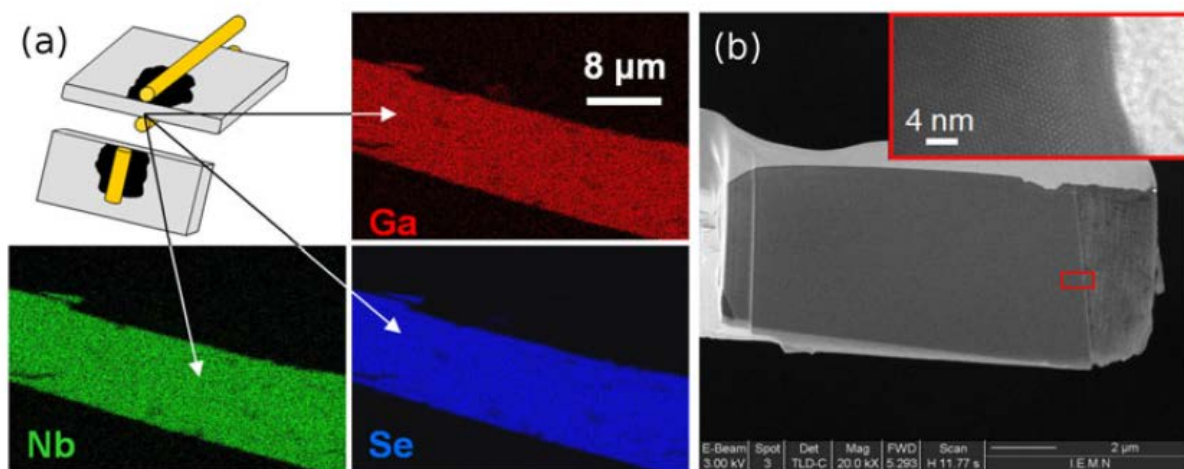


figure I.33 (a) Vue schématique d'un cristal de GaNb₄Se₈ contacté en 2 points (fils jaunes), le cristal est dans son état transité (après transition non-volatile induite par impulsion électrique). Le cristal est introduit dans de la résine, puis on réalise une découpe FIB (b) afin de réaliser une mesure de la composition chimique par méthode EDXS afin de voir d'éventuels changements chimiques induits par la transition non-volatile. La cartographie EDX des différents éléments montre que la transition non-volatile n'a pas induit de modification de la composition chimique. [107]

Les nano-domaines révélés par les mesures STM ont fait l'objet de nombreuses études, notamment par XPS et TEM [107]. De manière très intéressante il a été montré que les hétérogénéités métalliques ou super-isolantes possèdent la même composition chimique (voir figure I.33 (a)) que la matrice isolante ou encore que l'échantillon dans son état natif non transité. Il n'a pas été trouvé non plus de changement de symétrie cristallographique ni d'amorphisation du matériau transité à l'échelle nanométrique, que ce soit au sein de l'échantillon ou aux interfaces (voir figure I.33(b)). Ces mesures permettent d'exclure les nombreux mécanismes qui ont été présentés précédemment, tels que ceux observables dans les mémoires RedOx (voir en partie I.2.1.3) [114]. La formation du filament n'est donc pas liée à la migration de cations comme dans les TCM (où un changement de la composition chimique intervient localement), ou au passage d'amorphe à cristallin comme dans les mémoires à changement de phases (PCRAM) [115]. De même, cela exclut la présence de transition structurale avec changement de symétrie comme c'est le cas dans VO₂ (voir en partie I.1.2.2).

Enfin, les mesures STM/STS ont révélé l'extrême sensibilité de la surface du cristal au champ électrique généré par la pointe STM. En appliquant des tensions au dessus d'une certaine valeur seuil entre la pointe STM et la surface, il est possible d'induire une transition résistive de nano-domaines de l'ordre de 10-20nm [90,112]. Ces transitions état natif/métal ou état natif/super-isolant sont réversibles et toujours accompagnées par un léger changement topographique de la surface de l'échantillon.

1.2.3.4 Au-delà de la vision microscopique du phénomène de transition résistive dans les isolants de Mott

Les mesures réalisées par STM/STS ont révélé des particularités importantes de la transition résistive non-volatile dans les AM_4Q_8 , notamment la formation de nano-domaines métalliques lors de l'application d'un champ électrique. Cependant, ces nano-domaines sont de même nature cristallographique que la matrice isolante, et n'induisent pas de brisure de symétrie cristallographique (CSB). La coexistence de ces deux phases métalliques et isolantes de même structure cristallographique rappelle fortement la coexistence de phases isostructurales associées au franchissement de la transition isolant – métal sous pression dans les isolants de Mott (voir discussion menée en partie I.1.2.2).[116] Cela pourrait donc impliquer que les zones métalliques visibles figure I.32 (d) correspondent à des domaines compressés de $GaTa_4Se_8$, qui auraient traversés la ligne de Mott, comme indiqué figure I.32 (i).

Afin de vérifier cette hypothèse, une étude a été menée dans le but de rechercher la présence de supraconductivité dans des cristaux de $GaTa_4Se_8$ transités [91]. En effet, $GaTa_4Se_8$ subit sous pression une transition isolant – métal et devient, dans son état compressé, supraconducteur en dessous de $T_C = 4-7$ K (voir le diagramme de phase température – pression montré figure I.32 (i)) [113]. L'existence de supraconductivité dans les cristaux de $GaTa_4Se_8$ ayant subi une simple transition résistive non-volatile indiquerait que les zones conductrices correspondent bien à des zones compressées. Or, la figure I.34 montre une chute brutale de la résistance à basse température, autour de 6K, dans un cristal de $GaTa_4Se_8$ ayant subi une transition non-volatile.

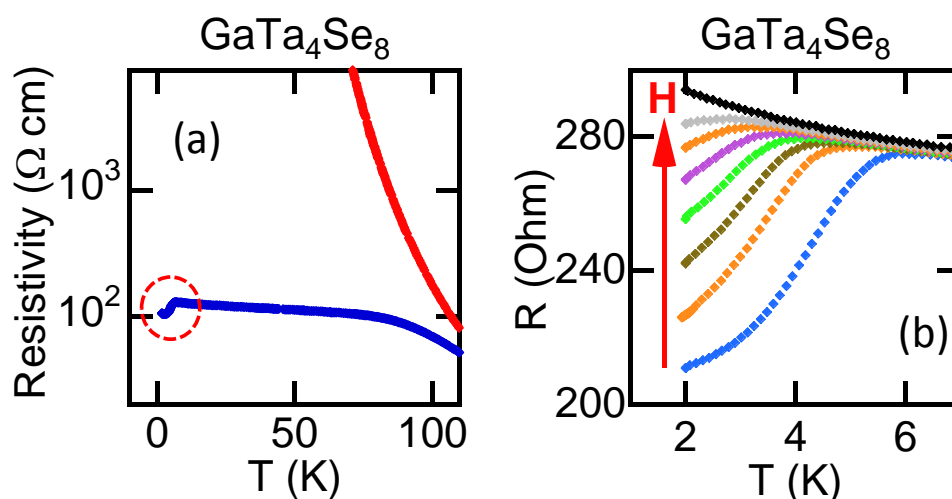


figure I.34 (a) Evolution de la résistance en fonction de la température pour un cristal de $GaTa_4Se_8$ dans son état natif non transité de haute résistance (courbe rouge) et dans son état transité conducteur après application d'une impulsion électrique induisant une transition non-volatile (courbe bleue), on constate à basse température pour l'échantillon transité une chute brutale de la résistance, pouvant correspondre à une transition supraconductrice ; (b) Mesures de résistance en fonction de la température pour différentes valeurs de champ magnétiques appliquées sur un monocristal transité de $GaTa_4Se_8$, mettant en évidence l'existence d'une zone supraconductrice à basse température. [91]

Cette chute de résistance peut être "effacée" par l'application d'un champ magnétique de 5 Tesla ; cette valeur de 5 T est très proche du champ critique H_{c2} déterminée sur un échantillon de GaTa_4Se_8 sous pression. De plus, la chute de résistance montrée figure I.34 n'est que partielle et n'atteint pas la valeur nulle. Toutes ces observations indiquent bien la présence de supraconductivité dans le cristal de GaTa_4Se_8 transité. La conductivité est de type granulaire, ce qui veut dire que l'on a l'existence de domaines supraconducteurs, mais que ces derniers ne sont pas percolants. Cela explique le fait que la résistance ne devienne pas nulle. La présence de supraconductivité granulaire et non percolante est cohérente avec la distribution des domaines métalliques (zones rouges) observée figure I.32 (d), qui ne sont pas connectés les uns aux autres. Pour résumer, la présence de supraconductivité granulaire est une preuve directe de la présence de domaines compressés métalliques dans le cristal de GaTa_4Se_8 après transition non-volatile.

L'existence de ces domaines compressés (métalliques) a une conséquence très intéressante : en invoquant simplement l'argument selon lequel le volume du cristal de GaTa_4Se_8 doit être conservé, on comprend aisément le fait que l'apparition de domaines compressés doit se faire parallèlement à celle de domaines dilatés. Comme nous l'avons montré figure I.32 (i), le fait de dilater ces zones revient à exercer localement sur le matériau une pression négative, ce qui a pour effet d'augmenter le gap de Mott-Hubbard localement (et ainsi d'expliquer la présence de domaines super-isolants). Ce scénario permet de rationaliser les mesures STM/STS présentées figure I.32. Il permet plus particulièrement d'expliquer simplement ce qui est visible figure I.32 (d) à savoir la présence de domaines métalliques, voisins de domaines super-isolants, le tout dans une matrice isolante non transitée, organisé selon un chemin conducteur appelé filament, qui correspond au chemin le moins résistif de tout l'échantillon.

Plus généralement, tous ces résultats suggèrent que le phénomène d'avalanche électronique induit l'effondrement de l'état isolant de Mott en un état métal corrélé. Cet effet a lieu à l'échelle locale et conduit à la formation d'un filament conducteur constitué de grains, formés de domaines compressés métalliques et de domaines dilatés super-isolants. Le fait qu'un effet purement électronique, l'avalanche électronique dans notre cas, induise un tel effet au niveau du réseau cristallographique, est relativement cohérent aux vues de la physique de Mott et des transitions isolant-métal qui y sont associées. Comme nous avons pu le voir précédemment, notamment en partie I.1.2.2, la force qui permet d'induire les TMI de Mott est elle aussi purement de nature électronique et la réponse du réseau cristallin (par exemple la contraction de volume associée à la transition de Mott-BC) [117] apparaît uniquement comme une conséquence de cet effet électronique. La théorie du champ moyen dynamique (DMFT) prédit que cette réponse du réseau découle d'un fort changement de la fonction d'onde électronique lors de la TMI, ce qui a un effet direct sur la compressibilité du réseau. Les fortes anomalies de la vitesse du son lors de la TMI, rapportées dans la littérature dans plusieurs isolants de Mott, tels que $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ ou dans des isolants de Mott moléculaires, fournissent une preuve directe de cet effet. [118–120]

Par conséquent, tout ce qui a été présenté précédemment pour décrire et expliquer la transition résistive volatile, ainsi que la transition non-volatile, nous permet de dire que la transition résistive induite par application d'un champ électrique apparait comme un nouveau type de transition isolant-métal hors équilibre, et comme une propriété universelle des isolants de Mott à faible gap. Finalement, la modélisation et la compréhension de l'ensemble de ce mécanisme original de transition résistive, nous a permis de proposer une stratégie afin de contrôler de façon efficace et fiable le SET et le RESET associés à la transition non-volatile. Cette maîtrise, ainsi que la compression des mécanismes sous jacents associés à ces transitions, nous permet d'envisager la réalisation d'un nouveau type de mémoires ReRAM basé sur des matériaux isolants de Mott à faible gap. La dernière partie de ce chapitre sera justement dédiée à la mise en forme de démonstrateurs miniaturisés à base d'isolants de Mott de la famille des AM_4Q_8 , ainsi que la présentation des performances mémoires associées à ce type de mémoires.

I.3 Premier dispositif mémoire ReRAM basé sur le phénomène d'avalanche électronique dans les AM_4Q_8

Le nouveau type de transition résistive induite par l'application d'un champ électrique découvert dans les isolants de Mott à faible gap tels que les matériaux de la famille des AM_4Q_8 [80,81], permet d'induire des transitions non-volatiles et de contrôler efficacement ce type de transitions. Cela en fait des candidats sérieux pour des applications de stockage de l'information, en tant que nouveau type de mémoires ReRAM basées sur des isolants de Mott. Cependant tous les travaux présentés précédemment sont de nature purement fondamentale et visent à la compréhension des mécanismes de la physique de Mott. Ces travaux ont été réalisés sur des monocristaux. Or, l'utilisation de ces matériaux isolants de Mott pour des applications mémoires ne peut se faire avec des monocristaux et nécessite un long travail d'ingénierie des procédés afin de réaliser des dispositifs miniaturisés. Cela passe nécessairement par une mise en forme en couches minces du matériau, en souhaitant, bien entendu, retrouver en couches minces les propriétés observées sur les monocristaux. Les différents travaux menés jusqu'ici ont été réalisés essentiellement sur le matériau GaV_4S_8 , un des membres de la famille des AM_4Q_8 . Cette section résume la plupart des travaux menés sur ce matériau, avec tout d'abord la réalisation des premiers dispositifs miniaturisés, réalisés à partir de structures Métal/Isolant/Métal (MIM) à base d'isolant de Mott GaV_4S_8 en couches minces (partie I.3.1). Nous montrerons dans un premier temps qu'il a été possible de retrouver les propriétés de transitions résistives non-volatiles observées sur les monocristaux dans ces structures MIM (partie I.3.2). Enfin, nous finirons ce chapitre en décrivant en partie I.3.3 les performances mémoires de tels dispositifs en vue d'applications de type ReRAM

I.3.1 Synthèse de couches minces de GaV₄S₈ et mise en forme en structure MIM

Le dépôt en couches minces de l'isolant de Mott GaV₄S₈ a été réalisé pour la première fois par méthode physique, par la technique de pulvérisation cathodique magnétron radio – fréquence non réactive (sous Argon pur) [121]. Dans un second temps le procédé de dépôt a été amélioré et réalisé sous gaz réactif Ar/H₂S [122]. Dans les deux cas le dépôt a été réalisé à partir d'une cible stœchiométrique de GaV₄S₈ que l'on souhaite déposer [123]. L'ensemble de cette étude a été réalisée par Emeline Souchier lors de sa thèse à l'IMN en collaboration avec la société ST-Microelectronics.[124]

L'étude paramétrique des conditions de dépôt, pour les deux types de procédé (réactif ou neutre) a permis de déterminer les conditions nécessaires à l'obtention de couches minces de GaV₄S₈. Pour les deux procédés, les couches minces de GaV₄S₈ nécessitent une étape de recuit post-dépôt, les couches déposées étant amorphes initialement, comme on peut le voir figure I.35 (diagramme X en noir). Ce recuit entre 450 et 600°C permet d'obtenir la cristallisation, comme on peut le voir figure I.35 (diagrammes de diffraction des RX rouges et orange). Pour les couches minces obtenues sous gaz neutre d'argon, les couches nécessitent un recuit *ex situ* en tube scellé dans lequel on place un excès de soufre afin d'obtenir une couche avec la bonne stœchiométrie (les couches de sulfures sont bien connues pour être non stœchiométriques du fait de la forte volatilité du soufre). La technique de dépôt sous gaz réactif d'Ar/H₂S a permis de supprimer l'étape d'enrichissement en soufre.

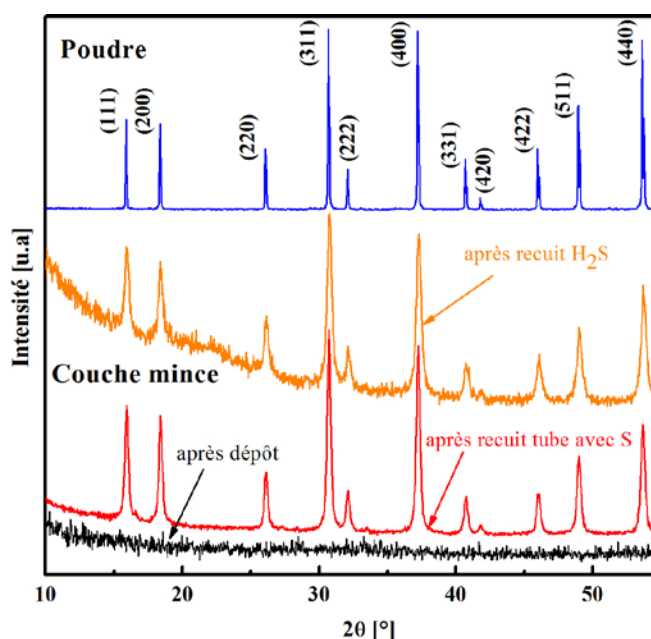


figure I.35 (a) Diagrammes DRX typiques d'une couche mince après dépôt sans recuit (tracé noir), après recuit en tube scellé (tracé rouge), sous flux d'H₂S (tracé orange) et d'une poudre GaV₄S₈ prise comme référence (tracé bleu). Les couches minces ont toutes été déposées dans les mêmes conditions (puissance RF 60 W, pression 40 mTorr, débit d'argon 100 sccm pendant 2h).[124]

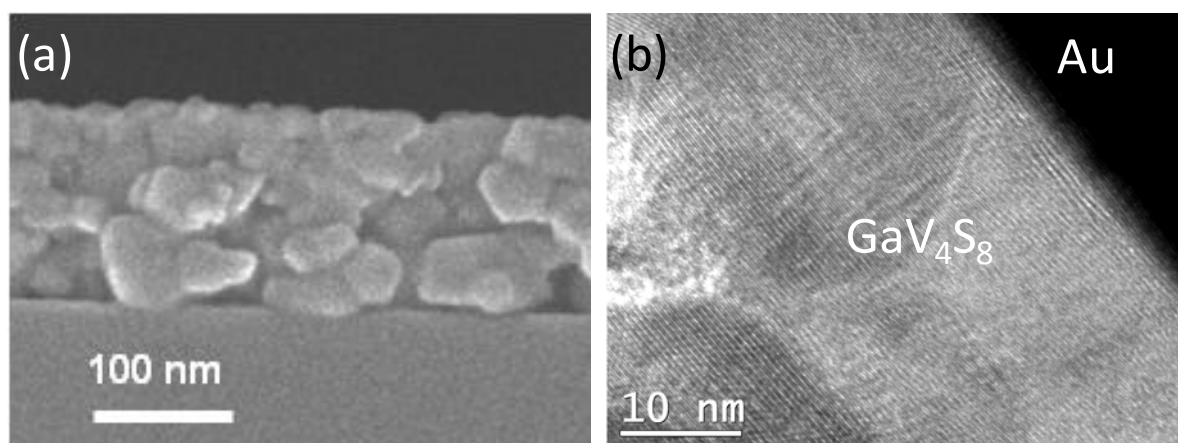


figure I.36 (a) Image obtenue par microscopie électronique à balayage (SEM) d'une couche mince de GaV_4S_8 après recuit en section transverse ; (b) Image obtenue par microscopie électronique en transmission haute résolution de l'interface entre la couche de GaV_4S_8 et l'électrode inférieure d'or pour une structure MIM.[111]

Après recuit, les deux types de couches cristallisées possèdent la structure spinelle lacunaire attendue, comme on peut le voir en comparaison d'une poudre polycristalline de GaV_4S_8 figure I.35 (le diagramme DRX en bleu correspond à la poudre de référence). Les couches minces cristallisées après recuit possèdent une morphologie granulaire comme le montrent les clichés de microscopie électronique à balayage sur une couche mince de 100nm d'épaisseur obtenue sous gaz réactif Ar/H₂S avec 1% d'H₂S (figure I.36(a)).

Comme nous l'avons vu, il a été possible de synthétiser des couches minces pures de GaV_4S_8 par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron. Afin de réaliser des dispositifs mémoires adaptés, l'architecture habituelle des mémoires ReRAM, de type MIM (pour Métal/Isolant/Métal), a été retenue dans cette étude. Cette structure MIM correspond tout simplement en un empilement de deux électrodes conductrices de part et d'autre du matériau actif, dans notre cas la couche mince de GaV_4S_8 . Différentes structures MIM symétriques Au/ GaV_4S_8 /Au ont été réalisées (figure I.37). Des analyses par microscopie électronique en transmission haute résolution ont montré l'excellente qualité cristalline de l'interface GaV_4S_8 /Au, au niveau des électrodes inférieure et supérieure. On peut voir les plans atomiques correspondant aux cristaux de GaV_4S_8 à 2nm de l'interface (voir figure I.36 (b)), sans aucune zone interfaciale amorphisée.

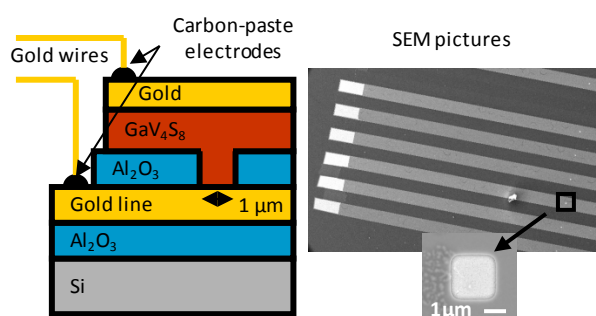


figure I.37 (a) Schéma des dispositifs miniaturisés réalisés selon une architecture MIM (Métal/Isolant/Métal) de type symétrique avec le matériau actif (couche mince de l'isolant de Mott GaV_4S_8) et de part et d'autre des électrodes d'or, la taille de la cellule mémoire réalisée ici est de $1\mu m \times 1\mu m$ correspondant à la taille de via visible dans le schéma ; (b) Images obtenues par SEM montrant les différentes lignes correspondant chacune à une cellule mémoire. On peut voir au centre de chaque ligne le via de $1\mu m \times 1\mu m$. [125]

I.3.2 Transition résistive non volatile dans des structures MIM à base de GaV_4S_8

Les mesures de transitions résistives dans des couches minces de GaV_4S_8 ont été réalisées sur des structures MIM. Il est possible de retrouver dans ce type de dispositifs des transitions résistives non-volatiles induites par l'application d'un champ électrique. La résistance des couches minces de GaV_4S_8 a été mesurée avant et après transition résistive. On constate le même comportement dans les couches minces de GaV_4S_8 que dans les monocristaux, comme on peut le voir figure I.38. On observe une première courbe rose correspondant à la couche mince de GaV_4S_8 dans son état natif (état non transité appelé R_{OFF}), avec un comportement en température caractéristique d'un isolant. La courbe bleue correspond au comportement dans l'état transité de basse résistance (appelé R_{ON}), c'est-à-dire après application d'impulsions électriques, de l'ordre de 500ns-1µs pour les couches minces permettant la transition non volatile comme dans les cristaux. De plus, il est important de noter qu'à température ambiante (300K) dans les couches minces (figure I.38 (b)), il existe une différence significative entre les valeurs de R_{OFF} et de R_{ON} . Cette différenciation entre les deux états de résistance est très importante dans l'idée d'application mémoires.

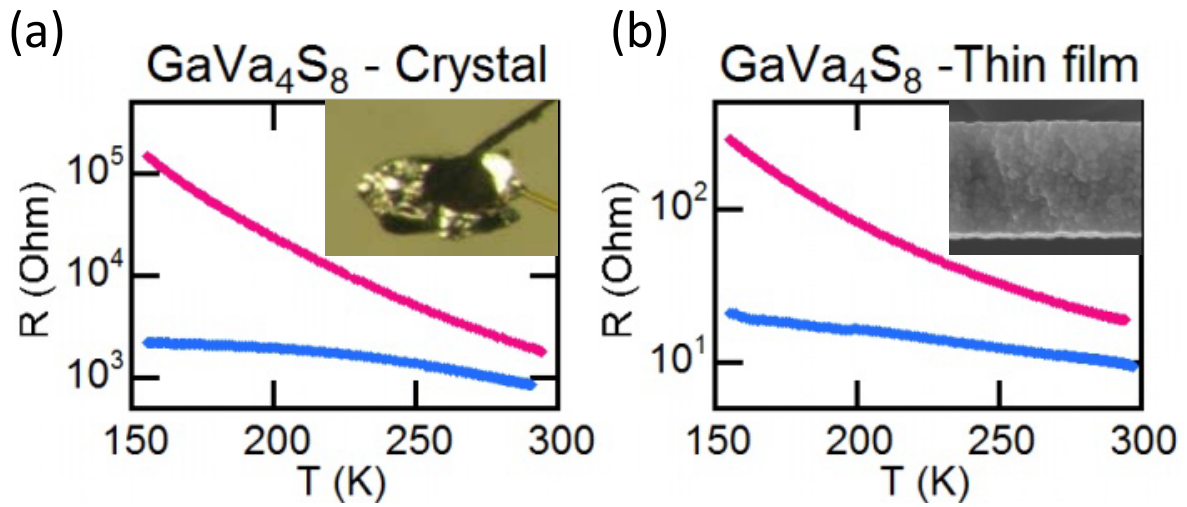


figure I.38 Evolution de la résistance du matériau en fonction de la température, dans son état natif (trait rose) et dans son état transitité (trait bleu) pour : (a) un cristal de $GaVa_4S_8$, (b) une couche mince de $GaVa_4S_8$. On peut voir l'analogie entre les deux comportements, il est donc possible d'obtenir une transition non volatile induite par un champ électrique dans des couches minces d'isolants de Mott $GaVa_4S_8$. [111,124]

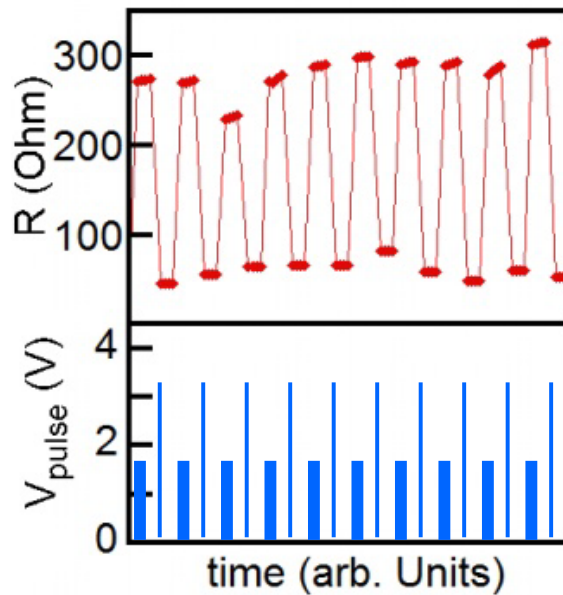


figure I.39 Cycles de transitions résistives non-volatiles obtenus sur une structure MIM symétrique $Au/GaVa_4S_8/Au$ pour une couche de 150nm d'épaisseur et une taille de via de $2\mu m \times 2\mu m$, en série avec un $R_{load}=10\Omega$, en appliquant successivement un multi-pulse (sept impulsions de 3.2V/500ns et de période 3.5 μs) et un mono-pulse (1.6V/500 μs) [111]

Les protocoles d'impulsions électriques que nous avons décrits précédemment (voir section I.2.3.2), ont ensuite été testés à température ambiante sur les dispositifs MIM à base de $GaVa_4S_8$, afin de permettre le contrôle du SET et du RESET. Ce protocole a consisté en l'alternance entre une première série de sept impulsions identiques de forte tension et de

temps très courts (appelé multi-pulse) afin de permettre la transition de SET et la transition de RESET obtenue par l'application d'une unique impulsion de temps long et de tension moins élevée. En utilisant ce protocole il est possible d'induire une transition non-volatile réversible, alternant entre un état de haute résistance et un état de basse résistance, dans ces structures MIM symétriques Au/ GaV₄S₈/Au à base d'isolant de Mott comme on peut le voir figure I.39. On peut noter, via le protocole d'impulsions utilisé, que le mécanisme de transition résistive est de type unipolaire comme dans le cas des monocristaux.

I.3.3 Performances mémoires de démonstrateurs ReRAM à base d'isolants de Mott GaV₄S₈

La possibilité d'induire une transition résistive non-volatile dans des structures MIM à base d'isolant de Mott GaV₄S₈, et surtout la possibilité de contrôler efficacement cette transition ainsi que sa réversibilité à l'aide d'un protocole d'impulsions électriques déterminé (figure I.39) permet d'envisager l'utilisation de ce types de dispositifs à base d'isolants de Mott pour des applications mémoires de type ReRAM. Cependant, ces mémoires doivent atteindre différents critères inhérents aux mémoires émergentes. Ces objectifs sont définis par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors). Les principaux critères à respecter sont :

- Le contrôle de la transition résistive,
- L'identification précise des paramètres de contrôle de la transition,
- La transition résistive avec des pulses de courte durée (<μs) et de faible tension (<1V),
- L'endurance du matériau sur 10⁶ cycles minimum,
- Une amplitude de transition résistive $R_{OFF}/R_{ON} > 10$,
- L'extrapolation de la rétention à 10 ans, en accord avec les objectifs ITRS.

Les mesures sur les structures MIM à base de GaV₄S₈ ont permis de déterminer les propriétés d'endurance de tels dispositifs et excèdent 65000 cycles, avec un taux d'erreur inférieur à 0.01% [125]. Les propriétés liées à la diminution de taille de cellules ont aussi été étudiées pour des tailles d'électrodes allant de 50μm*50μm jusqu'à 150nm*150nm. Comme on peut le voir figure I.40, le ratio R_{OFF}/R_{ON} augmente de façon importante lorsque la surface d'électrode diminue, jusqu'à atteindre des valeurs $R_{OFF}/R_{ON} > 1000$ pour des tailles de cellules de 150nm*150nm [125]. Ce résultat peut facilement être expliqué en considérant le modèle filamentaire décrit en partie I.2.2.2. Si l'on considère que les cycles de transitions correspondent à la création puis à la dissolution totale d'un unique filament, alors l'évolution de R_{OFF} est fonction de 1/S, l'inverse de la surface d'électrode. La valeur de R_{ON} dépend, elle, uniquement de la résistance du filament conducteur (qui correspond à une surface négligeable par rapport à celle de l'électrode). En conséquence, le ratio R_{OFF}/R_{ON} devrait augmenter en fonction de 1/S et notamment de façon importante pour des surfaces d'électrodes de petite taille. Comme on peut le voir dans la figure I.40, les valeurs expérimentales suivent bien les

valeurs attendues par le modèle (trait bleu pointillé). La valeur du ratio R_{OFF}/R_{ON} augmente significativement pour des surfaces d'électrodes inférieures à $5\mu\text{m}^2$ et en théorie le ratio devrait pouvoir augmenter pour des tailles de pads encore plus petites jusqu'à ce que la surface d'électrode soit équivalente à la taille du filament conducteur (valeur théorique limite). Par extrapolation, de tels dispositifs à base de GaV_4S_8 pourraient atteindre des ratios R_{OFF}/R_{ON} supérieurs à 10^4 .

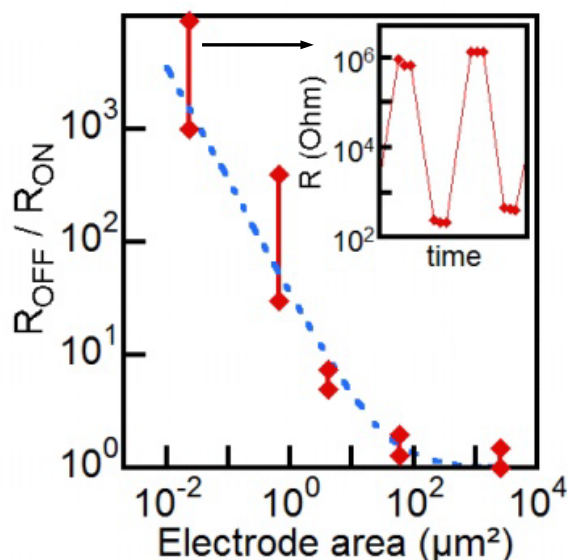


figure I.40 Variation du ratio R_{OFF}/R_{ON} en fonction de la surface d'électrode. La ligne en pointillés correspond à la modélisation de la dépendance attendue dans le cas d'un modèle simple de formation/dissolution totale d'un filament unique par cellule mémoire. L'encart correspond aux cycles de transitions résistives obtenus sur des dispositifs de $150\text{nm} \times 150\text{nm}$ avec un ratio $R_{OFF}/R_{ON} > 1000$. [111]

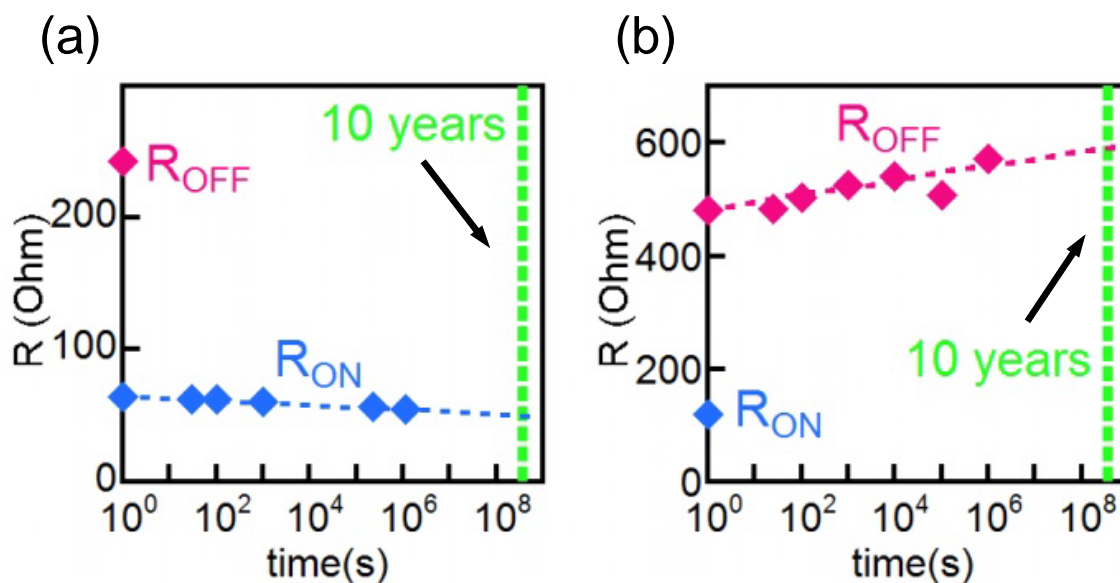


figure I.41 Evolution des valeurs de (a) R_{ON} et de (b) R_{OFF} en fonction du temps pour deux structures MIM de taille de cellule de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ à température ambiante, avec extrapolation du temps de rétention à 10 ans (objectifs ITRS). [111]

Les temps de rétention de ces dispositifs MIM ont aussi été étudiés. Le temps de rétention correspond à la stabilité, dans le temps, des différents états de résistances. Dans le cas des dispositifs à base de GaV_4S_8 , le temps de rétention des états de haute (R_{OFF}) et de basse résistance (R_{ON}) ont été mesurés à température ambiante. L'extrapolation à 10 ans des valeurs de R_{OFF} et R_{ON} sont visibles figure I.41. Comme on peut le voir, la valeur de R_{ON} diminue légèrement au cours du temps tandis que la valeur de R_{OFF} , elle, augmente. Le ratio $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ est donc conservé, voire, légèrement augmenté avec le temps. Les deux états de résistances présentent donc une bonne stabilité dans le temps, ce qui est très prometteur en vue d'applications mémoires.

Une autre caractéristique très intéressante de ce nouveau mécanisme de transition résistive observé dans les isolants de Mott à faible gap, et primordiale pour des applications, est la valeur de tension pour l'écriture/effacement de la mémoire (SET et RESET). L'ITRS fixe des objectifs en termes de tension d'écriture/effacement inférieurs à 1V pour les mémoires émergentes. Le mécanisme d'avalanche électronique lié à la transition résistive dans les isolants de Mott à faible gap est purement de nature électronique et est directement piloté par le champ électrique. La transition résistive a lieu pour des valeurs de champ de l'ordre du kV/cm. Les tensions appliquées pour le SET dans les monocristaux sont relativement élevées (typiquement 30-50V) cependant elles sont dépendantes de la distance inter-électrode, très élevée dans le cas des monocristaux (10-30 μm). Il a été possible dans les dispositifs MIM à base de GaV_4S_8 de diminuer fortement cette valeur. Par exemple, la tension appliquée pour le SET n'était plus que 1.5V pour des couches de 150nm d'épaisseur. Par extrapolation, pour des dispositifs mémoires où l'épaisseur de couche sera nécessairement inférieure à 100 nm, les tensions d'écritures devraient être inférieures à 1V et donc atteindre les objectifs fixés par l'ITRS. Enfin, des temps d'écriture (transition de SET) de 7*15ns et d'effacement (transition de RESET) de 500ns ont été obtenus sur des structures planaires à base de GaV_4S_8 , ce qui laisse espérer une optimisation possible de ces temps dans les structures MIM [125].

Pour résumer les performances obtenues jusqu'à maintenant dans ces dispositifs mémoires à base de GaV_4S_8 , l'endurance des premiers dispositifs ReRAM à base d'isolants de Mott est très prometteuse comparativement aux valeurs actuellement obtenues pour la technologie Flash (10^3 - 10^7 cycles) [109]. Les temps obtenus, 7*15ns en écriture et 500ns en effacement, sont très intéressants par rapport aux objectifs ITRS et à ce qui existe actuellement avec les mémoires Flash (où les temps d'écriture sont de l'ordre de 1 μs et ceux d'effacement très longs de l'ordre de 10ms). De plus, les tensions d'écriture/effacement inférieurs à 1V dans les futurs dispositifs sont un énorme avantage par rapport à la technologie Flash où les tensions sont de l'ordre de 12-15V. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau I.1. Il est important de noter que toutes ces caractéristiques ont été obtenues sur des dispositifs expérimentaux relativement basiques. Ceci rend difficile la comparaison avec les autres technologies ReRAM développées par ailleurs (VCM, ECM...) et qui en sont déjà à l'étape de pré-industrialisation. Cependant les caractéristiques obtenues permettent de considérer ces

mémoires ReRAM à base d'isolants de Mott comme des candidats très prometteurs au sein des mémoires émergentes dans le but de remplacer les mémoires Flash.

tableau I.1 Liste des différentes caractéristiques techniques mémoires pour la technologie Flash, objectifs techniques pour les mémoires émergentes en remplacement des mémoires Flashs selon l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors), Caractéristiques actuelles pour des mémoires ReRAMs à base d'isolants de Mott GaV_4S_8 . [124]

	Flash		Objectifs ITRS mémoires émergente		Mémoires de Mott à base de GaV_4S_8
	NOR	NAND	ReRAM	Stockage	
Temps de lecture	10 ns	50 ns	<100ns	1-10 μ s	<200ns
Temps d'écriture	1 μ s	1 ms	<100ns	1-10 μ s	<200ns
Temps d'effacement	10 ms	0,1 ms	<100ns	1-10 μ s	500ns
Tension d'écriture	12 V	15 V	<1V	<1V	1.5V
Tension de lecture	2 V	2 V			100mV
Endurance en écriture / lecture	10 ⁵ cycles	10 ⁵ cycles	>10 ⁹ cycles	>10 ⁶ cycles	>10 ⁴ cycles
Temps de rétention	> 10 ans	> 10 ans	> 5 jours	> 10 ans	>10 ans
Scalabilité	Moyenne	Moyenne	/	/	très bonne
Limite de scalabilité	Oxyde tunnel	Oxyde tunnel	/	/	diamètre du filament

I.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que certains systèmes possédant des électrons libres (exactement un électron non apparié par site) peuvent ne pas être métalliques comme attendu par les théories des bandes, mais se stabilisent dans un état isolant, l'état isolant de Mott, et ce en raison des fortes corrélations électroniques au sein du matériau. Les isolants de Mott les plus connus sont les systèmes $NiS_{2-x}S_x$, $K-(BEDT-TTF)_2X$, $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ ou encore AM_4Q_8 . Il existe différentes manières de déstabiliser cet état isolant de Mott et d'induire des transitions isolant-métal. Les méthodes les plus courantes consistent à appliquer une pression physique au matériau (transition Mott-BC, type 1 figure I.6), jouer sur la température lorsque l'on est proche de la ligne de Mott (Mott-TC, type 2 figure I.6), ou encore doper le système (en trous ou en électrons) pour ne plus être dans le cas purement demi-rempli (Mott-FC, type 3 figure I.6). Plus récemment, il a été découvert une nouvelle manière de déstabiliser cet état isolant de Mott en appliquant au système un fort champ électrique. Le champ électrique appliqué initie un claquage diélectrique lié à un phénomène d'avalanche électronique dans ces systèmes

isolants de Mott. Ce nouveau type de transition est appelé Mott-EF pour « Electric-Field controlled MIT » (type 5). Toutes ces transitions isolant-métal qui sont directement liées à l'état isolant de Mott sont donc naturellement appelées transitions de Mott et ne font pas intervenir de brisure de symétrie cristallographique. Parallèlement à ce type de transitions, beaucoup de systèmes corrélés comme par exemple VO₂, Ca₂RuO₄ ou Fe₃O₄, présentent des TMI en température mais celles-ci sont toujours associées à une brisure de symétrie, généralement cristallographique (CSB-TC, type 4).

Toutes ces transitions isolant-métal qui peuvent avoir lieu dans les isolants de Mott ou plus largement dans les systèmes corrélés sont généralement de forte amplitude et suscitent un fort intérêt applicatif, notamment dans le contexte du stockage de l'information en microélectronique et des mémoires dites ReRAM. Dans ce contexte des ReRAMs, il est possible de classer ces matériaux corrélés en fonction du type d'impulsions électriques et du mécanisme responsable de la TMI que ces impulsions génèrent. Comme on peut le voir dans le tableau I.2 on peut les classer en trois catégories. Le premier type de transition résistive peut-être induit par des impulsions électriques de type chauffage par effet Joule qui induit donc une TMI contrôlée par la température (type 2 ou 4). Ce mécanisme thermique de transition résistive est visible dans la plupart des systèmes corrélés tels que VO₂, Ca₂RuO₄ ou Fe₃O₄ et peut avoir lieu dans certains isolants de Mott bien particuliers tels que (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ où x~0.01 ou encore NiS_{2-x}S_x où x~0.45.

tableau I.2 Classification des mécanismes de transition résistive dans les isolants de Mott et dans les systèmes corrélés en fonction du type de TMI induit par l'application d'impulsions électroniques dans des dispositifs mémoires. Les composés qui sont écrits en italique, normalement, ou en gras, présentent respectivement une transition volatile, une transition non-volatile, ou les deux types de transitions résistives. [111]

Insulator to Metal Transition	Resistive switching mechanism	Mott insulators	Correlated insulators
Temperature-Controlled IMT (type 2 and 4)	Thermal	<ul style="list-style-type: none"> <i>(V_{0.99}Cr_{0.01})₂O₃</i> [60] <i>NiS_{1.45}Se_{0.55}</i> [61, 62] 	<ul style="list-style-type: none"> <i>VO₂</i> [63,64] <i>NbO₂</i> [65] <i>Ca₂RuO₄</i> [5,66] <i>V₂O₃ (AFI → metal)</i> [67,68,69] <i>Fe₃O₄</i> [70,71]
Filling-Controlled IMT (type 3)	Filamentary	<ul style="list-style-type: none"> <i>NiO</i> [10,83,84] <i>CuO</i> [83,85] 	
	Interfacial	<ul style="list-style-type: none"> <i>YBa₂Cu₃O_{7-x}</i> [81] <i>La₂CuO₄</i> [8] 	<i>Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃</i> [79]
Electric Field-Controlled IMT (type 5)	Avalanche-breakdown-induced electronic phase separation	<ul style="list-style-type: none"> <i>NiS_{2-x}Se_x</i> [108] <i>(V_{1-x}Cr_x)₂O₃</i> [108] <i>AM₄Q₈</i> (A=Ga, Ge; M=V, Nb, Ta, Mo; Q=S, Se, Te) [12, 13, 102] <i>Sr₂CuO₃</i> [90] <i>SrCuO₂</i> [90] <i>κ-(BEDT-TTF)₂X</i> [93] 	

Le second type de mécanisme de transition résistive induite par impulsions électriques visible dans ces systèmes corrélés, est lié à des phénomènes de migration ionique sous champ électrique. Ces mécanismes induisent un changement de remplissage électronique, leur transition est donc appelée FC-MIT pour « Filling-Controlled MIT » (type 3). Les mémoires basées sur ces phénomènes sont appelées mémoires RedOx et sont visibles dans les oxydes de métaux de transition. Cependant, il existe au sein de cette famille différents mécanismes possibles. L'un des mécanismes largement étudié est lié à la migration d'ions oxygène, à l'œuvre dans les mémoires de type VCM (pour Valence Change Memories). Ce type de mécanisme a été décrit pour la première fois dans le système SrTiO_3 . [126] Il est depuis largement étudié dans de nombreux systèmes tels que TiO_x , HfO_x , ou encore TaO_x . Il faut noter que la plupart des couches minces d'oxydes utilisées pour ces systèmes VCM sont amorphes afin de faciliter la migration des ions oxygène (cependant ces mécanismes sont possibles dans des phases cristallisées). Un autre mécanisme possible dans ces mémoires RedOx est lié à la migration cationique et intervient dans les mémoires de type TCM (pour Thermo Chemical Memories) ou mémoires fusible/antifusible. Ce mécanisme est en jeu dans de nombreux systèmes corrélés, notamment dans l'isolant à transfert de charge NiO. Il permet par des effets thermiques (températures pouvant atteindre plus de 1000K localement) la diffusion des cations, voire, la formation de nouvelles phases.

Enfin, un dernier type de transitions résistives sous impulsions électriques a récemment été découvert dans les systèmes fortement corrélés. Celui-ci est directement lié au champ électrique qui induit un claquage diélectrique par phénomène d'avalanche électronique dans les isolants de Mott à faible gap (type 5). Ce phénomène d'avalanche électronique amène à l'effondrement de l'état isolant de Mott à une échelle locale et induit la formation d'un chemin conducteur percolant. En fonction du champ électrique appliqué, il est possible d'induire une transition de type volatile ou de type non-volatile, liée à la formation d'un filament stable dans le temps ou non (SET transition). Après transition non-volatile, il est possible de dissoudre le filament et d'induire le RESET par effet Joule et l'application d'une impulsion électrique thermique. Ce nouveau mécanisme a largement été décrit dans ce chapitre et ces propriétés vérifiées expérimentalement dans la famille des AM_4Q_8 .

Neanmoins, le phénomène d'avalanche électronique décrit en partie I.2.2.2 ne contient aucun ingrédient spécifique aux composés AM_4Q_8 et devrait pouvoir apparaître dans n'importe quel isolant de Mott, dès lors que le champ électrique est assez fort pour déstabiliser l'état isolant de Mott (valeur liée au gap du matériau). Cette possibilité est d'autant plus crédible que le phénomène d'avalanche électronique est une propriété universelle bien connue des semiconducteurs. [94,98,99] Or, des travaux récents ont permis de montrer que ce phénomène d'avalanche électronique visible dans les AM_4Q_8 apparaît également dans d'autres isolants de Mott à faible gap, notamment dans les isolants de Mott canoniques $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ et $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ [104]. La figure I.42 montre que ces deux composés présentent le même type de comportement que l'isolant de Mott GaTa_4Se_8 de la famille des AM_4Q_8 , avec l'apparition brutale de la transition résistive au dessus d'un certain champ seuil de quelques kV/cm. On

retrouve dans tous ces composés la même caractéristique I-V avec les deux branches bien distinctes. Par ailleurs, ces composés ont tous la même dépendance du $t_{\text{délais}}$ (délais entre le début de l'impulsion et la transition volatile) avec la valeur de tension appliquée (plus la tension est élevée plus le $t_{\text{délais}}$ est court). On constate aussi, comme dans GaTa_4Se_8 , que quelque soit la tension appliquée au système, la valeur de tension après transition résistive est toujours la même et correspond à la valeur de champ seuil. L'ensemble de ces comportements électriques peut aussi être décrit à l'aide du modèle du réseau de résistance présenté en partie I.2.2.3.

Finalement, la similitude des comportements sous champ électrique dans ces différents exemples d'isolants de Mott, ainsi que les avancées très significatives dans la compréhension du mécanisme à l'origine de la transition résistive, ont permis de retrouver cette fonctionnalité dans une classe entière de matériaux et ont permis de démontrer l'universalité du phénomène d'avalanche électronique dans tous les isolants de Mott à faible gap.

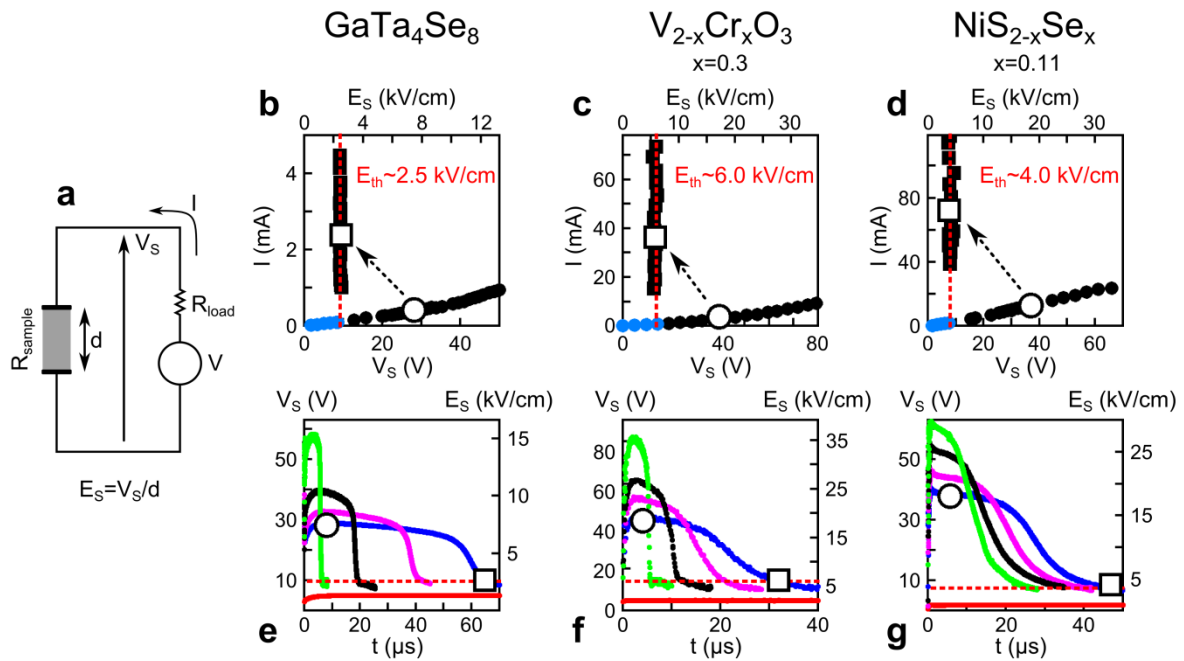


figure I.42 Universalité de la transition résistive induite par un champ électrique dans tous les isolants de Mott à faible gap : (a) Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures ; (b) à (d) Caractéristique I-V montrant le même type de non-linéarités et le comportement universel du phénomène de claquage diélectrique quelque soit l'isolant de Mott ; (e) à (g) Dépendance en temps de la tension d'échantillon $V(t)$ avec la même dépendance du $t_{\text{délais}}$ en fonction de la tension de l'impulsion pour tous les échantillons. Les points bleus en (b), (c) et (d) correspondent à la région en dessous du champ seuil E_{th} , pour laquelle on n'observe pas de transition. Les symboles noirs correspondent à la région dans laquelle la transition résistive est visible. Les ronds noirs correspondent aux valeurs I-V dans l'état initial avant la transition et les carrés noirs à la valeur finale après transition. Les signes ouverts symbolisent une transition particulière pour plus de clarté. Les mesures ont été réalisées sur des monocristaux, à 77K pour GaTa_4Se_8 , 164K pour $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.3$) et 4K pour $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x=0.11$). [104]

L'objectif de cette thèse est de tirer parti de cette universalité des propriétés de transition résistive liée au phénomène d'avalanche électronique dans tous les isolants de Mott à faible gap pour réaliser des dispositifs mémoires à base d'isolants de Mott oxydes. Le matériau qui sera développé pendant cette thèse est l'oxyde de vanadium substitué chrome $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, dont les propriétés ont largement été étudiées. Jusqu'ici, les seuls essais pour des applications mémoires ReRAM ont été réalisés sur GaV_4S_8 , un matériau chalcogénure de la famille des AM_4Q_8 . Cependant, rien n'indique que ce dernier possède les meilleures performances mémoires. De plus, l'utilisation de matériaux chalcogénures n'est pas idéale dans la perspective d'intégration de ces dispositifs mémoires dans les filières CMOS actuelles et la perspective de disposer d'une mémoire à base d'oxyde est particulièrement attractive. Le but de la thèse est donc de réaliser ces mémoires de Mott à base de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, par différentes techniques de dépôt (PECHINI, PLD, sputtering) et d'étudier les propriétés électriques des couches et leur aptitude à présenter une transition résistive non-volatile et réversible.

Chapitre 2

Etat de l'art sur les composés V_2O_3 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Ce second chapitre est une revue bibliographique consacrée à la description du matériau étudié durant cette thèse : le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 et par extension l'isolant de Mott V_2O_3 substitué chrome : $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. La première partie du chapitre est une description générale du matériau avec entre autre sa structure cristallographique, sa structure électronique et le diagramme de phase associé au système $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ ($M=Cr, Ti$). La seconde partie est dédiée aux travaux réalisés sur monocristaux et décrit notamment les différentes transitions isolant-métal présentes dans ce système. Dans une troisième partie, nous précisons les paramètres qui peuvent influencer sur les propriétés électroniques, les transitions isolant-métal et le diagramme de phase de V_2O_3 et notamment déstabiliser la phase isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Enfin, la dernière partie du chapitre est axée sur les travaux de mise en forme en couches minces de l'oxyde de vanadium V_2O_3 et de la phase isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Elle présente l'influence des différents paramètres de dépôt sur les transitions isolant-métal.

CHAPITRE 2	ETAT DE L'ART SUR LES COMPOSES V_2O_3 ET $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	71
II.1	Généralités sur le système vanadium - oxygène	73
II.2	Description du composé V_2O_3	75
II.2.1	Structure cristallographique de V_2O_3	75
II.2.2	Structure électronique	76
II.2.3	Propriétés électriques et magnétiques de V_2O_3	77
II.3	Diagramme de phase (P-T) et transitions isolant métal dans V_2O_3 et $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ (M=Cr, Ti)	79
II.3.1	Diagramme de phase de V_2O_3 et $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ (M=Cr, Ti).....	79
II.3.2	Transitions isolant-métal pilotées par la température	81
II.3.2.1	Transitions en température dans V_2O_3 – transition PM-AFI.....	81
II.3.2.2	Transitions en température dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$: transitions PM-AFI, PI-PM-AFI et PI-AFI.....	83
II.3.2.3	Evolution des paramètres de maille avec la température	84
II.3.3	Transition de Mott pilotée par la largeur de bande dans le système $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$: transition PM-PI	85
II.3.3.1	Effet de la pression chimique : substitution du vanadium par Cr ou Ti	85
II.3.3.2	Effets de la pression physique.....	87
II.4	Effets de la non stœchiométrie en oxygène sur les propriétés de V_2O_3	88
II.5	Couches minces de V_2O_3 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	93
II.5.1	Influence des contraintes sur la transition PM-AFI dans les couches minces de V_2O_3	93
II.5.2	Influence de la non-stœchiométrie sur la transition PM-AFI dans les couches minces de V_2O_3 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	97
II.5.3	Synthèse de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et $V_{2-y}O_3$ par méthode sol-gel.....	99
II.6	Conclusion	101

Le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 , ainsi que l'ensemble des nombreuses phases d'oxydes de vanadium (VO , V_2O_3 , phases de Magnéli V_nO_{2n-1} , VO_2 , phases de Wadsley V_nO_{2n+1}) sont largement étudiés depuis plus d'une cinquantaine d'années pour leurs transitions isolant-métal en température. C'est M. Foex en 1946, qui, le premier, mit en évidence une transition isolant-métal de plusieurs ordres de grandeur, à basse température ($\approx 160K$), dans le sesquioxyde de vanadium sans pour autant expliquer la nature de cette transition [1]. Durant les vingt années qui suivirent, F.J. Morin [2], J. Feinleib et al. [3] D. Adler [4,5] et N.F. Mott [6] ont posé les bases de la théorie permettant de décrire la physique des transitions isolant-métal dans les oxydes de métaux de transition, dont émergera notamment la théorie des isolants dits de Mott. Ce n'est qu'à partir de 1969 et les travaux de D. B. McWhan, T.M. Rice et J.P. Remeika [7] qu'est clairement évoquée la transition métal-isolant de Mott dans V_2O_3 induite sous pression ou par substitution chimique du vanadium par le chrome dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. De 1969 à 1975, McWhan publiera une dizaine de papiers sur V_2O_3 qui sont encore aujourd'hui considérés comme des papiers de référence [7-16]. Depuis, le système $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ constitue l'archétype du système isolant de Mott et est le système de prédilection pour illustrer les études théoriques dans les systèmes isolants de Mott, mais aussi les études expérimentales sur les transitions isolant-métal réalisées sur monocristaux notamment.

II.1 Généralités sur le système vanadium - oxygène

Le système V-O est relativement complexe et possède un grand nombre de phases stables [17–20] comme on peut le voir dans la figure II.1. En présence d'oxygène le vanadium peut être stabilisé à plusieurs degrés d'oxydation ce qui explique la grande richesse de la famille des oxydes de vanadium.

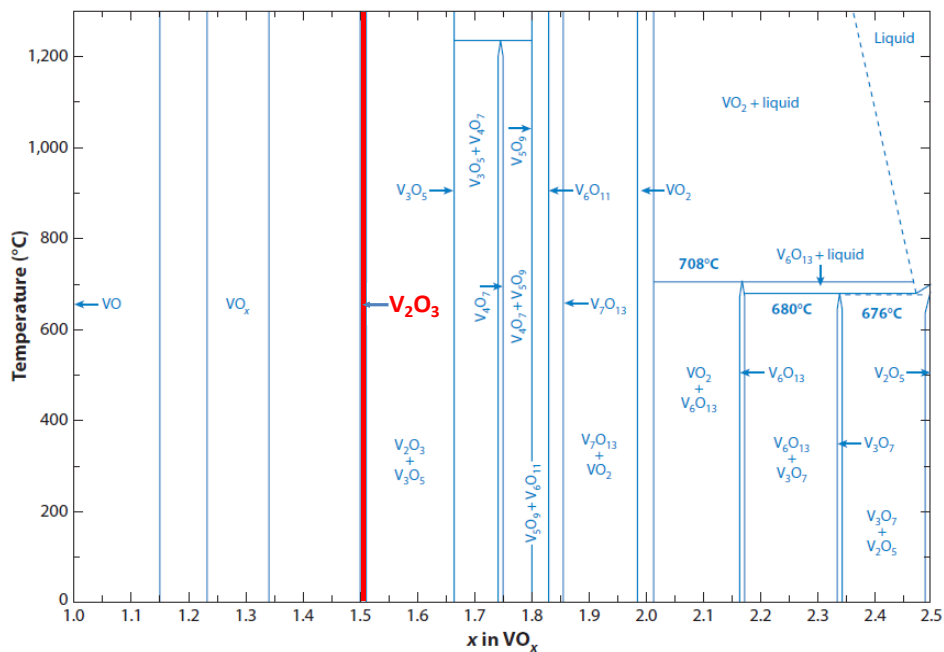


figure II.1 Diagramme de phase du système vanadium-oxygène avec $1 \leq x \leq 2.5$ pour une formulation VO_x . [21]

La phase VO contient le vanadium au degré d'oxydation le plus bas (+II) alors que la phase V_2O_5 possède le vanadium au degré d'oxydation le plus élevé (+V). Entre ces deux extrêmes, on trouve non seulement les phases V_2O_3 et VO_2 possédant du vanadium +III et +IV respectivement, mais aussi les phases de Magnéli (V_nO_{2n-1}) et de Wadsley (V_nO_{2n+1}) présentant du vanadium dans un état de valence intermédiaire.

Parmi les oxydes de vanadium, on trouve des composés métalliques (V_7O_{13}) ou isolants (V_3O_7 et V_2O_5). Mais comme le montre la figure II.2 (a) [22], d'autres composés oxydes de vanadium présentent des transitions isolant-métal en température donnant lieu à un changement de conductivité plus ou moins important selon les phases. Le composé VO_2 présente ainsi une TMI proche de la température ambiante (340K) avec une variation de conductivité de 3 à 4 ordres de grandeurs [21]. Le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 présente quant à lui une transition isolant-métal de plus de 7 ordres de grandeur à 155K, ce qui est l'une des plus importantes variations observées dans toute la famille (voir figure II.2(b)). Cette transition qui s'accompagne d'une hystérèse large d'environ 20K, typique d'une transition de 1^{er} ordre a suscité un engouement particulier du fait de son côté spectaculaire. De plus, comme évoqué dans l'introduction, V_2O_3 est aussi considéré comme un système électronique fortement corrélé modèle. A ce titre, il a fait l'objet de très nombreuses études menées autant par les théoriciens que par les expérimentateurs.

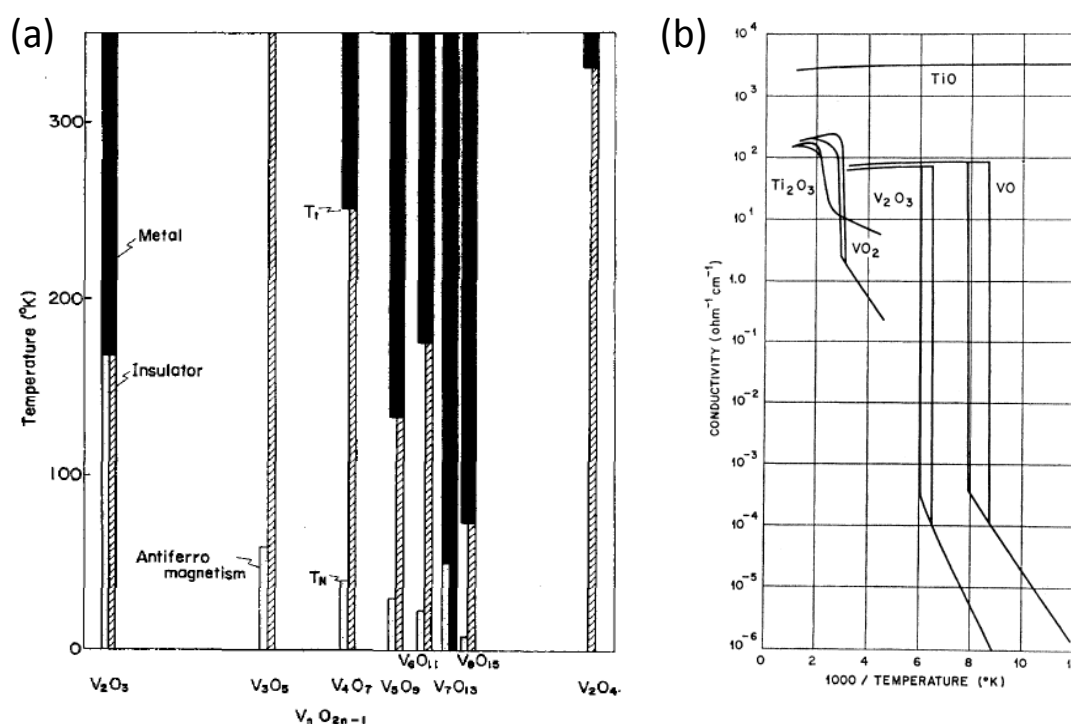


figure II.2 (a) Transitions isolant-métal dans les oxydes de vanadium [22]; (b) Mesure de la conductivité en fonction de la température dans différents oxydes de métaux de transition dont notamment VO, V_2O_3 et VO_2 où l'on voit l'amplitude des transitions isolant-métal très importantes de V_2O_3 notamment [2].

II.2 Description du composé V_2O_3

II.2.1 Structure cristallographique de V_2O_3

A température ambiante, V_2O_3 est métallique et est isostructural au corindon $\alpha-Al_2O_3$. Le système possède alors une structure de type rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$. Cette structure peut être décrite aussi selon une structure hexagonale (figure II.3 (a)). Les données cristallographiques de la phase V_2O_3 PM sont résumées dans le tableau II.1.

tableau II.1 Paramètres cristallographiques de V_2O_3 à température ambiante adaptés de la réf. [23].

Système cristallin	Hexagonal	Rhomboédrique
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$ (n°167)	$R\bar{3}c$ (n°167)
Z	6	2
Paramètres de maille	$a = 4.949(2) \text{ \AA}$ $c = 13.998 \text{ \AA}$	$a = 5.4714 \text{ \AA}$ $\alpha = 53.7811^\circ$
V	296.94 \AA^3	98.98 \AA^3
c/a	2.828	1
Atome	Site (maille hexagonale)	$(x, y, z)_{hex}$
V	12c	(0, 0, 0.34634)
O	18e	(0.3122, 0, 1/4)

La structure de V_2O_3 peut-être décrite comme un empilement hexagonal pseudo-compact d'oxygènes dont 2/3 des sites octaédriques sont remplis par des atomes de vanadium. Les octaèdres VO_6 partagent 3 de leurs arêtes pour former des feuillettes VO_3 en nid d'abeille selon le plan (a,b) (figure II.3 (b) et (c)). Ces feuillettes sont alors empilés avec une séquence ABAB selon l'axe c (figure II.3).

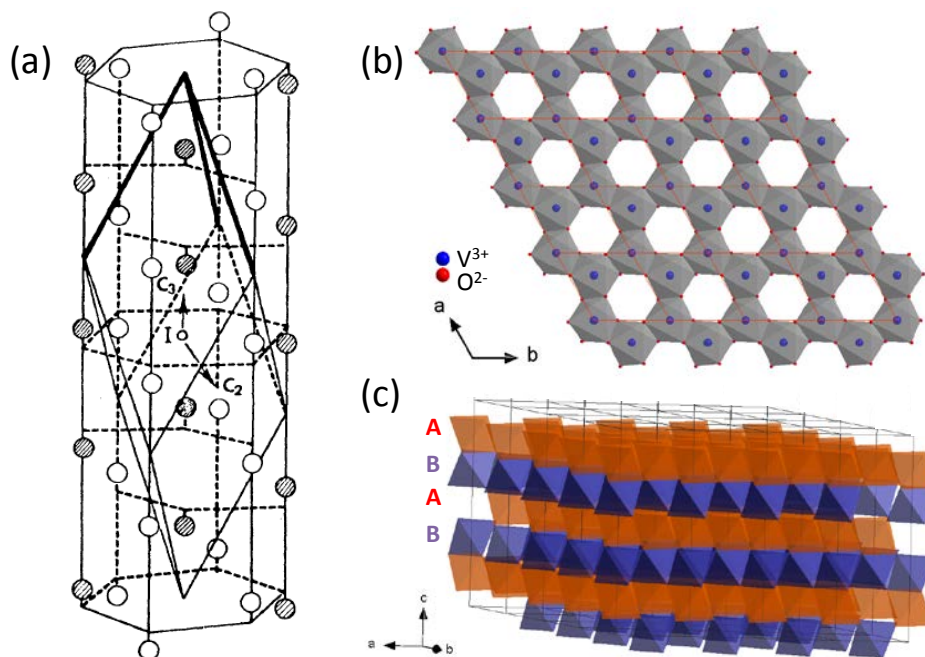


figure II.3 (a) Structure cristallographique de la maille élémentaire de V_2O_3 à température ambiante dans le système hexagonal, on peut voir à l'intérieur la maille décrite en géométrie rhomboédrique ; d'après réf.[24] (b) Feuillette VO_3 dans le plan (a,b) et (c) empilement ABAB des couches d'octaèdres selon l'axe c.

Le sesquioxyde de Vanadium V_2O_3 possède un rapport c/a , en environnement hexagonal, de 2.828 dans des conditions normales de température et de pression. Ce rapport correspond à un rapport c/a idéal en environnement hexagonal compact où $c/a = 2\sqrt{2}$, ce qui indique que V_2O_3 ne présente aucune distorsion octaédrique selon c .

II.2.2 Structure électronique

La structure électronique du sesquioxyde de vanadium a été longtemps sujette à controverses. En effet, le simple calcul basé sur le degré d'oxydation ($V^{3+} \rightarrow 3d^2$, $s=1$) n'est pas nécessairement le bon point départ pour envisager la structure électronique de V_2O_3 . Comme on peut le voir sur la figure II.4 (a), les niveaux d'énergie responsables des propriétés électroniques sont issus des orbitales $3d$ du vanadium. En environnement octaédrique, la levée de dégénérescence des niveaux $3d$ du vanadium par le champ cristallin fait apparaître les niveaux t_{2g} triplement dégénérés et e_g doublement dégénérés. Cependant, la déformation de l'octaèdre dans V_2O_3 , liée à la symétrie rhomboédrique, sépare ces niveaux t_{2g} en niveaux a_{1g} et e_g^π doublement dégénéré. De plus, l'existence de paires de vanadium V-V, situées dans deux octaèdres voisins partageant une face et orientées selon l'axe c , éclate encore ces niveaux, essentiellement pour former un niveau liant a_{1g} et un niveau anti-liant a_{1g}^* . Le débat principal concernant la structure électronique de V_2O_3 est de savoir si le niveau liant a_{1g} se situe au-dessus ou en dessous des niveaux e_g^π . En 1978, Castellani *et al.* ont proposé que le niveau a_{1g} soit le plus bas en énergie, et que ce niveau soit peuplé par deux électrons appariés provenant des deux vanadium de la paire V-V.[25,26] Dans ce modèle, chaque vanadium ne possède alors qu'un seul électron non-apparié et présente donc un spin $s=1/2$. Cependant, cette vision a été remise en cause en 2000 par des mesures d'absorption X polarisées montrant que les vanadium possèdent en réalité un spin $s = 1$, avec un niveau a_{1g} liant situé très près des e_g^π (voir figure II.4 (b)) [27]. Même si le débat n'est pas clos, des calculs LDA+DMFT sont parvenues aux mêmes conclusions.[28][29]

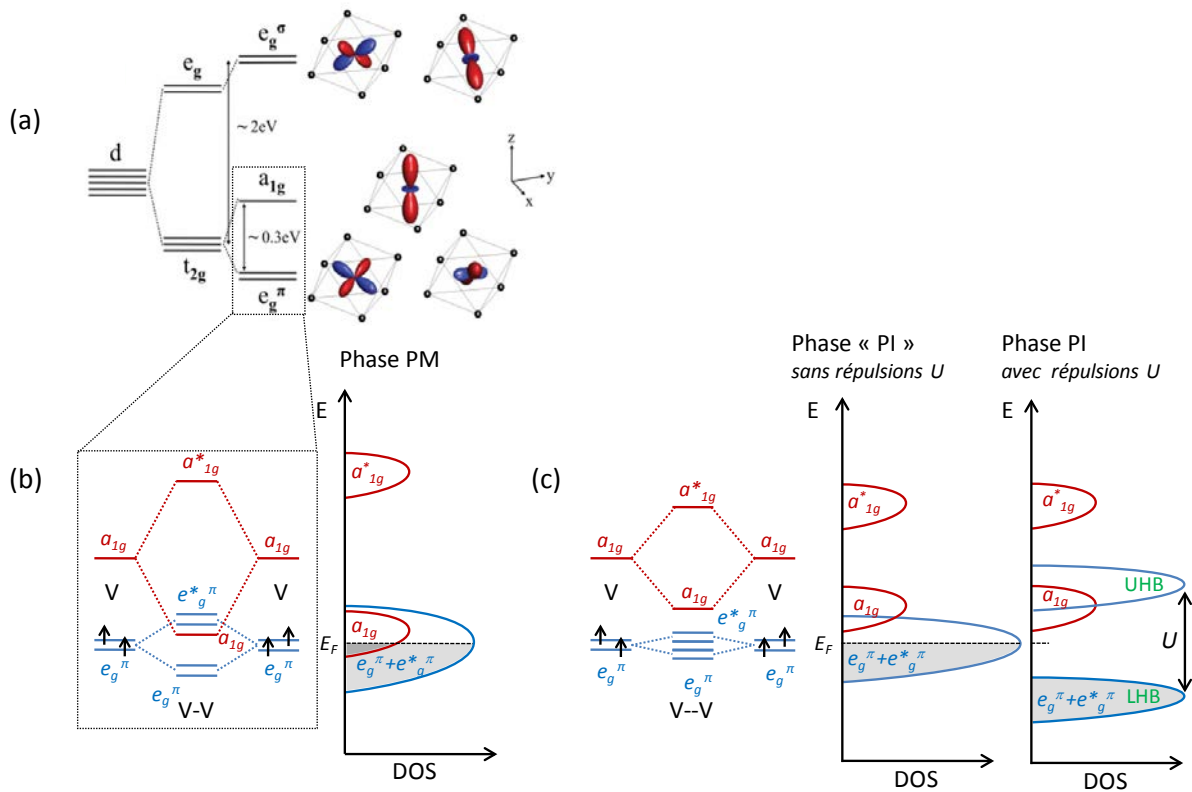


figure II.4 (a) Diagramme des niveaux d'énergie des niveaux 3d du vanadium correspondant aux octaèdres en environnement cubique, puis rhomboédrique d'après la réf.[30]. Nouvelle levée de dégénérescence liée aux paires V-V et occupation électronique des niveaux d'énergie et représentation schématique de la structure de bande associée au remplissage de ces niveaux d'énergie (b) dans la phase PM, et (c) dans la phase PI d'après la réf.[31].

II.2.3 Propriétés électriques et magnétiques de V_2O_3

V_2O_3 est un métal à température ambiante. A basse température, il subit, comme nous l'avons vu précédemment, une transition vers une phase isolante à 155 K. A haute température, la résistivité de V_2O_3 présente une augmentation marquée, mais progressive, au-dessus de 400 K.[32] Cette hausse de la résistivité correspond non pas à une véritable transition, mais à un "crossover" entre la phase métal corrélé et la phase "mauvais métal" qui apparaît à haute température. La présence de ce crossover, prédit dans le diagramme de phase universel des isolants de Mott établi par la théorie DMFT (voir chapitre I, figure I-5b), constitue un des éléments montrant que V_2O_3 se comporte comme un isolant de Mott canonique.

Les propriétés électriques de la phase "métal paramagnétique" (PM) de V_2O_3 sont résumées dans le tableau II.2. On constate que la résistivité de la phase métallique à température ambiante ($640 \mu\Omega.cm$) est supérieure de plus de deux ordres de grandeur à celle d'un bon métal comme l'or où $\rho=2.2 \cdot 10^{-6} \Omega.cm$. Ceci s'explique par le fait que la phase métallique de V_2O_3 correspond à une phase métal corrélé et non pas à un métal classique : dans ce cas les

électrons ne se déplacent pas librement et ont une masse effective beaucoup plus importante que celle d'électrons libres (environ 50 fois supérieure). De ce fait, on constate aussi que la mobilité des porteurs de charges (les trous) dans V_2O_3 ($\mu_H = 0.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), est faible à température ambiante par exemple par rapport à celle de semiconducteurs classiques tels que le silicium où $\mu_H = 480 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. V_2O_3 présente aussi une très légère anisotropie de résistivité, à 273 K la résistivité mesurée sur monocristaux selon l'axe c est de $\rho_{//c} = 5.6 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, alors que celle mesurée perpendiculairement à c est de $\rho_{\perp c} = 6.3 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ [33].

tableau II.2 Propriétés électriques de V_2O_3 dans la phase métal paramagnétique (PM)

Résistivité ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	$\rho = 640 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 300K $\rho = 227 \pm 1.4 \cdot T$ (155K < T < 400K)
Nombre de porteurs de charge	$c = 2.7 \cdot 10^{22} / \text{cm}^3$
Coefficient de Hall	$RH = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 / \text{C}$ $\mu_H = 0.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ Conducteur de type p

Les propriétés magnétiques de la phase PM de V_2O_3 sont largement anormales par rapport à celles d'un métal classique. Ainsi, la susceptibilité magnétique de V_2O_3 n'est pas paramagnétique et indépendante de la température comme dans les métaux conventionnels, mais suit entre 160 et 400 K une loi de type Curie-Weiss $\chi = C/(T-\theta)$ avec $C = 0.657 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\theta = -600 \text{ K}$. Le moment magnétique effectif par atome V est de $2.37\mu_B$, ce qui est compatible avec le calcul pour un atome de vanadium au degré +III (d^2) et de spin $S=1$. Au-dessus de 400 K, le passage du crossover entre les phases PM et "mauvais métal" conduit à une forte déviation de la susceptibilité de V_2O_3 par rapport au comportement Curie-Weiss. [34]

II.3 Diagramme de phase (P-T) et transitions isolant métal dans V_2O_3 et $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ (M=Cr, Ti)

II.3.1 Diagramme de phase de V_2O_3 et $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ (M=Cr,Ti)

Le diagramme de phase Température-Pression de V_2O_3 , incluant les données obtenues sur les phases substituées $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$, a été établi par McWhan *et al.* au début des années 70 [7]. La figure II.5 présente le diagramme de phase publié en 1971 [35] et le compare à une version plus récente publiée en 2004.[36]

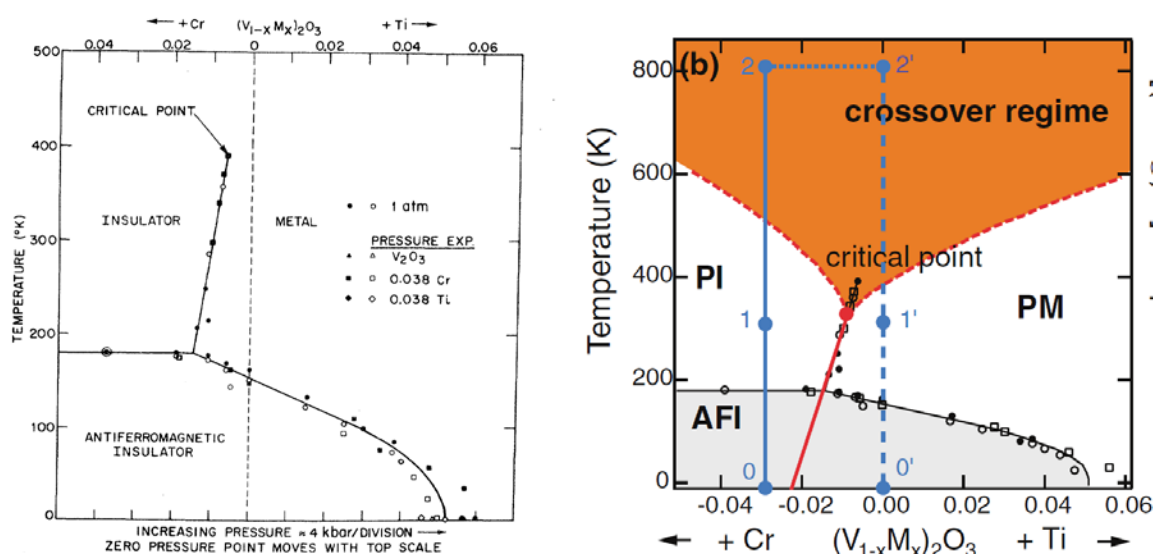


figure II.5 Diagramme de phase de V_2O_3 , d'après McWhan *et al.* [35] (a) et S.-K. Mo *et al.* [36] (b) dans lequel est décrit l'influence de la température, de la pression physique, mais aussi de la pression chimique avec la substitution en Cr et Ti, sur les transitions isolant-métal (Les symboles ouverts ou pleins correspondent à la montée ou la descente en température ou en pression).

Dans ces diagrammes, apparaissent trois phases principales : la phase isolante paramagnétique (PI), ou phase isolant de Mott, la phase métallique paramagnétique (PM) et la phase isolante antiferromagnétique (AFI). A température ambiante, la substitution du V^{3+} par le Cr^{3+} permet de passer de la phase PM à la phase isolant de Mott PI. Les deux phases PI et PM sont séparées par une ligne de transition qui se termine par un point critique situé au-dessus de 400 K.[37] A l'inverse, la substitution V^{3+} / Ti^{3+} , de même que l'application d'une pression physique externe, stabilise la phase métallique. A basse température, une phase isolante antiferromagnétique (AFI) occupe une grande partie du diagramme. Enfin, la partie haute température correspond à un régime de crossover entre les phases PI et PM : en entrant dans ce régime, la plupart des propriétés de V_2O_3 présentent des anomalies de comportement.

Ce diagramme de phase reproduit de manière frappante les prédictions de la théorie DMFT pour un isolant de Mott canonique (voir chapitre 1, en particulier la figure I-5). Pour rappel, le diagramme théorique prédit par la DMFT est une solution de l'hamiltonien de Hubbard, où le caractère isolant ou métallique du matériau est directement lié au rapport U/W . Ceci est tout à

fait en accord avec les observations du diagramme de phase de V_2O_3 . En effet, l'application d'une pression positive contracte la maille, diminue ainsi les distances interatomiques V-V et augmente donc le recouvrement orbitalaire, ce qui conduit à une hausse de la largeur de bande W . Par conséquent, le rapport U/W diminue quand la pression augmente, ce qui peut induire une transition entre l'état isolant de Mott et l'état métal paramagnétique (voir figure I-5). A l'inverse, la substitution du vanadium par le chrome fait augmenter le volume de maille (et donc diminuer U/W), ce qui tend à stabiliser la phase isolant de Mott : en franchissant la ligne de transition entre phases PM et PI, le volume de maille passe brusquement de 297\AA^3 à plus de 301\AA^3 .

Dans leurs travaux pionniers, McWhan *et al.* ont établi une équivalence entre l'application d'une pression physique externe et la pression chimique interne liée aux substitutions V / Cr et V / Ti (voir figure II.5). La règle empirique proposée alors, était que modifier la composition x de 1% dans $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ équivaut à appliquer une pression positive ($M = Ti$) ou négative ($M = Cr$) de 4 kbar. Dans ces grandes lignes, cette équivalence reste pertinente, mais des travaux récents sont venus affiner cette vision.[38] Ces travaux montrent que l'équivalence pression – substitution n'est pas complète si on regarde en détail la structure électronique (voir figure II.4 (b) et (c)). En effet, les orbitales a_{1g} liantes, partiellement peuplées dans V_2O_3 (phase PM) remontent en énergie, et par conséquent, se vident en allant vers la phase PI isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Cet effet est lié à l'augmentation de la distance inter-vanadium dans la paire V-V. Le mécanisme de la transition isolant-métal serait alors lié à une diminution de l'éclatement entre niveau liants a_{1g} et anti-liant a^*_{1g} concomitant à l'augmentation de la distance inter-vanadium dans la paire V-V (voir partie II.2.2). A l'inverse, l'occupation des niveaux a_{1g} liants resterait faible et essentiellement inchangée lorsqu'une transition isolant vers métal est induite dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par la pression. Dans ce cas, le mécanisme à l'œuvre est la modification de la largeur des bandes e_g^π , ce qui se rapproche beaucoup plus de la situation théorique considérée par la DMFT pour un isolant de Mott canonique (voir chapitre I).

Une vision schématique de la structure électronique de la phase PI est présentée figure II.4 (c). Le paramètre clé qui pilote l'apparition de la phase isolant de Mott, est la position du niveau a_{1g} . Lorsque celui-ci se situe au dessus des niveaux e_g^π , ces dernières sont exactement demi-remplies (2 électrons et deux orbitales sur chaque site). On est alors dans les conditions idéales pour voir l'apparition d'un gap de Mott (figure II.4 (c)) comme nous l'avons vu au chapitre 1 (figure I.2 ou 1.5).

Enfin, le système $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ présente une autre caractéristique prédite par la théorie DMFT (voir chapitre I, figure I-5) : dans une fenêtre étroite située autour de la ligne Mott qui sépare les phase PI et PM, il apparait un domaine de coexistence entre ces deux phases. [39–43].

II.3.2 Transitions isolant-métal pilotées par la température

II.3.2.1 Transitions en température dans V_2O_3 – transition PM-AFI

Comme nous l'avons mentionné précédemment, V_2O_3 est un métal paramagnétique (PM) à température ambiante. Il cristallise alors dans une structure de type corindon de symétrie rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}c$). Vers 155 K, V_2O_3 présente une transition de 1^{er} ordre vers la phase isolant antiferromagnétique (AFI) à basse température. Cette transition implique une brisure de symétrie vers une structure de type monoclinique représentée sur la figure II.6(a) et dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II.3 [44].

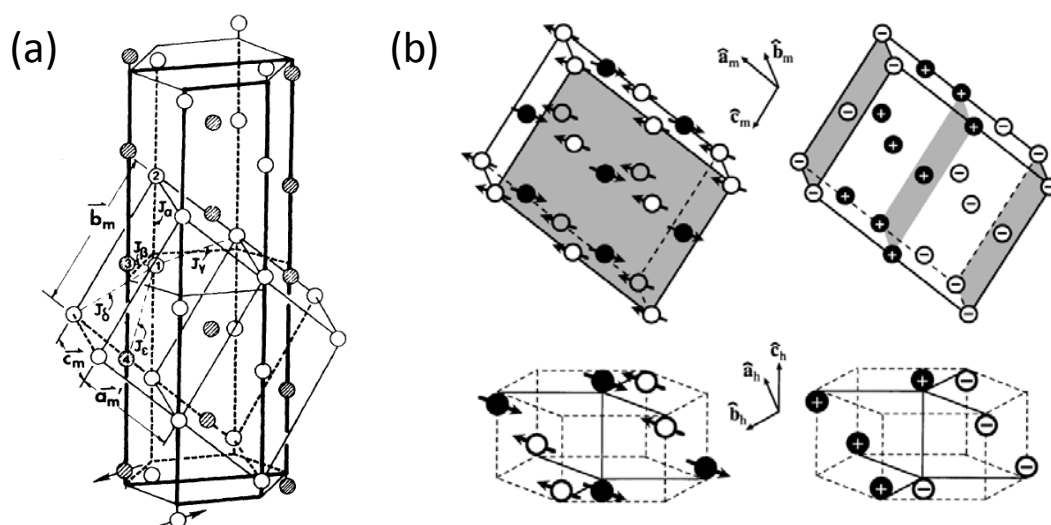


figure II.6 (a) Structure cristallographique de la maille monoclinique de la phase basse température dans la maille hexagonale de V_2O_3 , d'après réf. [24] ; (b) Structure de la phase basse AFI basse température de V_2O_3 ordonnée magnétiquement, dans la maille monoclinique (haut) et dans la maille hexagonale (bas) ; les flèches indiquent la direction des moments magnétiques et les signes + et - correspondent à la direction des combinaisons d'orbitales moléculaires des niveaux 3d du vanadium. D'après la réf.[45].

tableau II.3 Données cristallographiques de V_2O_3 dans sa phase AFI isolant antiferromagnétique à basse température ($T < 155K$) d'après réf. [44].

Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$I2/a$ ($n^\circ 15$)
Z	4
Paramètres de maille	$a = 7.255 \text{ \AA}$ $b = 5.002 \text{ \AA}$ $c = 5.548 \text{ \AA}$ $\beta = 96.75^\circ$
V	199.94 \AA^3

La modification structurale associée à la transition PM \rightarrow AFI n'est pas triviale. Si l'on regarde l'évolution des paramètres de maille liée à cette transition (figure II.7), on observe un saut brusque des paramètres de maille avec une forte augmentation du paramètre a de 0.95 %

(de 4.935 à 4.982 Å) et, simultanément, une petite diminution de c de 0.2 % (soit une baisse du rapport c/a). Globalement, on a alors une expansion du volume de maille d'environ 1.5 % (voir figure II.7 (b)) lors de la transition phase PM \rightarrow AFI. Cependant, parallèlement à cette évolution des paramètres de maille, la structure cristallographique est modifiée : ainsi la distance entre les deux vanadium de la paire V-V (liaison parallèle à c dans la phase PM) augmente, et la direction de la liaison V-V subit une rotation dans le plan (ac) de la maille hexagonale d'environ 1.8° , amenant globalement à une diminution du paramètre c .

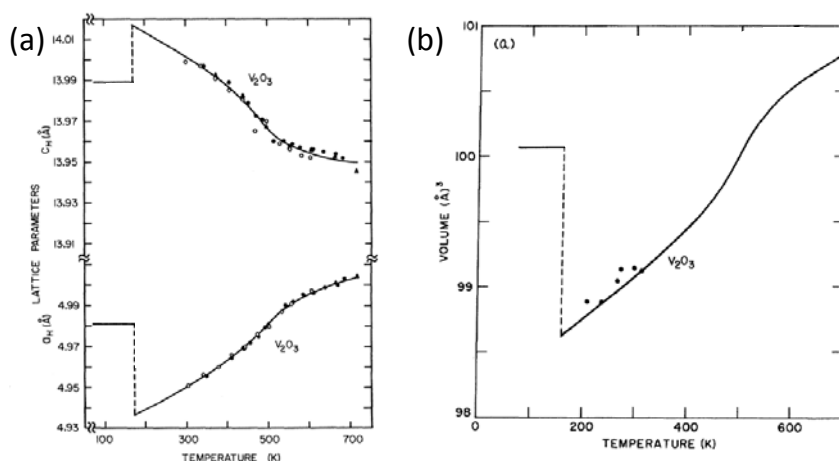


figure II.7 (a) Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour V_2O_3 et (b) du volume de maille (calculé ici dans le système Rhomboédrique). Adapté d'après la réf. [10].

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, cette transition PM-AFI s'accompagne d'un très fort saut de résistivité de plus de 7 ordres de grandeur autour de 155K, extrêmement raide, la transition ayant lieu en 2-3K. Cette transition étant de 1^{er} ordre, elle s'accompagne d'une hystérèse large de 10K environ, comme on peut le voir sur la figure II.8 avec la mesure réalisée sur un monocristal de V_2O_3 que nous avons synthétisé au laboratoire.

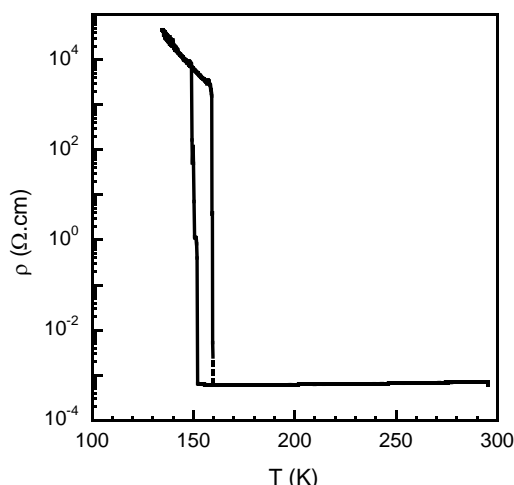


figure II.8 Mesure en 4 points de la résistivité en fonction de la température $\rho=f(T)$ réalisée sur un cristal de V_2O_3 .

Lors de la transition PM-AFI, simultanément à la transition structurale et électronique, s'ajoute une transition magnétique. A basse température, un ordre magnétique à longue

distance s'établit dans le matériau. La nature antiferromagnétique de la phase basse température de V_2O_3 a été établie en 1970 par Moon et al. [46]. Le moment magnétique ordonné mesuré est de $1.20 \mu_B$ par atome de vanadium, alors qu'on s'attend, dans un modèle ionique simple, à $2 \mu_B$ pour un V au degré d'oxydation $+III$ ($3d^2$). Cet écart est probablement lié à l'hybridation forte entre les orbitales 3d du vanadium et les 2p de l'oxygène.

II.3.2.2 Transitions en température dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$: transitions PM-AFI, PI-PM-AFI et PI-AFI

En observant les diagrammes de phase montrés sur figure II.5, on constate que $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ peut présenter trois types de comportements en température selon le taux de chrome : soit une simple transition PM-AFI, soit une transition PI-AFI, soit enfin deux transitions isolant-métal successives (PI-PM puis PM-AFI). En effet, entre 0 et 0.5% de chrome (zone bleue sur la figure II.9 (a)), on constate peu de changement par rapport à V_2O_3 pur avec toujours une transition vers la phase ordonnée basse température (AFI). Cependant, la température de transition augmente légèrement avec l'insertion du chrome (courbes 12 et 13 figure II.9 (b)). Entre 0.51% et 1.77% de chrome (zone rouge sur la figure II.9 (a)), $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ présente deux transitions lorsque la température décroît (courbes 5 à 11) : la première, qui implique un changement de résistivité de 3-4 ordres de grandeur, correspond à une transition de Mott entre la phase PI et la phase PM et a lieu entre 165 et 400K. La seconde transition, à plus basse température, correspond à la transition PM-AFI discutée en partie II.3.2, et implique une hausse de la résistivité de plus de 7 ordres de grandeur. A partir de 1.8% de chrome (zone verte figure II.9 (a)), on observe la disparition totale de la phase métallique et seule une transition PI-AFI est possible (courbes 1 à 4).

Dans le cas de la transition PI –AFI, on constate que l'amplitude de la transition est bien plus faible que la transition PM-AFI avec uniquement une augmentation de la résistivité à basse température de 1 à 2 ordres de grandeur. Ceci est assez logique car cette transition n'est plus une transition isolant-métal comme la transition PM-AFI, mais une transition isolant-isolant avec uniquement un arrangement des spins à basse température vers la phase antiferromagnétique.

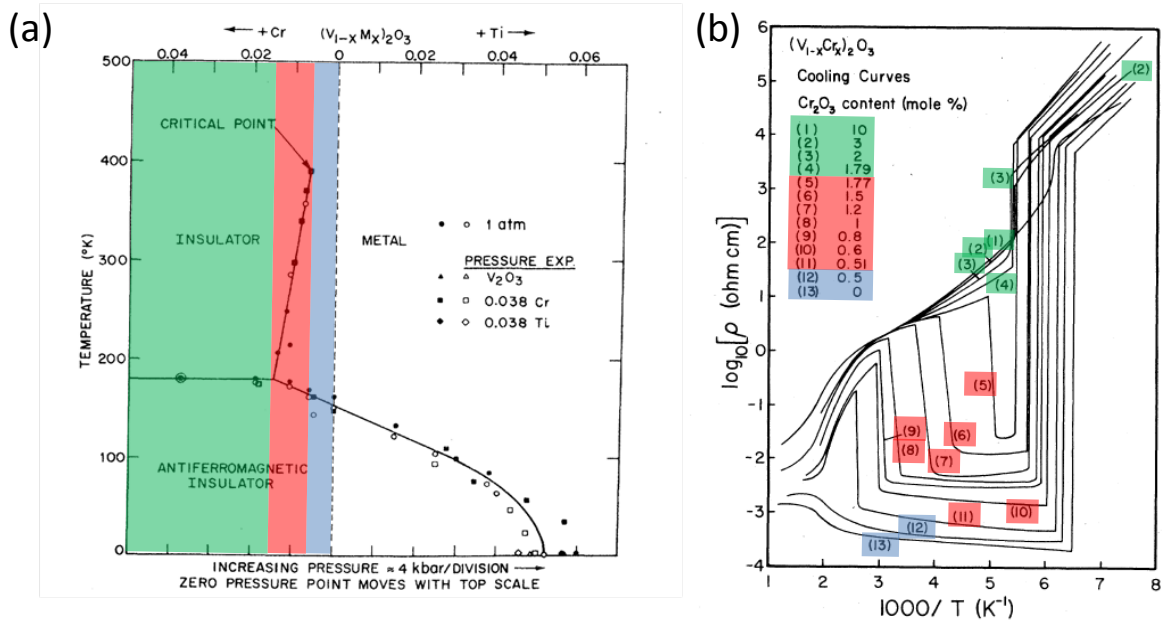


figure II.9 (a) Diagramme de phase de V_2O_3 , adapté d'après McWhan et al. [35]; (b) Evolution de la résistivité en fonction de la température $\rho=f(T)$ de monocristaux de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pour différents taux de chrome, adapté de la réf. [47]. La zone bleue correspond aux taux de chrome entre 0 et 0.5% où l'on observe la transition PM-AFI, la zone rouge entre 0.51 et 1.77% de chrome avec deux transitions PI-PM puis PM-AFI, la zone verte au dessus de 1.77% de chrome où l'on observe uniquement la transition PI-AFI.

II.3.2.3 Evolution des paramètres de maille avec la température

Les paramètres de maille pour la phase V_2O_3 PM évoluent fortement avec la température. L'évolution atypique à haute température entre 600 et 400K montrée sur la figure II.10 est liée au passage de la zone de crossover (voir figure II.5(b)). Entre 400K et 155K, a et c évoluent de manière opposée : alors que, quand la température diminue, le paramètre a se comporte de manière classique en se contractant, le paramètre c évolue en revanche de manière inhabituelle et augmente. Globalement, le paramètre c/a augmente et le volume de maille (figure II.10 b)) diminue lorsque la température décroît. A partir de 155K, on constate un saut brutal des paramètres de maille correspondant à la transition en température PM-AFI.

L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température observée dans la phase PI est bien plus faible et isotrope que celle observée pour la phase V_2O_3 pur. Pour le composé substitué au chrome à 4%, la transition PI \rightarrow AFI se traduit par une faible contraction de volume de maille ($\Delta V/V \approx -0.1\%$) dont l'amplitude est beaucoup plus faible que pour la transition PM \rightarrow AFI de V_2O_3 ($\Delta V/V \approx +1.5\%$), comme le montre la figure II.10 (b). Cependant, ce faible changement de volume associé à cette transition structurale (PI, $R\bar{3}c$ vers AFI, $I2/a$) et magnétique correspond à des variations opposées de a et c à la transition PI \rightarrow AFI : a diminue de 0.26 % (de 4.995 à 4.982 Å) alors que c augmente de 0.6 % (de 13.905 à 13.99 Å). La transition PI-AFI reste de 1^{er} ordre, mais l'hystérèse en température associée à cette transition n'est visible que pour des taux de chrome assez faibles, lorsque l'on est proche de la ligne de Mott.

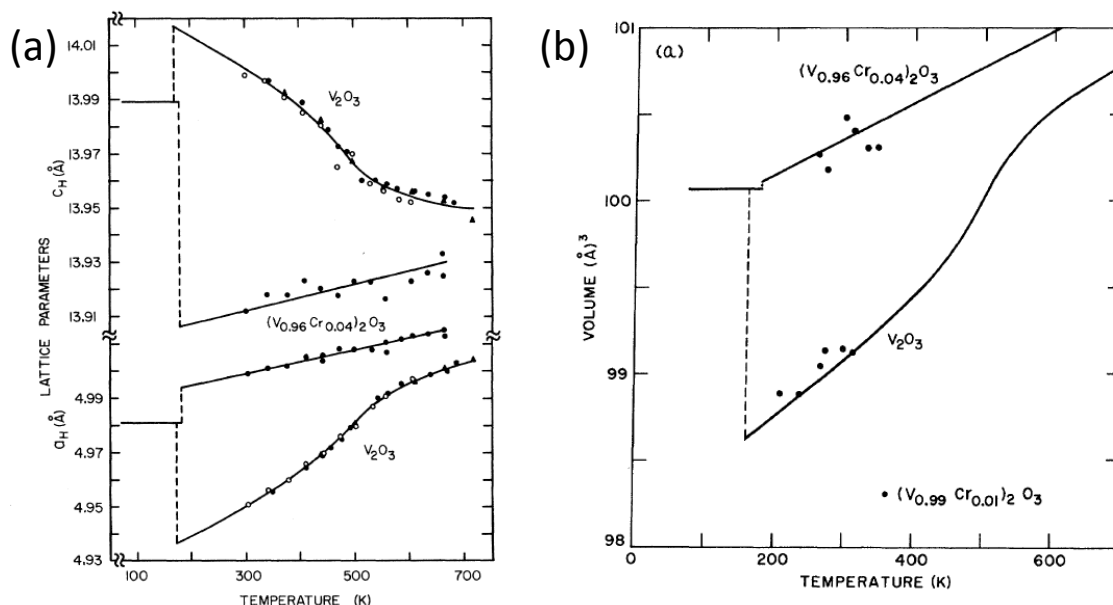


figure II.10 (a) Evolution des paramètres de maille en fonction de la température et (b) du volume de maille pour les phases V_2O_3 et $(V_{0.96}Cr_{0.04})_2O_3$ (calculé ici dans le système Rhomboédrique), d'après la réf. [10]. Les lignes en pointillés sont des guides pour les yeux qui indiquent les sauts de paramètres de maille liés à la transition PM-AFI pour V_2O_3 et PI-AFI pour $(V_{0.96}Cr_{0.04})_2O_3$.

II.3.3 Transition de Mott pilotée par la largeur de bande dans le système $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$: transition PM-PI

II.3.3.1 Effet de la pression chimique : substitution du vanadium par Cr ou Ti

Comme nous l'avons vu dans la partie II.3.1, et notamment figure II.5, les travaux de McWhan *et al.* montrent la possibilité de stabiliser la phase isolant de Mott (PI) par substitution du vanadium V^{3+} par du chrome Cr^{3+} . La stabilisation de cette phase PI à température ambiante a lieu à partir d'une substitution de 1.5% en chrome. Cette transition PM-PI a lieu sans brisure de symétrie (ce qui est une condition *sine qua none* de la transition de Mott), la structure corindon de groupe d'espace $R\bar{3}c$ étant conservée dans la phase isolant de Mott [47]. Cependant, même si la symétrie est conservée, la phase PI présente une modification importante des paramètres de maille par rapport à la phase PM, comme on peut le voir sur la figure II.11. On constate à la transition de Mott une diminution du paramètre c et une forte augmentation du paramètre a , ce qui conduit globalement à une baisse du rapport c/a et à une augmentation du volume de maille.

Une fois l'état isolant de Mott atteint dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (*i.e.* pour $x > 0.017$), les paramètres a et c diminuent. Le paramètre a du composé totalement substitué Cr_2O_3 se rapproche de celui de V_2O_3 métal, et le volume de maille de Cr_2O_3 est très inférieur à celui de V_2O_3 . Malgré des largeurs de bande W a priori plus grandes, Cr_2O_3 est toujours isolant de Mott ; cela s'explique par un terme de Hubbard plus fort dans le Cr^{3+} ($3d^3$), qui possède 3 électrons d , que dans le V^{3+} ($3d^2$) qui n'en possède que 2..

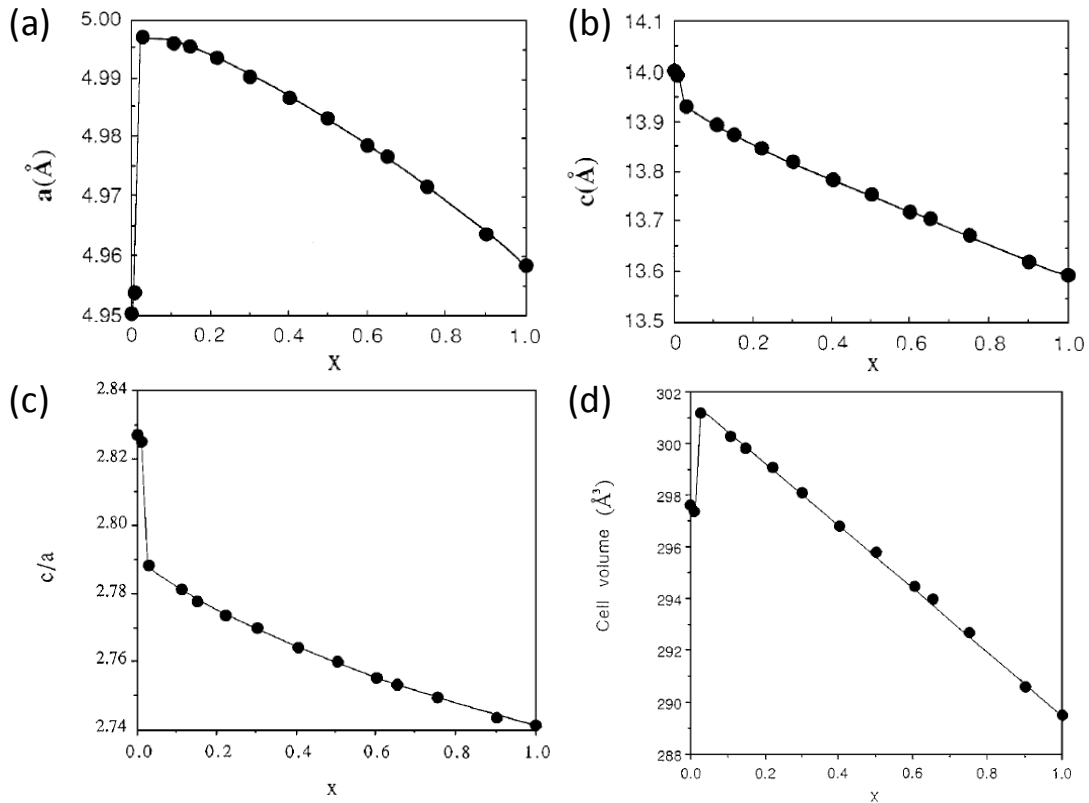


figure II.11 (a) et (b) Evolution des paramètres de maille a et b , (c) du rapport c/a et (d) du volume de maille, en fonction de la substitution en chrome notée x pour $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, d'après la réf. [48].

La figure II.12 montre que la transition PM-PI obtenue entre $x=0$ et $x=0.015$ dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ se traduit par une augmentation de la résistivité de plus de 3 ordres de grandeur à 300K. Au-delà de 1.5% de chrome, la résistivité augmente continument mais de manière beaucoup plus ténue.

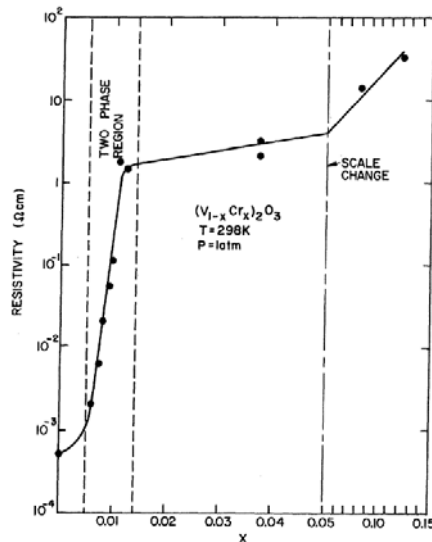


figure II.12 Evolution de la résistivité de monocristaux de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en fonction de x la substitution en chrome, d'après réf. [10].

S'agissant des propriétés magnétiques de la phase isolant de Mott (Paramagnetic insulator, PI), celle-ci ne présente pas, comme son nom l'indique, d'ordre magnétique. La susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss pour toutes les compositions de la phase PI. La température de Weiss varie très peu avec la composition, dans la phase PI [34], ce qui suggère que la substitution au Cr n'affecte que très peu l'amplitude des couplages magnétiques entre métaux de transition.

Comme on peut le voir figure II.13, la substitution par le Ti^{3+} amène un effet de pression chimique comparable à une pression positive. La substitution par le Ti^{3+} entraîne ainsi un décalage vers la droite du diagramme de phase et une stabilisation de la phase PM. Dans le système $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$, la transition vers la phase AFI s'abaisse avec le taux de Ti allant jusqu'à disparaître pour un taux de Ti de plus de 5%.

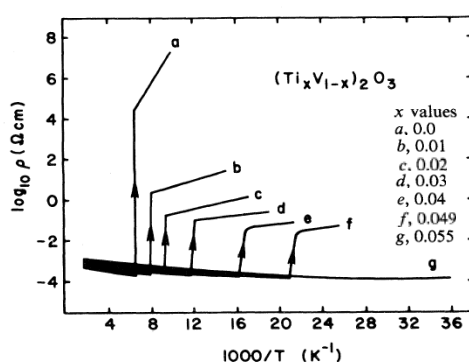


figure II.13 Mesure de résistivité en fonction de la température $\rho=f(T)$ pour des monocristaux de V_2O_3 avec une substitution du vanadium V^{3+} par le titane Ti^{3+} , $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$, avec $0.0 \leq x \leq 0.055$; d'après la réf. [49]

II.3.3.2 Effets de la pression physique

Bien que les effets de contraintes, dans des couches minces, ne soient pas exactement équivalents à l'application d'une pression physique hydrostatique sur un monocristal, des enseignements intéressants peuvent néanmoins être tirés de l'étude des effets de pression des monocristaux de V_2O_3 .

L'application d'une pression hydrostatique sur un monocristal de V_2O_3 provoque une diminution de la température de transition PM-AFI, jusqu'à arriver à la suppression totale de la poche AFI basse température à partir d'une pression de 26kbar. V_2O_3 est alors métallique sur l'ensemble de sa gamme de température. Avec l'application d'une pression positive, les deux paramètres de maille a et c diminuent, mais le rapport c/a , lui, augmente et passe de 2.828 à 2.85 entre la pression atmosphérique et 47kbar.[50]

Dans le composé isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, il est possible de franchir la ligne de Mott en exerçant une pression positive de plusieurs dizaines de kbar, comme on peut le voir figure II.14 (a) avec la mesure de résistivité en température sur un monocristal $(V_{0.96}Cr_{0.04})_2O_3$. A pression atmosphérique, on observe bien une transition PI-AFI de faible amplitude, autour de 165K. Sous une pression positive de 13kbar, on constate l'apparition d'une transition d'amplitude beaucoup plus grande avec une hystérèse autour de 155K, que les auteurs

attribuent à une transition de type PM-AFI.[51] A 47kbar de pression positive, on constate un comportement métallique à toutes températures. La poche AFI basse température a donc complètement disparue. Il est donc clair que la pression a permis à $(V_{0.96}Cr_{0.04})_2O_3$ de franchir la ligne de Mott.

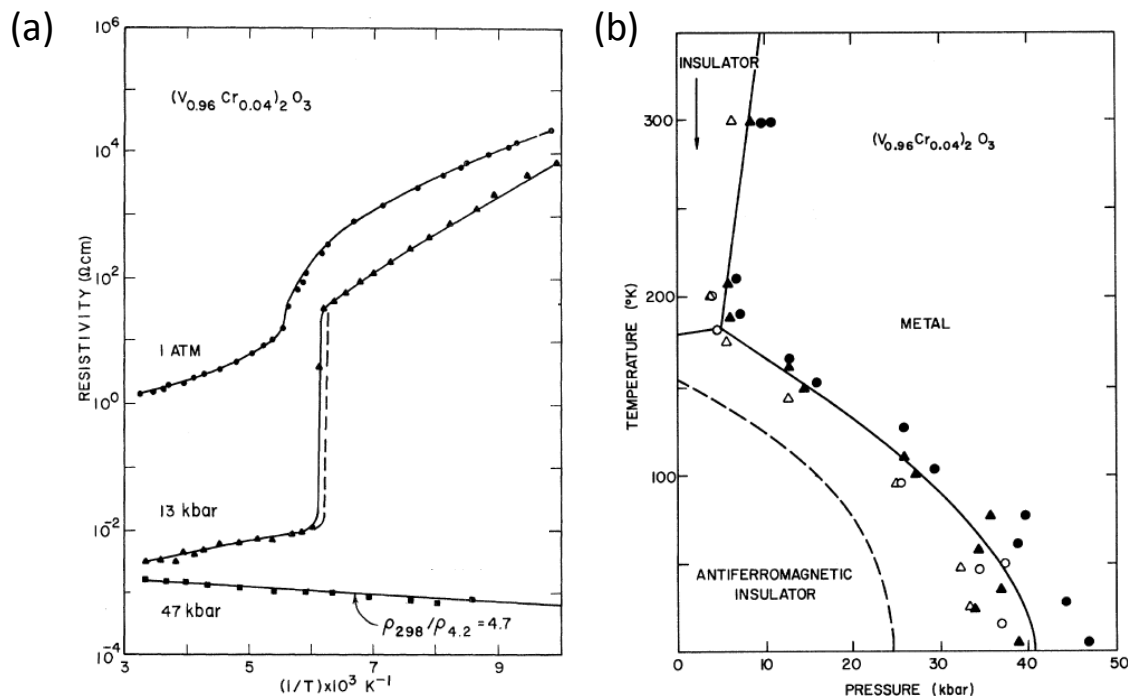


figure II.14 (a) Mesure de résistivité en température d'un monocristal de $(V_{0.96}Cr_{0.04})_2O_3$ sous l'application de différentes pressions hydrostatiques d'après réf. [7]; (b) Evolution du diagramme de phase (P-T) en fonction du taux de chrome d'après réf.[10].

La figure II.14 (b) montre l'évolution du diagramme de phase en fonction de la pression et du taux de chrome, Dans le cas de V_2O_3 pur (lignes pointillées), il faut appliquer une pression de 25kbar pour voir disparaître la phase AFI basse température, alors que pour un V_2O_3 substitué avec 4% de chrome, il faut appliquer une pression de plus de 40kbar pour voir le même effet. Cette observation semble assez logique si l'on considère que plus $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ contient de chrome plus on se trouve à gauche dans le diagramme de phase, et plus il faudra appliquer de pression positive pour observer une transition vers la phase métallique. A l'inverse, l'application d'une pression négative sur le matériau a tendance à stabiliser la phase isolant de Mott.

II.4 Effets de la non stœchiométrie en oxygène sur les propriétés de V_2O_3

Les premiers travaux sur la non-stœchiométrie dans le sesquioxyde de vanadium évoquent un excès d'oxygène avec une formule V_2O_{3+x} ou $V_2O_{3+\delta}$. Or, on sait maintenant que l'origine de cette non-stœchiométrie provient plutôt de lacunes dans le réseau métallique, et est induite par un déficit de vanadium V^{3+} ($3d^2$), créant ainsi des vanadiums V^{4+} ($3d^1$) afin de respecter

l'électro-neutralité. La formulation $V_{2-y}O_3$ est alors préférée (attention : on trouve aussi dans la littérature des formulations de type $V_{2(1-y)}O_3$).

Les premiers travaux traitant des effets de non-stœchiométrie sur les propriétés électriques de V_2O_3 ont été réalisés par McWhan et al. en 1971 [52]. Comme on peut le voir figure II.15, les propriétés électriques de V_2O_3 sont fortement impactées par la présence de non-stœchiométrie.

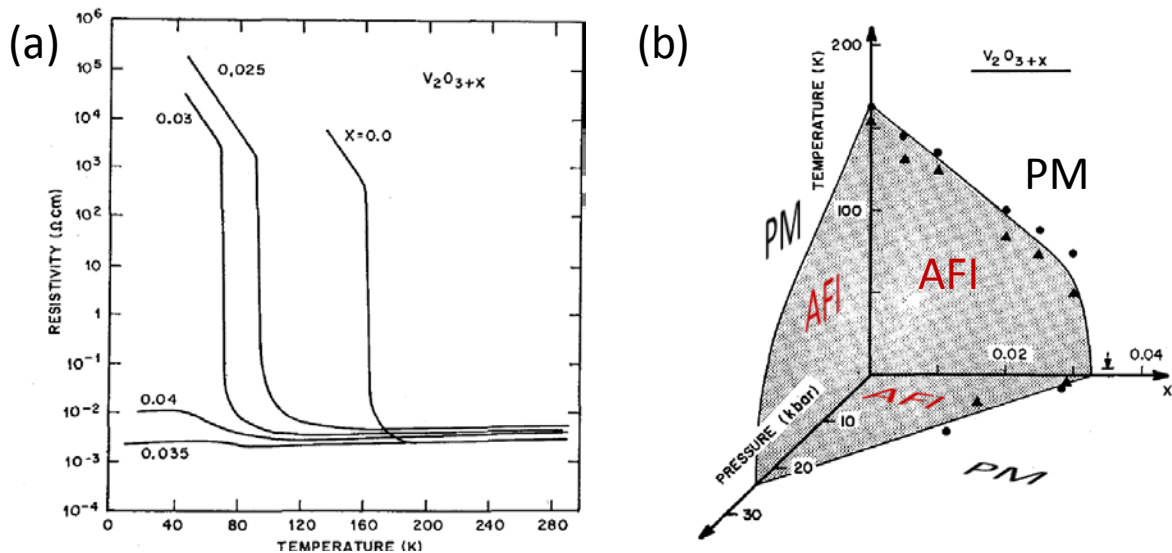


figure II.15 (a) Influence de la non-stœchiométrie notée x pour V_2O_{3+x} , sur les propriétés électriques de V_2O_3 et notamment la transition en température PM-AFI, (b) représentation du diagramme de phase (P,T) avec un nouvel axe représentant la non-stœchiométrie (x). Adapté d'après la réf. [52]

On constate, tout d'abord, figure II.15 (a) que, étonnamment, la non-stœchiométrie n'impacte pas l'amplitude de la transition PM-AFI avec toujours 6-7 ordres de grandeur jusqu'à $x=0.03$. En revanche, la température à laquelle a lieu cette transition décroît fortement avec la non-stœchiométrie : elle passe de 160K pour $x=0$ à 80K avec $x=0.03$. Au dessus de $x=0.03$, la poche AFI basse température disparaît, et V_2O_3 est alors métallique sur toute la gamme de température, comme on peut le voir représenté figure II.15 (b).

En 1980, Ueda *et al.* ont étudié un peu plus précisément les effets de non-stœchiométrie sur les propriétés électriques, mais aussi structurales [53]. Au niveau des paramètres de maille, la non-stœchiométrie conduit à une diminution à la fois de a et de c , et donc du volume de maille (voir figure II.16 (a)). Ce comportement valide l'hypothèse d'un déficit sur le site du métal et la formulation $V_{2-y}O_3$, puisque la présence d'oxygène en excès, associé à une formule V_2O_{3+x} , devrait conduire à une augmentation de volume. Cette diminution conjointe de a et de c conduit à un rapport c/a inchangé. Cet effet de non-stœchiométrie est très différent de celui de la pression qui fait diminuer a et augmenter c , et tend donc à augmenter le rapport c/a . [10].

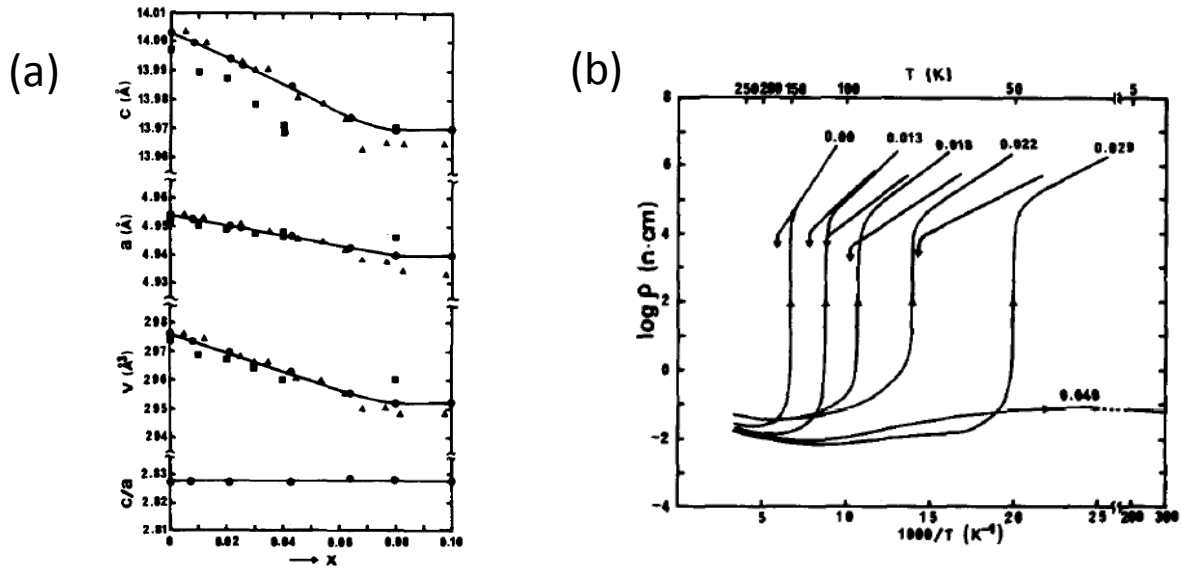


figure II.16 (a) Evolution des paramètres de maille et de la structure cristallographique en fonction de la non-stœchiométrie x pour V_2O_{3+x} (b) Evolution de la résistivité en fonction de la température $\rho=f(T)$ à la transition PM-AFI pour différentes non-stœchiométries x pour V_2O_{3+x} ; d'après la réf. [53]

La non-stœchiométrie impacte aussi fortement la largeur de l'hystérèse lors de la transition PM-AFI, avec une augmentation de la largeur d'hystérèse lorsque la non-stœchiométrie augmente (voir figure II.16 (b)). On peut remarquer encore une fois que l'amplitude de la transition n'est pas impactée par la non-stœchiométrie, ce qui n'est pas le cas avec la substitution chimique ou encore la pression physique, comme on peut le voir figure II.17 avec la comparaison entre effets de non-stœchiométrie (a) et de substitution chimique en Ti^{3+} (b).

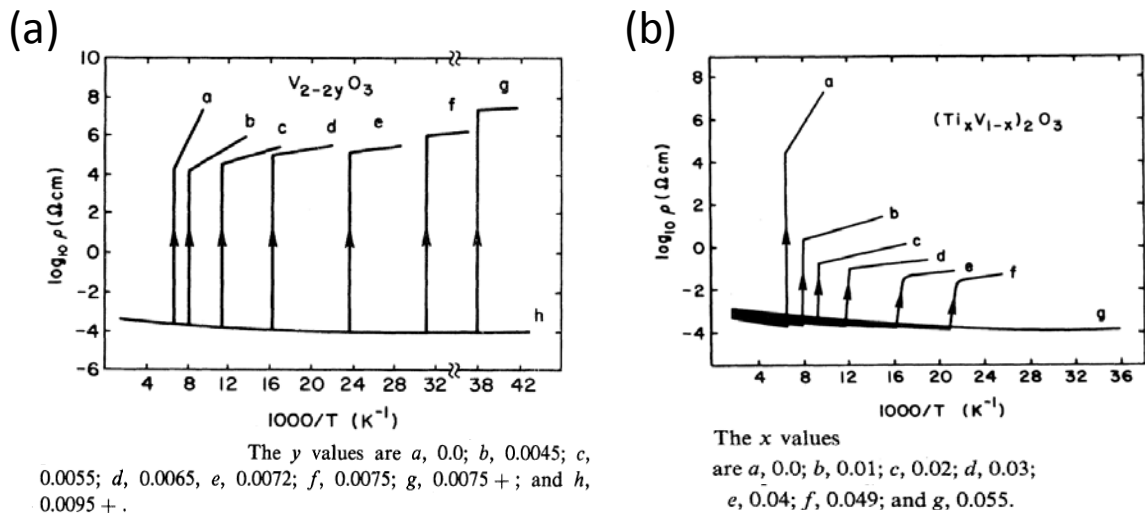


figure II.17 (a) Influence de la non stœchiométrie y sur les transitions PM-AFI dans $V_{2-2y}O_3$ et (b) influence de la substitution chimique en Ti^{3+} dans $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ sur ces mêmes transitions PM-AFI. Adapté d'après la réf. [49]

En 1981, Shivashankar et al.[54], découvrent qu'à partir d'une non-stœchiométrie de $y=0.018$ pour $V_{2-y}O_3$, il y a disparition de la phase AFI. En dessous de $T<11K$ apparaît alors une phase

métallique différente de la phase PM et qui est ordonnée magnétiquement de type métal antiferromagnétique (MAF). Le diagramme de phase Température-Composition est représenté sur la figure II.18 (attention le texte mentionne une valeur de $y=0.018$ pour la phase MAF alors qu'elle est ici représentée à partir de $y<0.01$). Au dessus de $y=0.03$, une séparation de phase se produit avec l'apparition de la phase V_3O_5 en mélange avec la phase V_2O_3 non-stœchiométrique.

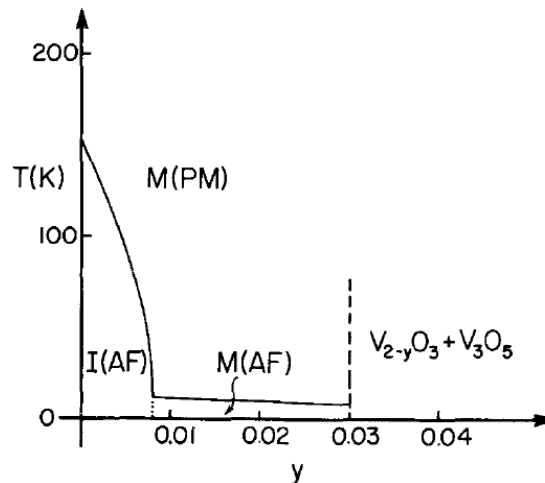


figure II.18 Diagramme de phase température en fonction de la non-stœchiométrie y pour $V_{2-y}O_3$; $I(AF)$ correspond à la phase isolante antiferromagnétique, $M(PM)$ la phase métallique paramagnétique et $M(AF)$ la phase métallique antiferromagnétique. D'après la réf.[54].

La non-stœchiométrie a une très forte influence sur les propriétés électriques de V_2O_3 : elle tend notamment à stabiliser la phase métallique en diminuant très rapidement la température de transition vers la la phase AFI. La question de la non-stœchiométrie y dans $((V_{1-x}Cr_x)_{1-y})_2O_3$ est radicalement différente de celle du dopage dans V_2O_3 : il s'agit cette fois du dopage en charge d'un isolant de Mott (et plus d'un métal), situation qui a été abordée du point de vue théorique dans le chapitre 1 (voir figure I.6 (b)). Il existe peu de travaux sur l'effet de la non-stœchiométrie dans la phase isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. La figure II.19 montre l'une des rares études sur l'effet de la non-stœchiométrie ($\delta = 0$ et 0.04) sur la résistivité ρ du composé substitué au chrome $(V_{0.96}Cr_{0.04})_2O_{3+\delta}$. Cette formulation est équivalente à une non-stœchiométrie de 1.3% en cation ($y=0.013$), pour une formulation $((V_{1-x}Cr_x)_{1-y})_2O_3$. L'introduction de la non-stœchiométrie, et donc d'un dopage en charge entraine une chute de la résistivité du matériau sur l'ensemble de la gamme de température. Comme attendu dans le cas d'un isolant de Mott, le dopage en charge de la phase PI induit un comportement presque métallique ($d\rho/dT$ nul voire légèrement positif). En revanche, la résistivité de la phase AFI conserve nettement un comportement de type semiconducteur/isolant ($d\rho/dT$ négatif). Cette réponse différente des phases PI et AFI, vis-à-vis du dopage peut s'expliquer de la façon suivante. Nous avons vu dans le chapitre 1 (voir

notamment figure 1-6(b)) qu'il existe dans les isolants de Mott une valeur de dopage critique qu'il faut dépasser pour induire un caractère métallique. De plus, la valeur de ce dopage critique croît quand U/W , et donc le gap de Mott-Hubbard, augmente. Or, des mesures optiques réalisées sur la composition $(V_{0.972}Cr_{0.028})_2O_3$ ont clairement établi que le gap augmente lorsqu'on passe de la phase PI à la phase AFI.[55] On peut donc penser que le dopage en charge, associé à la composition $(V_{0.96}Cr_{0.04})_2O_{3.04}$, est supérieur au dopage critique pour la phase PI, et conduit donc à de la métallicité à haute température (voir figure II.19). En revanche, ce même dopage est inférieur au dopage critique pour la phase AFI, et n'est pas donc pas suffisant pour induire de la métallicité à basse température.

Enfin, il apparait clairement sur la figure II.19 que la non-stoechiométrie décale la transition PI \rightarrow AFI vers les basses températures. Cependant, il n'existe pas pour le composé substitué au Cr, d'études systématiques de l'effet de la non stoechiométrie comparables à celles qui existent dans V_2O_3 (voir figure II.15 à figure II.18).

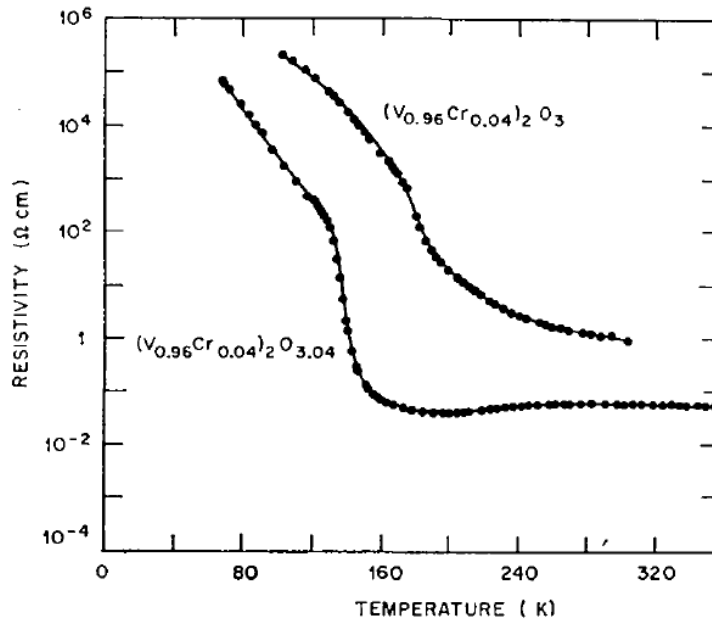


figure II.19 Influence de la non stœchiométrie δ sur la transitions PI-AFI dans l'isolant de Mott substitué avec 4% de chrome $(V_{0.96}Cr_{0.04})_2O_{3+\delta}$ avec $\delta=0$ et $\delta=0.04$; d'après la réf.[52].

II.5 Couches minces de V_2O_3 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Les travaux sur les couches minces de sesquioxyde de vanadium concernent essentiellement la phase V_2O_3 pure. Le but est souvent de retrouver dans ces couches minces l'impressionnante transition isolant-métal en température PM-AFI, de plus de 7 ordres de grandeur observée dans les monocristaux (voir partie II.3.2).

Les premières publications sur les couches minces de V_2O_3 datent des années 1950 avec les travaux de Gulbransen et al. [56]. Les dépôts étaient réalisés par réaction en phase vapeur sur des feuilles de vanadium métallique. Les premiers dépôts de couches minces de V_2O_3 par plasma RF datent de 1971. Cependant, ces travaux de Fan et Paul [57] ne mentionnent pas les propriétés électriques des couches minces. Il faut attendre 1991, et les travaux de Case [58] pour avoir l'une des premières études des propriétés électriques de couches minces de V_2O_3 . Les dépôts sont réalisés par évaporation de vanadium métallique assistée par faisceau d'électrons sous atmosphère réactive d'oxygène sur substrat de saphir. Les films réalisés, de bonne qualité mais non épitaxiés, présentaient des transitions isolant-métal en température proches de celles observées pour la transition PM-AFI dans les monocristaux. Dans ces couches, la chute de résistivité autour de 155K est plus faible que dans les cristaux, et peut atteindre 4-5 ordres de grandeur avec une faible hystérèse.

II.5.1 Influence des contraintes sur la transition PM-AFI dans les couches minces de V_2O_3

Par la suite, l'intérêt porté à V_2O_3 en tant que matériau archétype des isolants de Mott a conduit à un certain nombre d'études sur la réalisation de couches minces de V_2O_3 contraintes. Le but de ces études est de rationaliser les effets de contraintes et de la modification de la microstructure sur les propriétés électriques de ces couches et notamment les transitions isolant-métal. La plupart de ces études concernent le dépôt de couches minces de bonne qualité de V_2O_3 épitaxié sur saphir, soit déposé par épitaxie par jet moléculaire (MBE), soit par ablation laser pulsé (PLD). En 1997, Schuler *et al.*[59] publie le premier papier qui traite de l'influence des conditions de dépôt et des contraintes (induites artificiellement et de manière contrôlée grâce au substrat) sur les propriétés de transport électronique. Les films sont déposés par MBE réactive sous O_2 sur saphir-c.

Comme on peut le voir figure II.20, ils distinguent trois types de couches de V_2O_3 avec des comportements électriques très distincts (figure II.20 (b)). Les différences entre ces couches sont induites pendant la synthèse avec des conditions de dépôts différentes, et notamment une température du substrat qui varie de 300°C à 800°C. Les couches ont alors une morphologie différente avec une croissance en îlots, dont la taille augmente avec la température de 50nm à 500°C, à plus de 800nm à 800°C. Cette évolution de morphologie, liée au substrat, s'accompagne de contraintes qui vont jouer sur la microstructure (figure II.20 (c) et (d)), et donc sur les propriétés électriques.

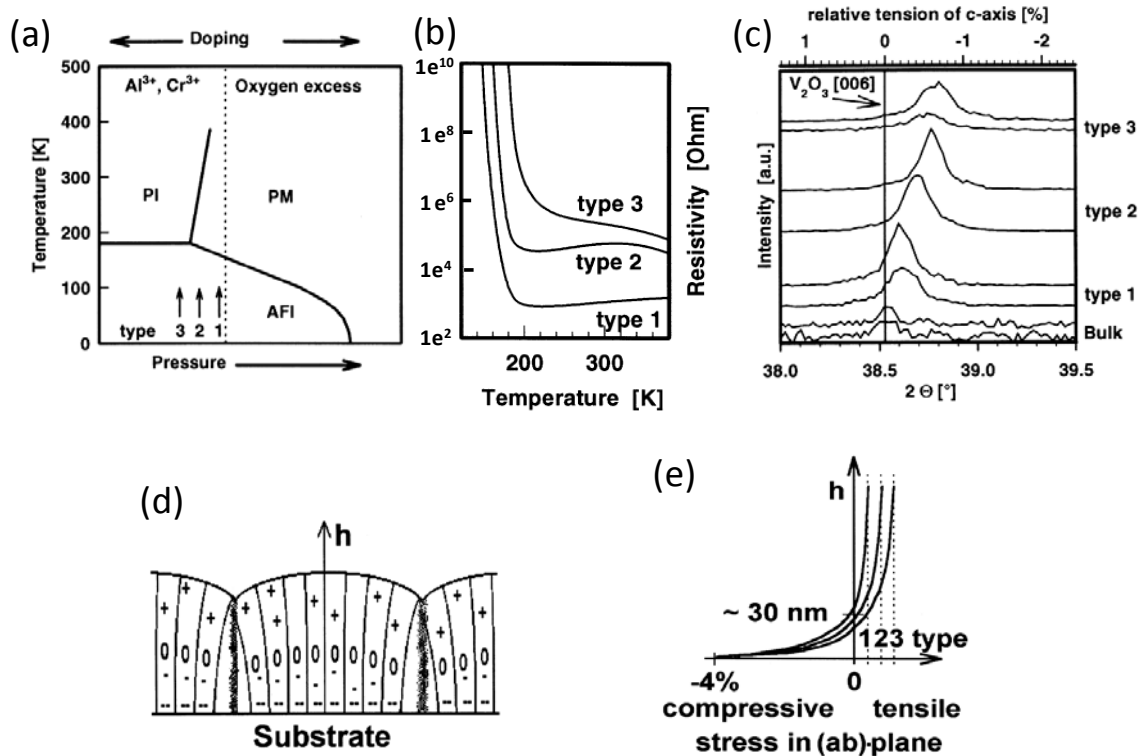


figure II.20 Diagramme de phase (P,T) avec position relative des trois types de couches de V_2O_3 en fonction des comportements électriques en températures visibles en (b) ; (c) Pic de diffraction X de la raie (006) de V_2O_3 et décalage de raie dû aux contraintes et à la déformation de la maille ; (d) Schéma illustrant les contraintes dans les grains lors de la croissance en îlots sur substrat de saphir et (e) Représentation du gradient de contrainte dans le grain, en fonction de h l'épaisseur de couche considérée. D'après la réf.[59].

Les films de type 2 et 3, qui présentent le plus de contraintes en tension, se comportent comme des couches de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, donc comme si les contraintes en tension amenaient un décalage vers la gauche dans le diagramme (P,T) (voir figure II.20 (a)). Finalement, Schuller *et al.* retrouvent dans les couches minces de V_2O_3 l'analogie pression hydrostatique "négative" et dopage en chrome que McWhan *et al.* proposent dans leur diagramme de phase (voir partie II.3.1). Ils vont toutefois plus loin en montrant l'analogie entre pression extrinsèque (hydrostatique) et pression intrinsèque (contraintes).

Le rôle majeur des contraintes induites par le substrat sur les propriétés électriques, et notamment les transitions isolant-métal, est confirmé en 2004 par Yonezawa, Ueda *et al.* [60]. Leur étude montre deux comportements électriques très différents pour une couche déposée dans les mêmes conditions sur saphir-*c* et sur $LiTaO_3$. Sur saphir-*c*, ils constatent une compression de la maille selon *a*, un comportement métallique sur toute la gamme de température et une disparition de la transition PM-AFI à 155K (figure II.21 (a)). Sur $LiTaO_3$, ils observent, cette fois, une expansion selon *a* et la couche présente bien une transition PM-AFI, cependant, celle-ci est décalée vers les hautes températures à 170K au lieu de 155K. Les contraintes jouent aussi sur l'amplitude de la transition PM-AFI qui n'est plus que de 3-4 ordres de grandeur au lieu de 7 dans les monocristaux. De plus, dans les couches minces, la transition s'étale en température sur plus de 50K alors que, dans les cristaux, elle est très abrupte et s'étale sur 2-3K.

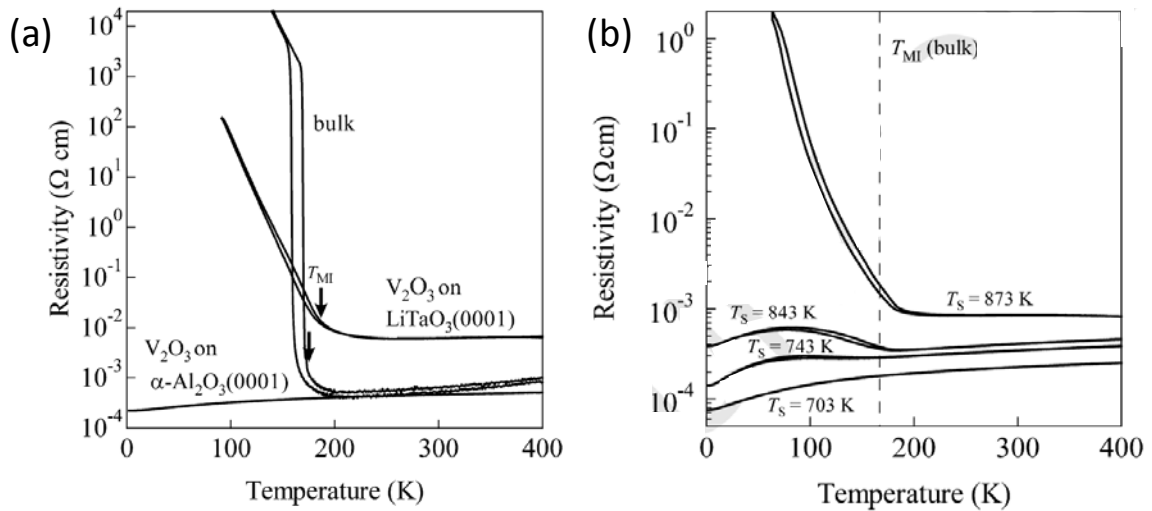


figure II.21 (a) Mesure $\rho=f(T)$ pour des couches minces de V_2O_3 déposées sur substrat de saphir-c et de LiTaO3 avec les mêmes conditions de dépôt, la mesure bulk est un guide pour les yeux ; (b) Mesure $\rho=f(T)$ de couches minces déposées sur substrat de saphir-c avec les mêmes conditions de dépôt mis à part la température du substrat notée T_s qui varie de 703 à 873K ; adapté d'après la réf. [60].

D'autres travaux mettent en avant l'importance des contraintes sur la transition PM-AFI. Ils ont été réalisés en utilisant, cette fois-ci, le même type de substrat, le saphir, mais avec des orientations différentes : saphir-c, saphir-a ou saphir-r (voir figure II.22). Il faut rappeler que V_2O_3 est isostructural au corindon $\alpha-Al_2O_3$ qui n'est autre que le saphir. Cependant, il existe un désaccord de maille entre les deux structures avec une maille V_2O_3 plus grande selon a et c et un désaccord de maille de 4.1% selon a et jusqu'à 7.8% selon c .

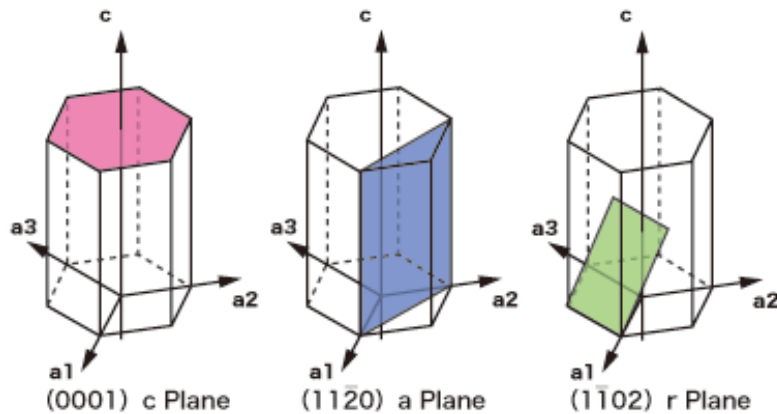


figure II.22 Plans correspondant à l'orientation des substrats de saphir orientés c , a et r représenté dans la maille hexagonale.

Les travaux d'Allimi et al. [61], montrent notamment que les couches déposées sur saphir-c présentent des propriétés électriques assez semblables à celles de monocristaux (voir figure II.23 (a)) avec une transition PM-AFI de 4-5 ordres de grandeur. Ceci est cohérent avec des paramètres de maille $a = 4.943 \text{ \AA}$ et $c = 13.99 \text{ \AA}$ proches de ceux du V_2O_3 massif ($a \approx 4.95 \text{ \AA}$ et $c \approx 13.99 \text{ \AA}$, voir figure II.11).

Les couches sur saphir-*a* présentent un comportement électrique très différent, avec une résistivité à 300K bien plus élevée et un comportement isolant en température. On observe alors une transition qui s'apparente à la transition PI-AFI. L'effet du substrat est équivalent à une pression négative, ce qui se traduit par des paramètres de maille de la couche de V_2O_3 ($a = 5.014 \text{ \AA}$ et $c = 13.85 \text{ \AA}$) proches de ceux de la phase PI ($a \approx 4.997 \text{ \AA}$ et $c \approx 13.89 \text{ \AA}$ pour $x=0.10$, voir figure II.11). Ainsi, la couche de V_2O_3 , déposée sur substrat saphir-*a*, se positionne avec un fort décalage vers la gauche dans le diagramme de phase (P,T) (figure II.23 (b)). La différence de type de contrainte entre les deux couches amène aussi une morphologie et un mode de croissance de la couche très différents (voir figure II.23 (c)). La couche contrainte sur saphir-*a* (RMS=3.4nm) est beaucoup plus rugueuse que celle contrainte sur saphir-*c* (RMS=0.445nm). Or, les travaux de Schuler et al. [59], décrits précédemment ont montré que cette microstructure et le mode de croissance ont aussi une influence sur les propriétés électriques des couches, ce qui rend complexe l'interprétation des résultats.

Enfin, les travaux de Sass et al. [62], ont montré que les couches déposées sur saphir-*r* possèdent peu de contraintes et un comportement électrique assez proche de celui du matériau massif, avec une transition PM-AFI de plus de 5 ordres de grandeur et relativement étroite à 155K.

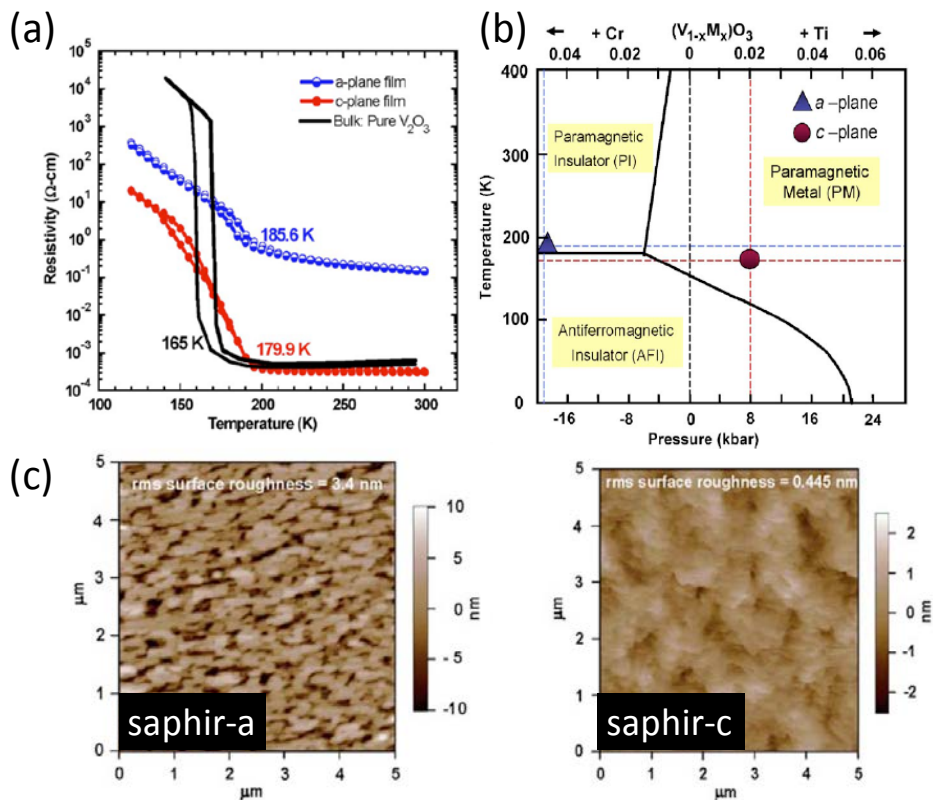


figure II.23 Mesure $\rho=f(T)$ pour deux couches de V_2O_3 déposées sur substrats de saphir-*c* et *a* avec les mêmes conditions de dépôt ; (b) Diagramme de phase avec position des 2 types de couches minces, la position est théorique et déduite de leurs propriétés électriques ; (c) Mesures AFM de la surface des deux types de couches, d'après réf. [61]

L'ensemble de ces travaux montre la relation très forte qui existe entre contraintes générées dans les couches minces (en compression ou en extension) et la transition PM-AFI. Cependant, les liens étroits qui existent entre conditions de dépôt, microstructures, contraintes et propriétés électriques n'ont pour l'heure pas encore été complètement expliqués et font encore l'objet de nombreuses publications, notamment par Metcalf et al.[63], Dillemans et al.[64,65], et Brockman et al.[66].

On peut tout de même noter que, dès les travaux de Yonezawa et al. [60] en 2004, il est mentionné l'existence d'un comportement métallique à basse température qui apparaît après la transition PM-AFI (voir figure II.21 (b) lorsque $T_{substrat}=743$ et 843K). Ce type de comportement est assez étonnant et non conventionnel à la vue du diagramme de phase où aucune double transition PM-AFI puis AFI-Métal n'est possible. Par la suite, d'autres travaux ont été réalisés afin de mieux comprendre l'origine et la nature de cette phase métallique à basse température, avec notamment les travaux de S. Autier-Laurent et al. [67,68] et de C. Grygiel et al. [69–71] et encore plus récemment de Sakai, Limelette *et al.* [72]. Il semblerait que ce comportement particulier en température soit le résultat d'inhomogénéités de contraintes au sein même de la couche avec la coexistence de deux types de domaines ; des domaines contraints et d'autres non contraints, qui dominent les propriétés électriques respectivement à basse et haute température. Ceci peut être décrit au niveau du diagramme de phase comme un très fort élargissement de la zone de transition PM-AFI. Il est aussi mentionné dans l'article de Yonezawa et al. [60], que pour certaines couches très minces (<7nm) qui ont un comportement métallique sur l'ensemble de la gamme de température, on observe un comportement isolant à très basse température (<2K) qui est attribué aux effets du désordre local et à une localisation d'Anderson, probablement liée aux contraintes fortes dans ces couches.

II.5.2 Influence de la non-stœchiométrie sur la transition PM-AFI dans les couches minces de V_2O_3 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Comme nous l'avons vu précédemment avec les mesures sur monocristaux, la non-stœchiométrie peut avoir un effet très important sur les propriétés électriques de V_2O_3 et notamment sur les transitions isolant-métal (voir partie II.4). Il existe actuellement très peu de travaux qui traitent de son effet sur les propriétés électriques de couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Le premier article sur ce sujet a été publié par Brockman *et al.* en 2011 [73]. Il concerne la réalisation de couches minces de V_2O_3 epitaxié sur saphir-c, et cristallisé *in situ* par MBE réactive sous O_2 . Comme le montre la figure II.24, des mesures $\rho=f(T)$ ont été réalisées sur ces couches minces synthétisées à différentes pressions partielles de gaz réactif O_2 .

L'ensemble des films présentent une transition en température. Cependant, le fait de diminuer la pression d'oxygène, lors du dépôt, amène un décalage de la transition vers les hautes

températures qui passe de 150K à $3.8 \cdot 10^{-7}$ Torr à plus de 200K à $2.6 \cdot 10^{-8}$ Torr. A $1 \cdot 10^{-8}$ Torr on observe la disparition brutale de la transition PM-AFI.

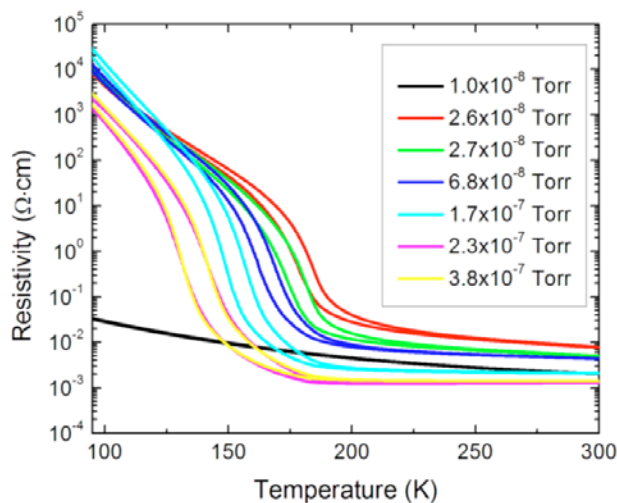


figure II.24 Influence de la pression partielle en O_2 sur les propriétés électriques de couches minces de V_2O_3 épitaxié sur saphir-c, synthétisées par MBE sous gaz réactif d' O_2 . D'après la réf. [73].

Brockman *et al.* ont attribué ce comportement particulier à la présence de non-stœchiométrie et plus particulièrement à un déficit en oxygène dans les couches minces qui serait induit lors de la synthèse, avec une couche de type $V_2O_{3-\delta}$ qui, comme nous l'avons vu en partie II.4, est à priori compliqué à obtenir dans des monocristaux, où la non-stœchiométrie est plutôt liée à des défauts dans la structure des vanadium avec un squelette d'oxygène relativement stable et une formulation de type $V_{2-y}O_3$. L'autre hypothèse avancée, autre que la présence de défaut dans le réseau d'oxygène, est la présence de vanadium excédentaire en position interstitielle. On constate qu'en plus du décalage en température, les couches de V_2O_3 tendent à présenter un comportement semi-conducteur et que leur résistivité augmente, lorsque la pression partielle d' O_2 décroît. Ces deux comportements, d'après les auteurs, suggèrent une plus grande localisation d'Anderson liée à l'augmentation du nombre de défauts dans la structure.

Le second papier qui traite de la non-stœchiométrie concerne les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ synthétisées là encore par MBE réactive sous O_2 , publié par Homm, Dillemans *et al.* en 2015. [74] Les auteurs indiquent que pour les faibles taux de chrome (*i.e.* 1.5%), les couches minces synthétisées ne présentent pas de transition PM-AFI, comme on peut le voir figure II.25 (a) avec la courbe rouge. Pour la même couche, après un recuit post-dépôt dans l'enceinte, on observe cette fois-ci la transition PM-AFI de 3-4 ordres de grandeurs, mais très étalée en température. Pour les couches isolant de Mott à plus fort taux de chrome, on observe une simple augmentation de la résistivité, mais on n'observe jamais la transition PI-AFI visible dans les monocristaux.

L'évolution des paramètres de maille, montrée en figure II.25 (b), semble indiquer, comme dans les travaux de Brockman *et al.*, qu'un excès d'oxygène est présent dans les couches minces lors du dépôt, et modifie fortement les propriétés électriques des couches.

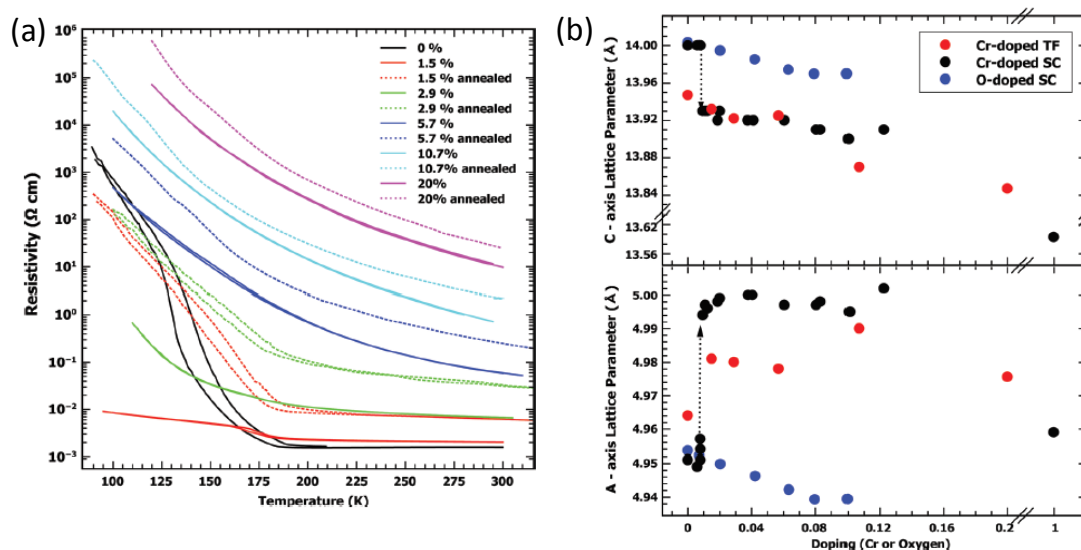


figure II.25 Mesures $\rho=f(T)$ pour des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ épitaxiées, sur saphir à différents taux de chrome, cristallisées in situ, par MBE sous gaz réactif O_2 (traits pleins) et après un recuit post-dépôt de 5min dans l'enceinte (pointillés); (b) Calcul des paramètres de maille des couches avant et après recuit. D'après la réf. [74].

II.5.3 Synthèse de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et $V_{2-y}O_3$ par méthode sol-gel

En 1987, Greenberg et Singleton [75] synthétisent pour la première fois des films de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par méthode sol-gel. Ils rapportent que la conductivité des films tend vers un comportement isolant lié à l'augmentation du taux de chrome sans expliquer la raison de ce changement. En 1998, Piao et al. [76] rapportent pour des films substitués autour de 1% de chrome, synthétisés par méthode sol-gel, l'augmentation de la température de transition PM-AFI liée à l'augmentation du taux de chrome, mais n'observent pas la transition de Mott PM-PI à plus haute température. Ils attribuent cette absence de transition PM-PI à la petite taille des grains qui forment la couche qui est caractéristique des méthodes sol-gel.

En 2007, Metcalf et al. publient un article concernant la synthèse de couches minces de V_2O_3 , de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et de $V_{2-y}O_3$ par méthode sol-gel sur saphir-*c* et saphir-*a* [63] en s'inspirant des travaux de Greenberg et Singleton[75] et de Piao et al. [76]. Les couches synthétisées ont une épaisseur comprise entre 125 et 1250nm. Ils rapportent dans leurs travaux que les couches d'une épaisseur de 300nm sont fortement texturées avec une orientation préférentielle imposée par le substrat. Pour des films plus épais au dessus de 600nm, il est constaté une perte de l'orientation préférentielle. Les auteurs rapportent même avoir synthétisé des couches de V_2O_3 avec une orientation préférentielle selon *a* sur des substrats de saphir-*c* en augmentant la température de synthèse des films minces.

Dans ces couches, la taille des cristallites varie de 60 à 300nm et ces cristallites sont entourées d'une matrice amorphe. La température de synthèse influe fortement sur la morphologie des couches, avec une augmentation de la taille de cristallites associée à une plus forte rugosité de

la couche, lorsque la température de synthèse augmente. Les propriétés électriques des films de V_2O_3 sont semblables à ce qui est observé sur monocristaux. Comme le montre la figure II.26 la transition PM-AFI se situe autour de 155K, présente une amplitude moins élevée de 3 ordres de grandeur sur saphir-c et de 5 ordres de grandeur sur saphir-a, comparativement au cristal.

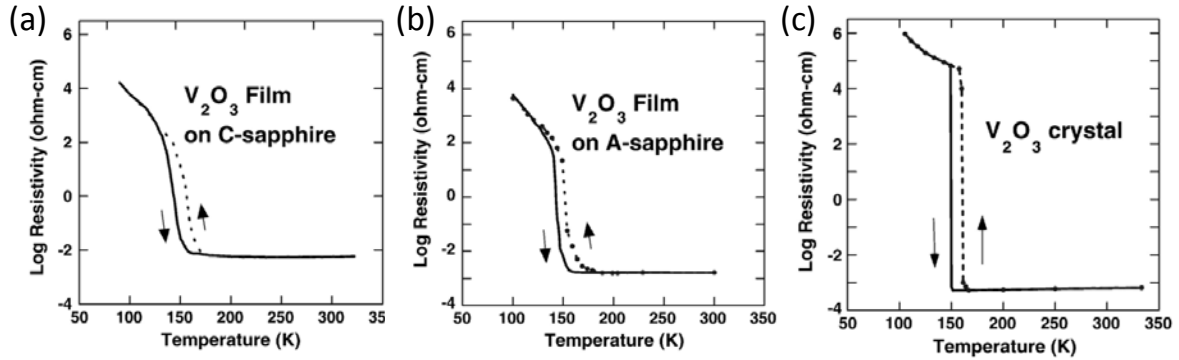


figure II.26 Mesures $\rho=f(T)$ sur des films minces de V_2O_3 obtenus par méthode sol-gel sur (a) saphir-c, (b) saphir-a en comparaison avec la transition obtenue pour un monocristal de V_2O_3 (c) ; d'après réf.[63].

Pour les films de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenus par méthode sol-gel, Metcalf *et al.* constatent un comportement assez semblable à celui observé dans les monocristaux, comme on peut le voir figure II.27. Ils constatent tout de même une atténuation des transitions PM-AFI autour de 155K et surtout une quasi-disparition des transitions de Mott PI-PM à plus haute température. Ceci s'explique probablement par le fait que l'amplitude de la transition de Mott PI-PM étant moins élevée que la transition PM-AFI celle-ci est plus facilement masquée. Des mesures de transmission optique montrent par ailleurs que la transition de Mott PI-AFI est bien présente, comme on peut le voir figure II.27 (c).

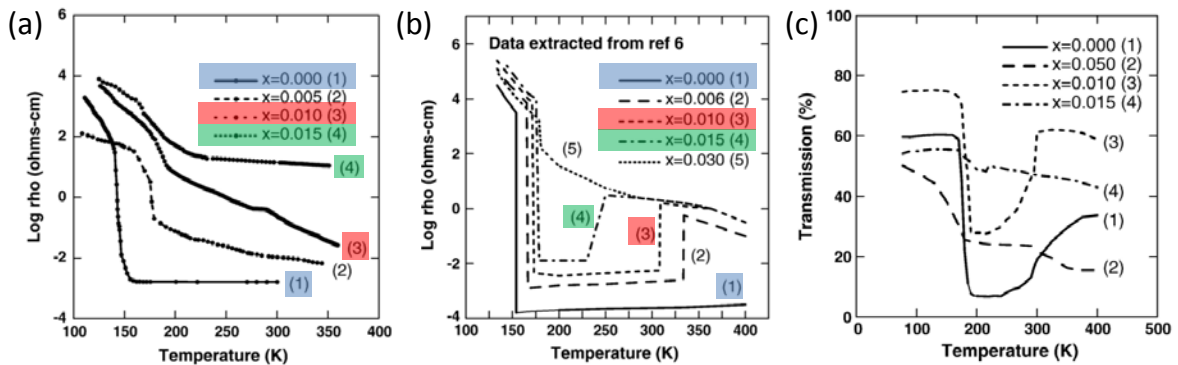


figure II.27 (a) Mesures $\rho=f(T)$ sur des films minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec $0.00 \leq x \leq 0.015$ obtenus par méthode sol-gel en comparaison de mesures sur monocristaux (b), d'après les travaux de Kuwamoto *et al.* [47] ; (c) Mesures de transmission optique réalisée sur les films minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenus par méthode sol-gel ; d'après réf.[63]

Pour les films non-stœchiométriques obtenus par méthode sol-gel, Metcalf *et al.* rapportent un comportement en accord avec ce qui est observé dans les monocristaux [47,49]. Ainsi, une diminution de la température de transition PM-AFI liée à une augmentation de la non-stœchiométrie est observé dans ces films, comme on peut le voir figure II.28.

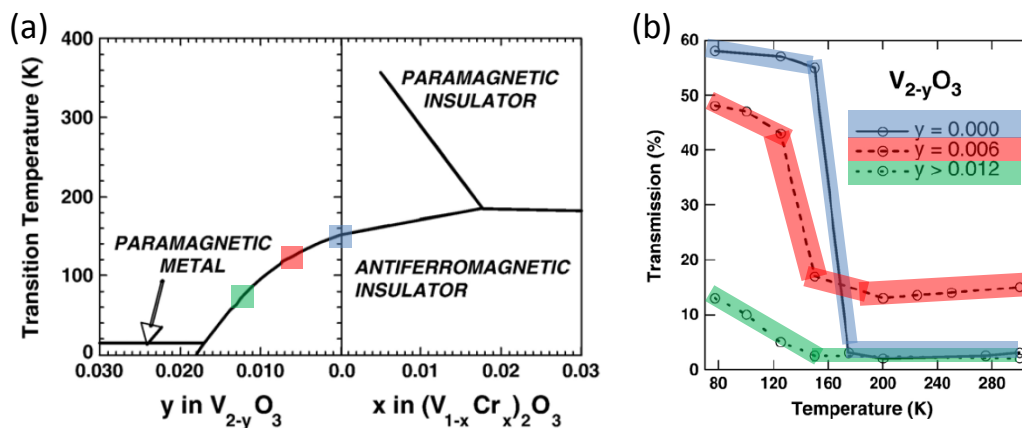


figure 11.28 (a) Diagramme de phase de V_2O_3 en fonction de la non stœchiométrie y pour $V_{2-y}O_3$ adapté d'après réf. [47,49] ; (b) Mesure de transmission optique sur les couches de $V_{2-y}O_3$ obtenues par méthode sol-gel, adapté d'après réf. [63].

II.6 Conclusion

Comme nous l'avons montré, le vanadium peut-être stabilisé à de nombreux degrés d'oxydation, ce qui explique la grande richesse de la famille des oxydes de vanadium et la complexité du système V-O.

Parmi ces oxydes, le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 , a suscité un engouement particulier, d'une part du fait de la spectaculaire transition métal-isolant en température, de plus de 7 ordres de grandeur à 155K et d'autre part, car il est considéré comme l'archétype des systèmes électroniques fortement corrélés. A ce titre, il a fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales.

Les travaux majeurs de McWhan *et al.*, dans les années 70, sur le système $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ (avec $M = Cr, Ti$), ont permis notamment d'établir le diagramme de phase Pression-Température et de mettre en lumière la complexité de ce système. En effet, il est possible d'induire dans ce système différentes transitions isolant-métal : une transition en température, la transition PM-AFI, mais aussi une transition de Mott pilotée par la largeur de bande. Cette transition de Mott peut-être induite soit par effet de pression physique, soit par effet de pression chimique, grâce à la substitution du vanadium par le chrome. Dans ce dernier cas, il est possible de stabiliser la phase isolant de Mott à température ambiante par une substitution en chrome au-delà de 1.5%.

Nous avons aussi montré dans ce chapitre que les différentes phases de ce diagramme pression-température, ainsi que les transitions isolant-métal qui y sont associées, sont très sensibles aux effets de non-stœchiométrie. La non-stœchiométrie dans le système $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ favorise la stabilisation de la phase métallique au détriment de la phase isolant de Mott paramagnétique et de la phase AFI à basse température.

Finalement, l'étude des propriétés électriques des couches minces de V_2O_3 est un sujet qui a été abordé plus récemment. Aujourd'hui encore, l'ensemble des paramètres contrôlant ces transitions isolant-métal n'est pas encore totalement compris. De plus l'ensemble de ces travaux se sont surtout portés sur l'étude de couches minces de V_2O_3 pur, et peu d'études existent sur la phase isolant de Mott substituée au chrome $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Qui plus est, les dépôts sont systématiquement réalisés sur saphir, ce qui, comme nous l'avons vu, induit de fortes contraintes dans les couches, et peu d'études ont été réalisées sur d'autres types de substrat qui induiraient moins de contraintes notamment. L'autre point important qu'il faut noter, est le fait que, dans la plupart des publications, la problématique de la non-stœchiométrie n'est jamais évoquée ; or, comme nous l'avons vu en partie II.4 avec les monocristaux ou en partie II.5.2 avec les couches minces, la non-stœchiométrie influence fortement les propriétés électriques de V_2O_3 , son diagramme de phase et les transitions isolant-métal qui y sont associées. Enfin, il est intéressant de noter que sur l'ensemble des travaux réalisés sur les couches minces de V_2O_3 , aucune ne présente une amplitude de transition PM-AFI équivalente à celle visible dans les monocristaux et aussi abrupte, ce qui laisse penser que des effets de contraintes et/ou de non-stœchiométrie sont systématiquement présents dans ces couches.

Chapitre 3

Synthèse et caractérisation de couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Ce chapitre est consacré à la partie expérimentale de mise en forme en couches minces de l'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Pour cela nous avons utilisé différentes techniques de dépôt, à savoir deux méthodes physiques avec l'ablation laser pulsé, puis la pulvérisation cathodique magnétron et enfin une méthode de dépôt par voie chimique en solution basée sur le procédé Pechini. Le chapitre est divisée en trois parties correspondant aux trois techniques de dépôt avec à chaque fois : la stratégie mise en place pour l'obtention de couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ ainsi que la phase de mise en place du procédé de dépôt et la description de l'étude paramétrique associée. Dans chacune des trois parties sera aussi présenté une étude détaillée des propriétés structurales, morphologiques, chimiques et électriques des différentes couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues, avec toujours l'idée de rationaliser l'influence des différents paramètres de dépôt sur les propriétés des couches minces et notamment sur les propriétés électriques.

Le but de cette partie est d'arriver à synthétiser des couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de manière contrôlée en termes de pureté, de qualité cristalline, de taux de chrome et de stœchiométrie en oxygène, afin de réaliser des micro-dispositifs mémoires résistives de Mott basés sur une architecture MIM.

CHAPITRE 3	SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE V_2O_3 ET DE $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	103
III.1	Synthèse et caractérisations de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par ablation laser pulsé (PLD)	106
III.1.1	Stratégie de synthèse	106
III.1.2	Dépôts préliminaires de couches minces de V_2O_3 par ablation laser pulsé (PLD)	107
III.1.2.1	Conditions de dépôt	107
III.1.2.2	Résultats et discussion	108
III.1.3	Dépôt de couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par ablation laser pulsé (PLD)	110
III.1.3.1	Effet de l'insertion du chrome - Comparaison des dépôts entre cible V_2O_5 et cible composite V_2O_5/Cr_2O_3	110
III.1.3.2	Effet du temps de dépôt	113
III.1.3.3	Effet de la fréquence d'impulsion laser	115
III.1.3.4	Effets combinés du temps de dépôt et de la fréquence d'impulsion laser	118
III.1.3.5	Effet du substrat sur la morphologie des couches	122
III.1.3.6	Dépôt in situ de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ à l'aide de deux cibles composites V_2O_5/Cr_2O_3	125
III.1.3.7	Couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues après recuit ex situ	127
III.1.4	Conclusion sur les dépôts de couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par ablation laser pulsé	130
III.2	Synthèse et caractérisations de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par pulvérisation cathodique magnétron	132
III.2.1	Stratégie de synthèse	132
III.2.2	Etude des conditions de dépôt	134
III.2.2.1	Etude des tensions de cible	134
III.2.2.2	Etude des vitesses de dépôt : pulvérisation non réactive/réactive	136
III.2.2.3	Co-pulvérisation réactive avec cibles de vanadium et de chrome	137
III.2.3	Dépôt et caractérisation de couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	140
III.2.3.1	Recuit en four sous flux réducteur d'Ar/H ₂ (5%)	140
III.2.3.2	Recuit ex situ en tube scellé avec contrôle précis de la pression partielle d'oxygène	144
III.2.3.3	Couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	151
III.2.3.4	Influence de la non stœchiométrie et des contraintes sur les transitions isolant-métal dans les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	154
III.2.4	Conclusion sur les dépôts de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par co-pulvérisation cathodique magnétron réactive sous Ar/O ₂	161
III.3	Synthèse de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par voie chimique en solution par la méthode Pechini	163
III.3.1	Stratégie de synthèse	163
III.3.2	Synthèse de poudres de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	164
III.3.2.1	Pré-traitement : Pyrolyse	164
III.3.2.2	Réduction en four sous flux de dihydrogène gazeux	166
III.3.2.3	Mesure du taux de chrome pour $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	169
III.3.3	Mise en forme en couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par spin-coating	172
III.4	Conclusion sur le dépôt de couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$	175

Le but de cette thèse est de réaliser des dispositifs mémoires ReRAM miniaturisés à base d'oxydes isolants de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Pour cela, il est nécessaire de passer par une étape cruciale: la mise en forme en couches minces du matériau avec pour objectif de retrouver dans ces couches minces les propriétés de transition résistive induite par impulsions électriques découvertes dans les monocristaux d'isolants de Mott. A cette fin, nous avons utilisé trois méthodes de dépôt, une par voie chimique et deux techniques de dépôt physique. La première technique que nous avons abordée est l'ablation par laser pulsé (PLD), technique reconnue pour son aspect versatile permettant d'aborder une large variété de composés, parfois préalablement à la mise en œuvre d'autres techniques complémentaires. La PLD nous a donc permis de valider de manière assez rapide la possibilité d'obtenir des couches minces présentant des transitions résistives sous impulsions électriques à base d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. La seconde technique que nous avons mise en œuvre pour le dépôt de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ est la co-pulvérisation cathodique magnétron sous gaz réactif, qui nécessite par rapport à la technique d'ablation laser des cibles plus grandes et une phase d'optimisation plus importante, mais qui a l'avantage d'être une technique utilisée en R&D et notamment dans l'industrie microélectronique. La troisième technique de dépôt investiguée est une voie chimique en solution basée sur le procédé Pechini, qui est un dérivé des techniques dites sol-gel, suivi du dépôt en couches minces par spin-coating. L'intérêt de l'industrie pour ces méthodes est fort car elles sont simples à mettre en œuvre et nécessitent généralement des traitements thermiques à températures modérées permettant de réduire les coûts énergétiques. De plus, le dépôt par spin-coating est aussi une méthode transférable dans une technologie de microélectronique. Cependant par manque de temps, l'étude des dépôts de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par méthode chimique n'a été que succinctement explorée afin d'obtenir une preuve de principe.

La première partie du chapitre est consacrée à l'étude des dépôts de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par ablation laser pulsé, avec la stratégie de dépôt mise en place, ainsi que les caractérisations physico-chimiques associées aux couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par cette méthode. La seconde partie présente les résultats obtenus par co-pulvérisation cathodique magnétron, à savoir dans un premier temps la stratégie mise en place pour les dépôts de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, l'étude paramétrique des conditions de dépôt ainsi que leur optimisation, la mise en place de techniques de recuits adaptés à l'obtention de couches stœchiométriques et pour finir les caractérisations physico-chimiques associées à ces couches minces. La dernière partie du chapitre est prospective et présente succinctement les résultats obtenus par voie CSD.

Dans le domaine de synthèse des matériaux et particulièrement lorsqu'il s'agit de couches minces, il est bien connu que la technique de dépôt mise en œuvre peut impacter dans une très large mesure la structuration du matériau à plusieurs niveaux d'échelle morphologique et structurale, jusqu'à en modifier profondément les propriétés fonctionnelles. Le but de cette étude est donc d'obtenir des couches minces du même matériau cristallisé mais avec des morphologies et texturations différentes afin d'obtenir les meilleures performances possibles et d'étudier un effet éventuel sur les propriétés électriques, notamment la transition résistive et son amplitude.

III.1 Synthèse et caractérisations de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par ablation laser pulsé (PLD)

Les synthèses de couches minces par ablation laser pulsé ont été réalisées à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), dans l'équipe CSM (Chimie du Solide et Matériaux). La description de la technique de dépôt ainsi que celle du bâti de dépôt sont présentées en Annexe A.

III.1.1 Stratégie de synthèse

Le sesquioxyde de vanadium étant l'un des oxydes les plus réduits de la famille des oxydes de vanadium, l'idée de départ pour l'obtention de couches minces de V_2O_3 est d'utiliser une cible d'un oxyde de vanadium plus stable ayant un degré d'oxydation plus élevé : dans notre cas, nous avons choisi l'oxyde V_2O_5 . En effet, comme nous l'avons expliqué dans la section précédente, l'ablation laser pulsé est une technique peu favorable au transport de certains éléments et notamment l'oxygène. Généralement ce phénomène est considéré comme un défaut des techniques sous vide et amène à la formation de phases sous-stœchiométriques en oxygène (et nécessite l'ajout d'oxygène gazeux dans l'enceinte pendant le dépôt). Dans notre cas nous tirons avantage de cet effet en permettant justement le dépôt d'une phase de degré d'oxydation inférieur à celui de la cible. Cette approche n'est pas nouvelle et a déjà été démontrée dans le cas de V_2O_3 par S. Autier-Laurent notamment [1,2]. Cependant nous avons décidé de modifier la stratégie de synthèse afin d'obtenir des couches minces de V_2O_3 , mais surtout de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de bonne qualité. Le dépôt est donc réalisé sous vide secondaire dynamique (et non sous argon), sans ajout d'oxygène qui amènerait à la formation d'une phase oxyde de vanadium de degré d'oxydation supérieur à V_2O_3 . Le pompage dynamique permet aussi de minimiser la présence d'oxygène qui resterait dans le gaz résiduel présent dans l'enceinte. En ce qui concerne le dépôt de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, nous avons décidé de partir de ce même procédé de dépôt mais cette fois-ci en réalisant une cible céramique composite à partir d'un mélange de V_2O_5 et de Cr_2O_3 (la synthèse des cibles est décrite en Annexe A.2.2) Dans ce cas, la quantité d'oxyde de chrome Cr_2O_3 dans la cible est adaptée en fonction de la substitution en chrome souhaitée pour la couche mince. Finalement la stratégie de synthèse est relativement simple car elle ne nécessite aucune introduction de gaz dans l'enceinte de dépôt.

III.1.2 Dépôts préliminaires de couches minces de V_2O_3 par ablation laser pulsé (PLD)

Lors de cette étude, la plupart des dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium de $10 \times 10\text{mm}^2$ recouverts de SiO_2 . La couche de SiO_2 amorphe d'épaisseur de 300nm est obtenue thermiquement par chauffage sous $p(\text{O}_2)$ contrôlée de wafers de Si orienté (110) à 800-1200°C. Ce type de substrat est relativement peu coûteux et facile d'utilisation pour des études préliminaires et *a priori* n'induit pas d'orientation préférentielle lors de la croissance de la couche (contrairement aux études, nombreuses, réalisées sur substrat de saphir : voir chapitre 2). C'est aussi un très bon isolant électrique, ce qui nous permet de réaliser aisément après dépôt de la couche mince de matériau actif des mesures de transport (notamment en 4 points) même pour des valeurs de résistance d'échantillon très élevées. Ceci n'est pas possible avec des substrats de Si car celui-ci est toujours légèrement dopé et à forte résistance d'échantillon les électrons passent dans le silicium ce qui ne permet plus la mesure de la couche

III.1.2.1 Conditions de dépôt

Dans un premier temps nous avons réalisé des dépôts à partir de la cible de V_2O_5 en utilisant des conditions de dépôt présentées dans le tableau III.1. Comme nous l'avons évoqué précédemment dans la partie « stratégie de synthèse », on souhaite qu'il reste le moins possible d'oxygène dans l'enceinte. Pour cela on effectue préalablement au dépôt un pompage de l'enceinte, grâce tout d'abord à une pompe primaire sèche de type scroll puis ensuite grâce à une pompe turbo moléculaire afin d'atteindre un vide secondaire. Dans notre cas le pompage est d'une durée relativement longue par rapport à ce qui se fait habituellement au laboratoire. La durée de pompage d'au moins 3 heures permet d'atteindre un vide résiduel, le plus bas atteignable par cette enceinte, de l'ordre de $P=10^{-6}\text{mbar}$ (pour des dépôts sous oxygène, le pompage n'excède pas 1 heure et le résiduel est plutôt alors de l'ordre de $P=10^{-5}\text{mbar}$). Le dépôt s'effectuera ensuite sous vide dynamique secondaire. Une fois le vide optimum atteint, le chauffage du porte substrat est mis en route afin d'obtenir la température nécessaire à la cristallisation. Une fois la température stabilisée, le dépôt peut débuter. Lors du dépôt, le substrat est maintenu à la température voulue, qui a été fixée dans notre cas dans un premier temps autour de 600°C, afin de permettre la cristallisation *in situ* de V_2O_3 . La distance cible-substrat est fixée à 50 mm. Le fait de placer le substrat assez loin de la cible va permettre de réellement jouer avec le phénomène de transport peu favorable de l'oxygène dans la plume plasma afin d'obtenir une couche de V_2O_3 à partir de la cible de V_2O_5 . La fréquence laser a été fixée dans un premier temps à 2Hz avec une énergie de 210mJ et un temps de dépôt de 20 minutes (soit 2400 impulsions laser). A la fin du dépôt, la pompe turbo moléculaire est laissée en fonctionnement, toujours afin d'éviter au maximum la présence d'oxygène (lié aux phénomènes de désorption des parois de l'enceinte lors des dépôts à chaud) pendant cette phase critique de refroidissement et qui pourrait réagir avec notre couche pour former une phase de degré d'oxydation plus élevé.

tableau III.1 Résumé des conditions de dépôt lors de l'étude préliminaire de dépôt de couches minces de V_2O_3 .

Laser	KrF $\lambda=248\text{nm}$
Fréquence	2 Hz
Fluence	2J/cm ²
Température du substrat	600°C
Temps de dépôt	20 min (2400 impulsions)
Pression	10 ⁻⁶ mbar
Distance cible-substrat	50mm

III.1.2.2 Résultats et discussion

Comme on peut le voir dans le diagramme de diffraction des rayons X figure III.1, on obtient bien une phase V_2O_3 cristallisée à 600°C. On note tout de même la présence d'une autre phase d'oxyde de vanadium VO. Ce résultat est intéressant, puisqu'il signifie que le procédé est dans ce cas trop réducteur et conduit à la formation de la phase VO de degré d'oxydation moins élevé que V_2O_3 . Il faut tout de même noter que la phase VO est la phase stable voisine de V_2O_3 et que dans la plupart des cas il est compliqué de stabiliser une unique phase d'oxyde de vanadium. Comme on peut le voir sur le cliché de microscopie électronique à balayage figure III.2 (a), la surface de la couche est constituée de petits grains sphériques d'un diamètre d'environ 50nm qui sont typiques d'une croissance 3D en îlots.

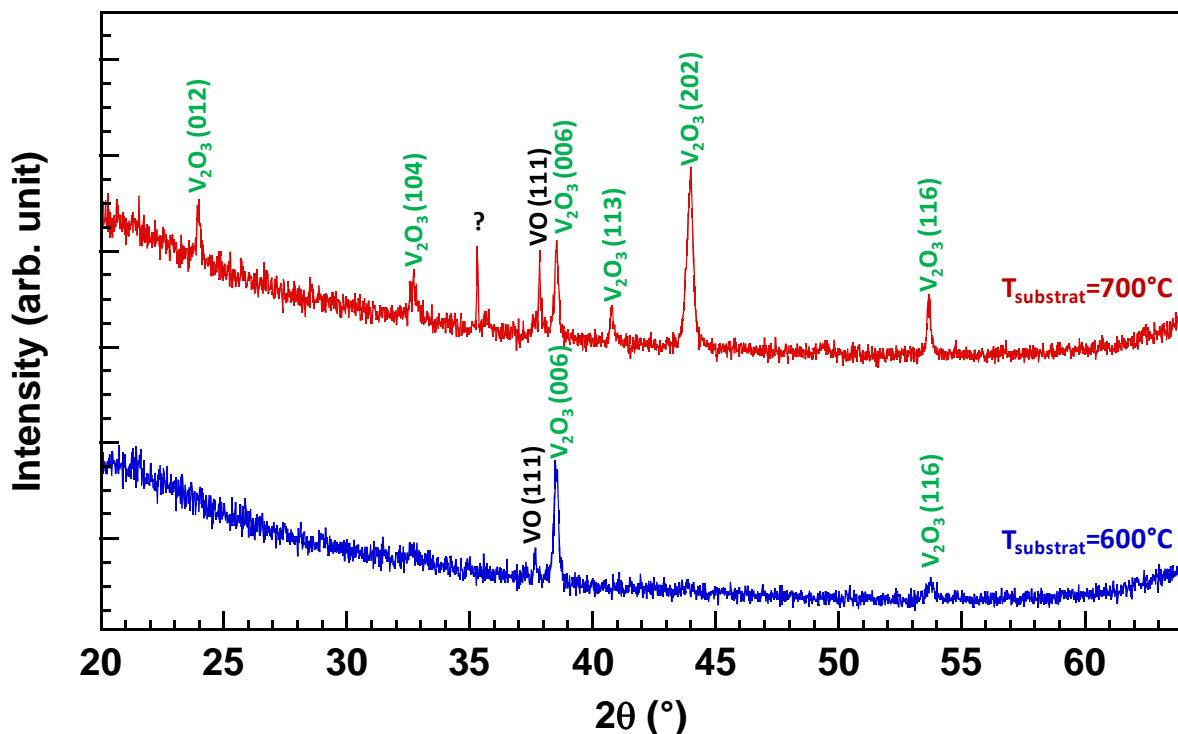


figure III.1 Diagrammes de diffraction X correspondant aux couches minces obtenues par ablation laser pulsé dans les conditions de dépôt indiquée dans le tableau III.2 pour des températures de substrat de 600°C et de 700°C.

Dans un second temps, nous avons décidé d'augmenter la température du substrat jusqu'à 700°C (valeur maximale pour l'élément chauffant) pour obtenir une meilleure cristallisation de V_2O_3 . Nous obtenons encore la phase V_2O_3 et la phase VO (figure III.1). La taille des grains est plus importante à 700°C qu'à 600°C avec un diamètre qui varie entre 70 et 100nm (figure III.2).

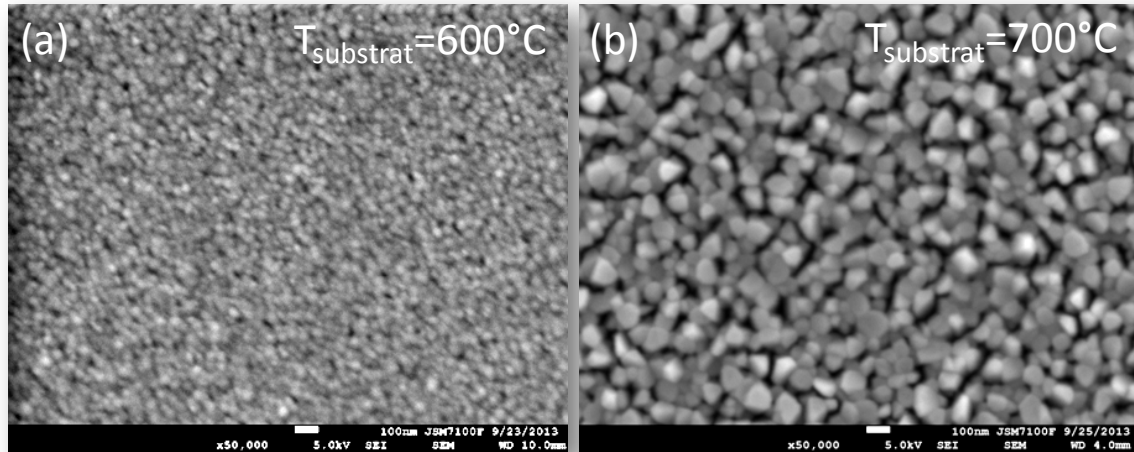


figure III.2 Clichés de microscopie électronique à balayage de la surface des deux couches minces obtenues à partir de la cible de V_2O_5 . (a) pour une température de substrat de 600°C et (b) de 700°C . On constate que les grains sont plus gros pour la couche obtenue à 700°C avec un diamètre qui varie entre 70 et 100nm contre 50nm pour la couche obtenue à 600°C . Les grains sont dans l'ensemble plutôt sphériques et dans les deux cas la couche semble peu dense.

D'après les résultats des deux dépôts préliminaires réalisés à partir de la cible de V_2O_5 , la stratégie adoptée semble plutôt concluante. On obtient bien dans les deux cas la phase V_2O_3 et ce dès les deux premiers dépôts. Cependant on constate, la présence de phases secondaires d'oxydes de vanadium. Par souci d'efficacité nous ne nous sommes pas attardés sur les dépôts de V_2O_3 pur sachant que le but est d'obtenir des couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Nous avons donc réalisé les dépôts suivants à partir de la cible composite V_2O_5/Cr_2O_3 en reprenant les conditions de dépôt précédentes et une température de 700°C .

III.1.3 Dépôt de couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par ablation laser pulsé (PLD)

III.1.3.1 Effet de l'insertion du chrome - Comparaison des dépôts entre cible V_2O_5 et cible composite V_2O_5/Cr_2O_3

La plupart des dépôts à partir de la cible composite V_2O_5/Cr_2O_3 ont été réalisés dans les conditions mentionnées dans le tableau III.2. Nous avons dans un premier temps réalisé un dépôt identique à celui réalisé à 700°C pour la cible de V_2O_5 pur, avec un temps de dépôt de 20 min correspondant à 2400 impulsions laser.

tableau III.2 Paramètres fixés pour le dépôt de couches minces de $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$.

Laser	KrF $\lambda=248\text{nm}$
Fréquence	2 Hz
Fluence	$2\text{J}/\text{cm}^2$
Température du substrat	700°C
Pression	10^{-6}mbar
Distance cible-substrat	50mm

La figure III.3 montre que la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ cristallise *in situ* à 700°C avec, contrairement à V_2O_3 une absence de phases secondaires. La couche obtenue est fortement texturée avec une orientation préférentielle selon l'axe $(00l)$, comme observé pour la couche de V_2O_3 à 600°C .

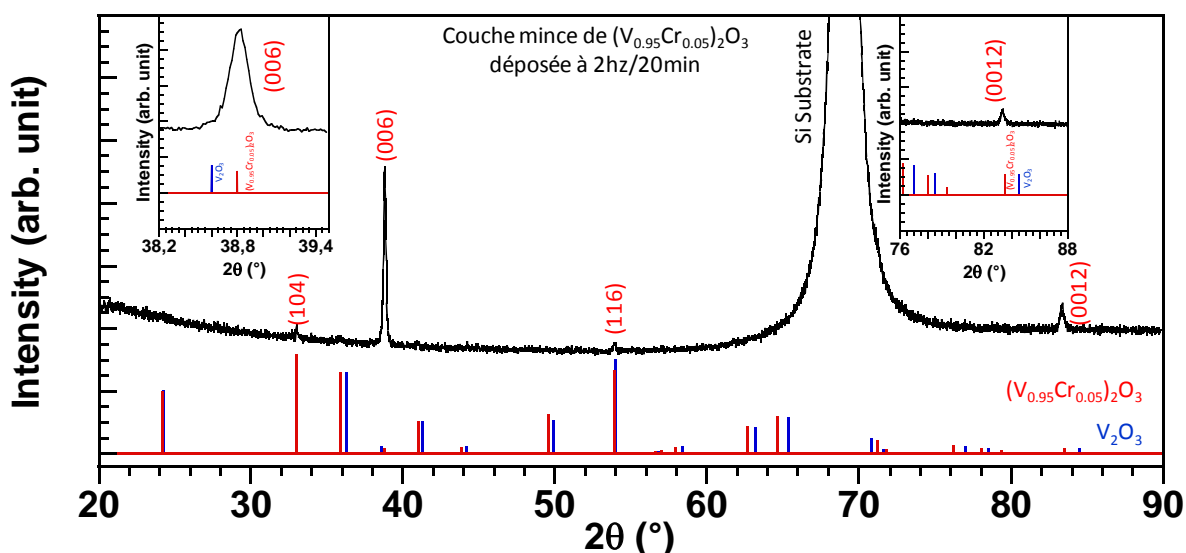


figure III.3 Diagramme de diffraction X d'une couche mince obtenue après dépôt avec la cible composite V_2O_5/Cr_2O_3 dans les conditions expérimentales mentionnées dans le tableau III.2 d'une durée de 20 minutes à 700°C . On constate la cristallisation *in situ* de la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pure. La couche est fortement texturée avec une orientation préférentielle selon l'axe $(00l)$.

La morphologie de la couche avec chrome est différente de celle de la couche sans chrome (figure III.4) : les grains sont beaucoup plus facettés lorsque la couche contient du chrome (figure III.4 (b)). De plus, on note une dispersion plus importante de la taille de grains avec de petits grains de 50nm et des grains plus gros pouvant atteindre 200nm avec un diamètre moyen autour de 100nm. On remarque aussi sur le cliché en encart de la figure III.4 (b) que la couche est relativement poreuse avec des espaces inter-grains assez importants.

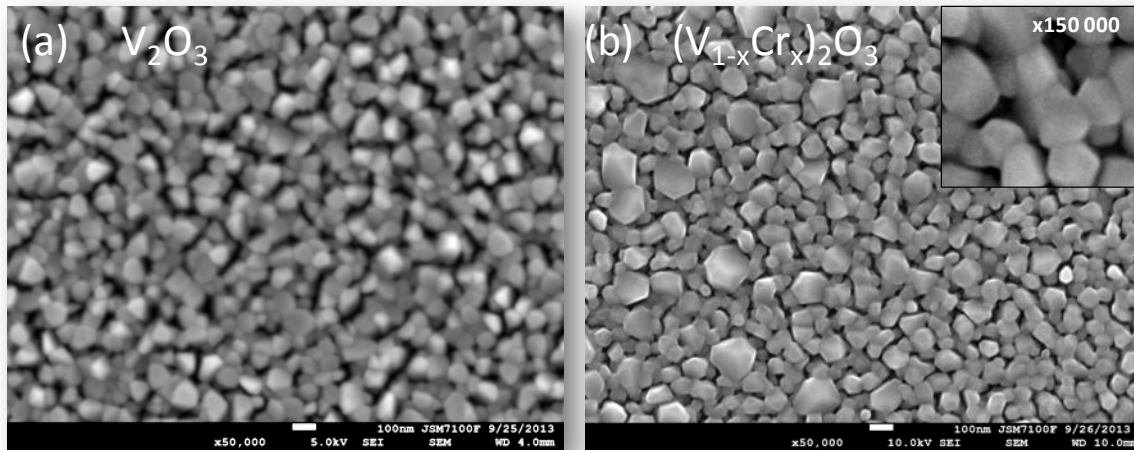


figure III.4 Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface des deux couches minces de (a) V_2O_3 et (b) $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Pour 20 minutes de dépôt, nous obtenons une couche mince d'épaisseur 90 nm (figure III.5), ce qui correspond à une vitesse de dépôt de 4 nm/min. Il est intéressant de noter que l'épaisseur de la couche correspond exactement à un grain, comme surligné en trait pointillés (figure III.5 (b)).

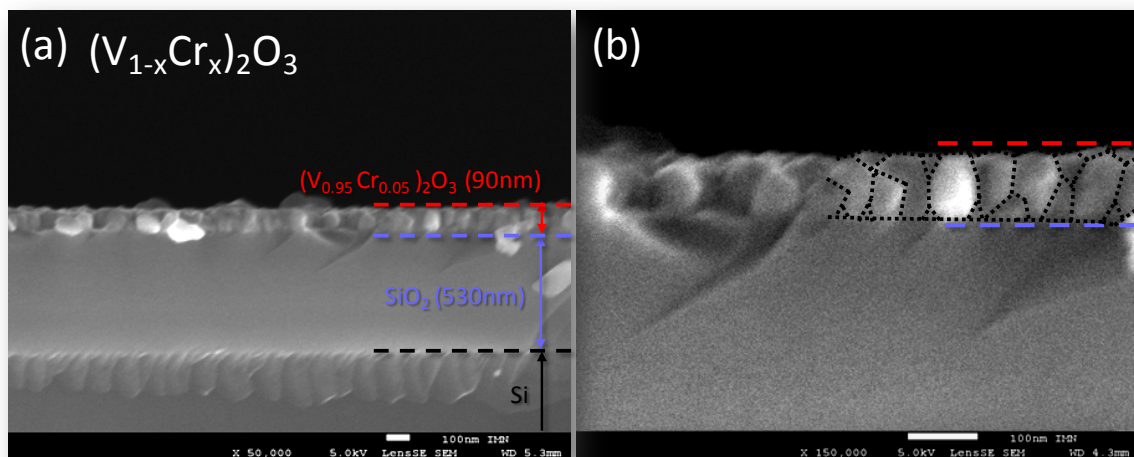


figure III.5 Images MEB en section transverse d'une couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, obtenue par ablation laser pulsé à $700^\circ C$ pour une fréquence laser de 2Hz d'une durée de 20 minutes sur un substrat de SiO_2/Si .

Nous avons ensuite caractérisé les propriétés électriques de la couche par mesure de résistivité en température. La mesure est réalisée entre 100 et 300K afin de voir la transition PI-AFI autour de 175K, comme indiqué par la flèche verte dans le diagramme de phase (figure III.6 (a)). Afin d'avoir une mesure relativement précise, nous avons comparé la courbe de résistivité $\rho=f(T)$ de notre couche mince de composition attendue $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ avec celle d'un monocristal de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ synthétisé au laboratoire de composition identique. Les résultats de la mesure $\rho=f(T)$ (figure III.6 (b)), permet de tirer plusieurs conclusions. On peut voir qu'entre 300 et 175K la couche mince (en bleu) a bien un comportement isolant avec $d\rho/dT < 0$. Ce caractère isolant nous donne déjà d'importantes indications sur la qualité de notre couche : il signifie en effet qu'elle contient effectivement plus de 2.2% de chrome et d'autre part qu'elle est relativement stœchiométrique en oxygène (voir chapitre 2 partie II.4). On observe également la transition PI-AFI à 175K comme dans le monocristal de $(V_{1.95}Cr_{0.05})_2O_3$, ce qui confirme que sa composition est bien autour de 5% en chrome. On peut tout de même noter que l'augmentation de résistivité à la transition PI \rightarrow AFI est plus faible que dans le monocristal. Cette baisse d'amplitude de la TMI est un phénomène assez courant sur couches minces et a déjà été observé dans le cas d'études sur la transition PM-AFI de couches minces de V_2O_3 (voir partie II.5 chapitre 2) [2–5]. Cette transition un peu moins franche est probablement due au fait que la couche, polycristalline, présente des défauts et de nombreux joints de grains (contrairement au monocristal) ce qui amène une certaine dispersion des propriétés au sein même de la couche et donc à un élargissement en température de la transition. Ceci explique aussi la différence de résistivité entre couche mince et monocristal avec $\rho_{CM} > \rho_{cristal}$ dans la phase PI. On peut tout de même noter le changement net de régime entre la zone isolant de Mott PI à haute température et le régime AFI basse température.

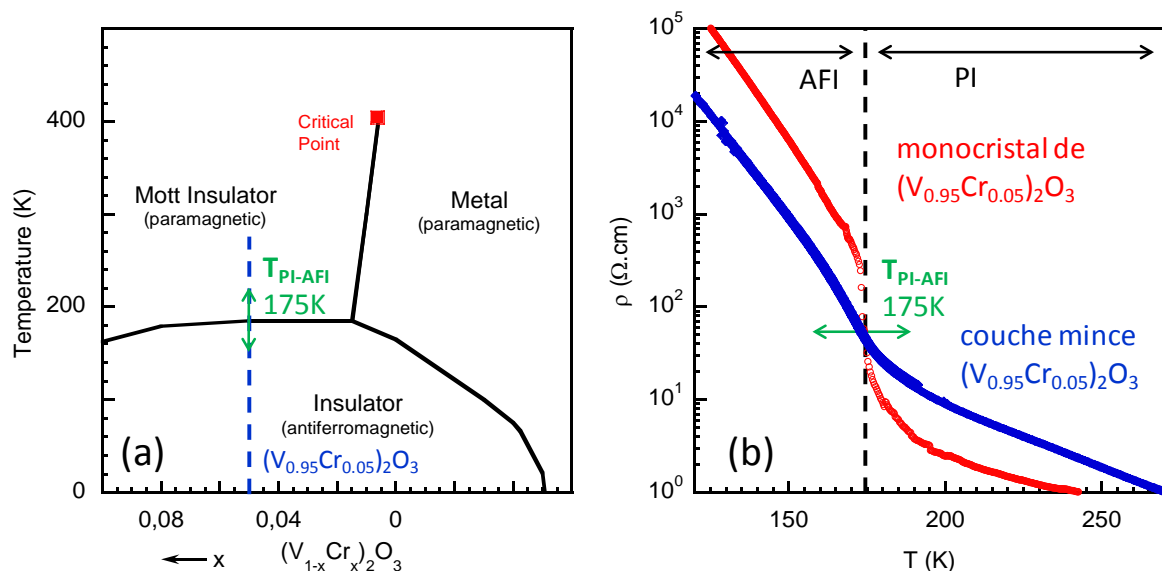


figure III.6 (a) Diagramme de phase de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec en bleu la zone correspondant à une substitution de $x=0.05$ en chrome ; (b) Mesure de résistivité en température $\rho=f(T)$ pour notre couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenue par PLD (points bleus) et un monocristal de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de composition $x=0.05$ (points rouges) où l'on voit dans les deux cas la transition PI-AFI autour de 175K.

III.1.3.2 Effet du temps de dépôt

Comme montré dans la partie précédente nous avons réussi à synthétiser des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ *in situ* par PLD à 700°C . Cependant, les couches sont relativement peu denses avec des espaces inter-grains importants et une épaisseur de couche de 90nm (figure III.4 (b)). Lors de la mise en forme en structures MIM de telles couches, nous nous sommes aperçus que le fait d'avoir des couches peu denses créait un court-circuit entre l'électrode inférieure et l'électrode supérieure, du fait de ces espaces inter-grains importants. Nous avons donc décidé dans un second d'augmenter le temps de dépôt afin de réaliser des couches plus épaisses.

Les dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment en doublant uniquement le temps de dépôt en passant de 20 minutes à 40 minutes (soit 2400 à 4800 impulsions laser). Comme on peut le voir en on obtient bien la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ cristallisée *in situ* à 700°C . La couche est fortement texturée avec une orientation préférentielle selon l'axe (00l), comme pour la couche obtenue après 20 minutes de dépôt.

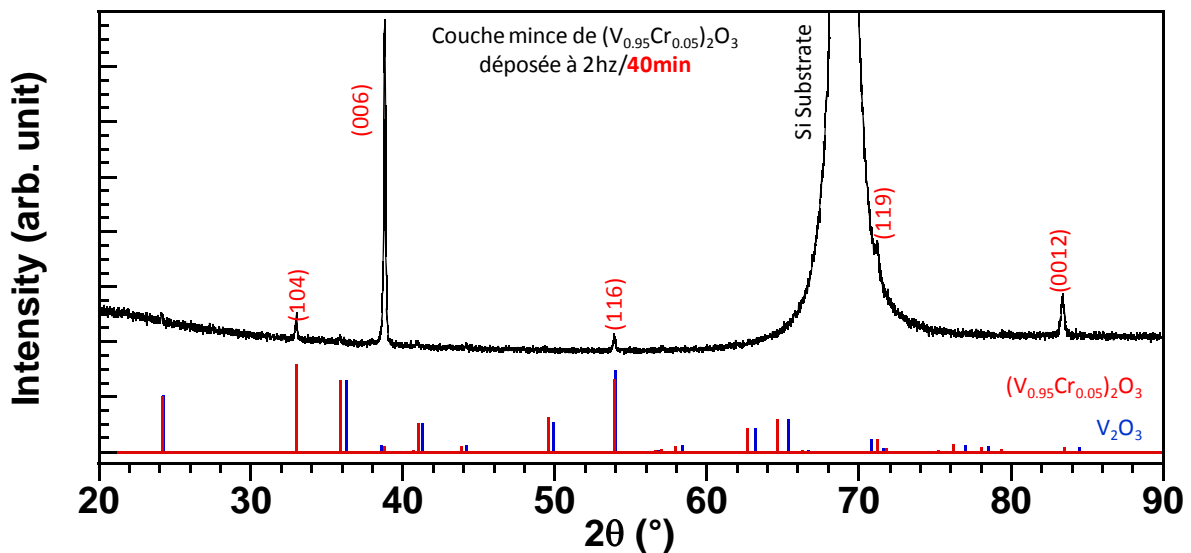


figure III.7 Diagramme de diffraction X d'une couche mince obtenue après dépôt avec la cible composite V_2O_5/Cr_2O_3 dans les conditions expérimentales mentionnées dans le tableau III.2 d'une durée de 40 minutes à 700°C .

De manière surprenante, le temps de dépôt n'a aucune influence sur l'épaisseur de la couche (figure III.8(a) et (c)). En effet au bout de 40 minutes la couche a une épaisseur de 90nm, comme après 20 minutes de dépôt. On a comme pour le dépôt de 20 minutes, une croissance de type 3D en îlots avec pour le dépôt de 40 minutes, comme pour celui de 20 minutes, l'épaisseur de la couche correspondant à un unique grain. Il semble donc que l'évolution de la surface de la cible lors de la première phase de dépôt modifie considérablement les interactions laser –cible, peut-être en raison de la basse température de fusion de V_2O_5 pouvant conduire à une amorphisation (« vitrification ») réduisant l'absorption dans l'UV. On doit également tenir compte de l'effet possible des tensions de surfaces relatives substrat/vide, couche/substrat, couche/vide, qui dans certains cas peut favoriser une couverture du substrat

préférentiellement à l'augmentation de l'épaisseur, même si ce raisonnement devrait correspondre à une croissance 2D plutôt qu'à la croissance en îlots observée. Des études plus approfondies seraient nécessaires pour expliquer précisément ce résultat.

Malgré ce phénomène assez particulier concernant l'épaisseur de la couche mince, on constate tout de même un effet du temps de dépôt sur la morphologie de la couche. Si l'on regarde la surface des couches (figure III.8 (b) et (d)), on constate après un dépôt de 40 minutes une densification de la couche, avec la disparition des espaces inter-grains visibles pour la couche obtenue après un dépôt de 20 minutes. Des grains de plus petite taille sont venus s'intercaler dans les espaces disponibles jusqu'à former une couche dense. Ce résultat de la densification des couches en augmentant le temps de dépôt est de ce point de vue plutôt encourageant, car c'est ce qui nous posait problème pour le dépôt précédent.

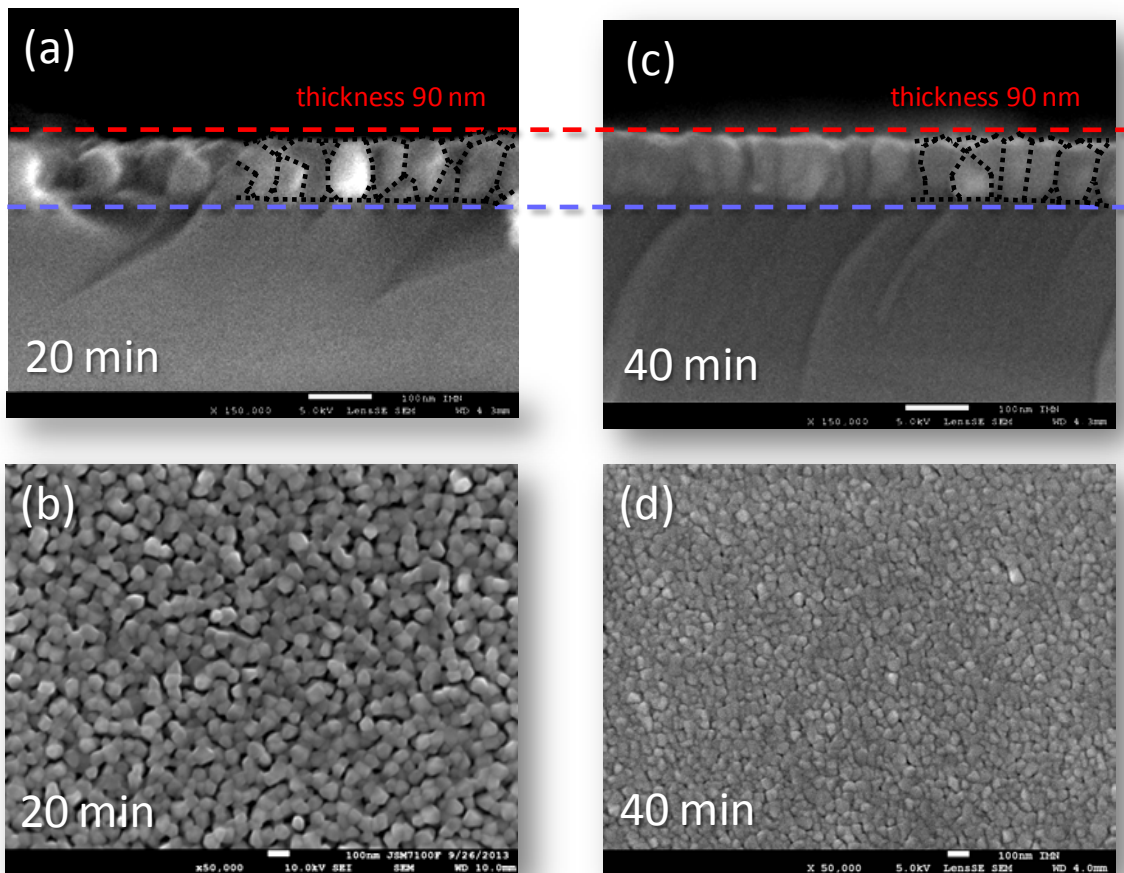


figure III.8 Comparaison de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par PLD dans les mêmes conditions (voir tableau III.2) en fonction du temps de dépôt. (a) Vue en coupe et (b) vue du dessus pour un temps de dépôt de 20 minutes. (c) Vue en coupe et (d) vue du dessus pour un temps de dépôt de 40 minutes.

En ce qui concerne les propriétés électriques nous avons réalisé le même type de mesure de résistivité en température $\rho=f(T)$ que celle réalisée sur la couche obtenue après le dépôt de 20 minutes. On peut voir figure III.9 la comparaison des résultats obtenus pour ces deux types de couches. On constate que la couche obtenue après 40 minutes, plus dense, ne présente quasiment pas de saut à la transition, celle-ci est visible mais très atténuée.

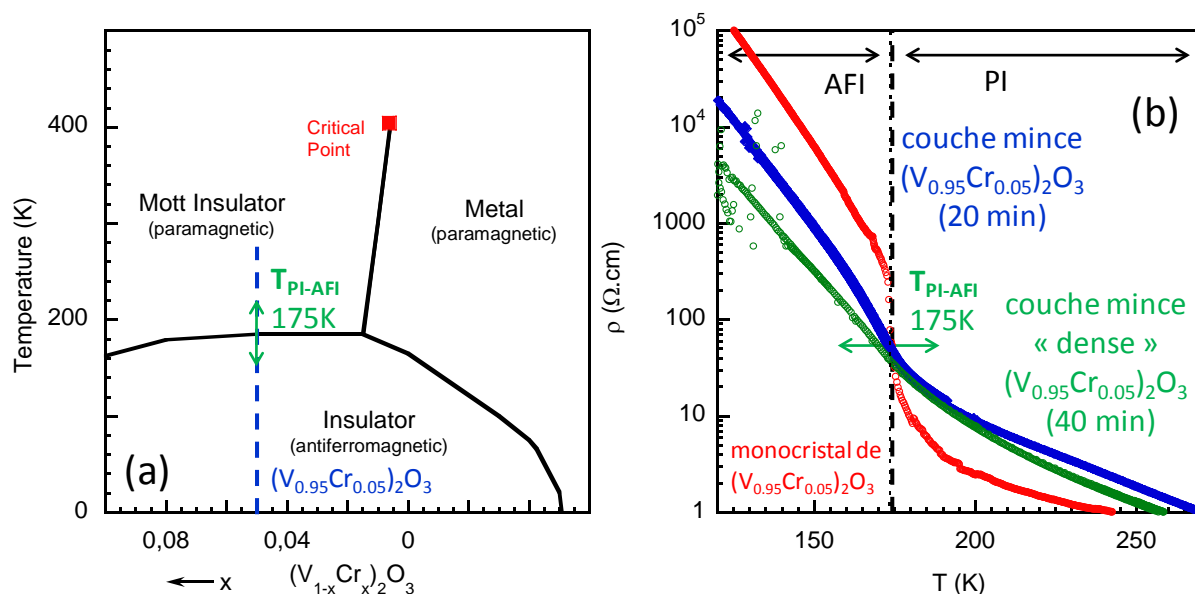


figure III.9 (a) Diagramme de phase de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec en bleu la zone correspondant à une substitution de $x=0.05$ en chrome. La flèche verte représente la transition PI-AFI autour de 175K. (b) Mesure de résistivité en température $\rho=f(T)$ pour la couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ peu dense obtenue par PLD après 20 minutes de dépôt (points bleus), la couche dense obtenue après 40 minutes de dépôt (points verts) et un monocristal de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de composition $x=0.05$ (points rouges) où l'on voit la transition PI-AFI autour de 175K.

III.1.3.3 Effet de la fréquence d'impulsion laser

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'augmentation du temps de dépôt n'a pas permis d'augmenter l'épaisseur de couche, mais permet d'avoir une couche plus dense. Cependant les propriétés électriques de ce type de couche semblent un peu moins bonnes que les couches peu denses. Nous avons alors décidé de jouer sur un autre paramètre, à savoir la fréquence d'impulsion laser afin de voir s'il était alors possible d'avoir des couches plus épaisses ou plus denses, mais avec de meilleures propriétés électriques.

Les dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment en doublant la fréquence d'impulsion laser, tout en gardant un temps de dépôt de 20 minutes (soit comme en doublant le temps, passer de 2400 à 4800 impulsions laser). On obtient là encore la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ cristallisée *in situ* à 700°C (figure III.10). La couche est de nouveau fortement texturée avec une orientation préférentielle selon l'axe (00l), comme pour les couches précédemment réalisées.

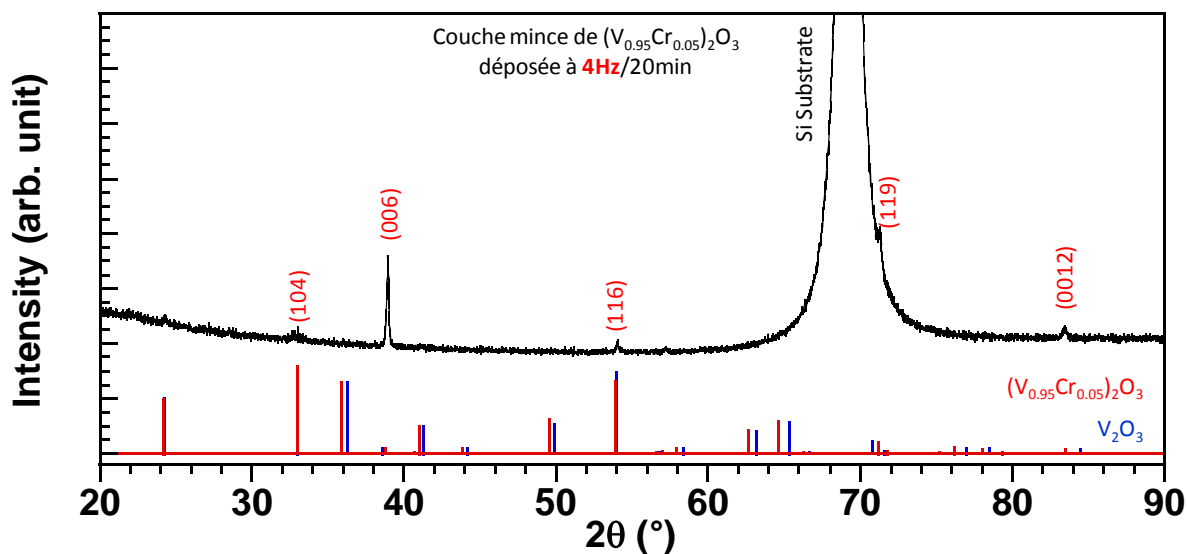


figure III.10 Diagramme de diffraction X d'une couche mince obtenue après dépôt avec la cible composite V_2O_5/Cr_2O_3 dans les conditions expérimentales mentionnées dans le tableau III.2 d'une durée de 20 minutes à $700^\circ C$, avec une fréquence d'impulsions laser à 4Hz.

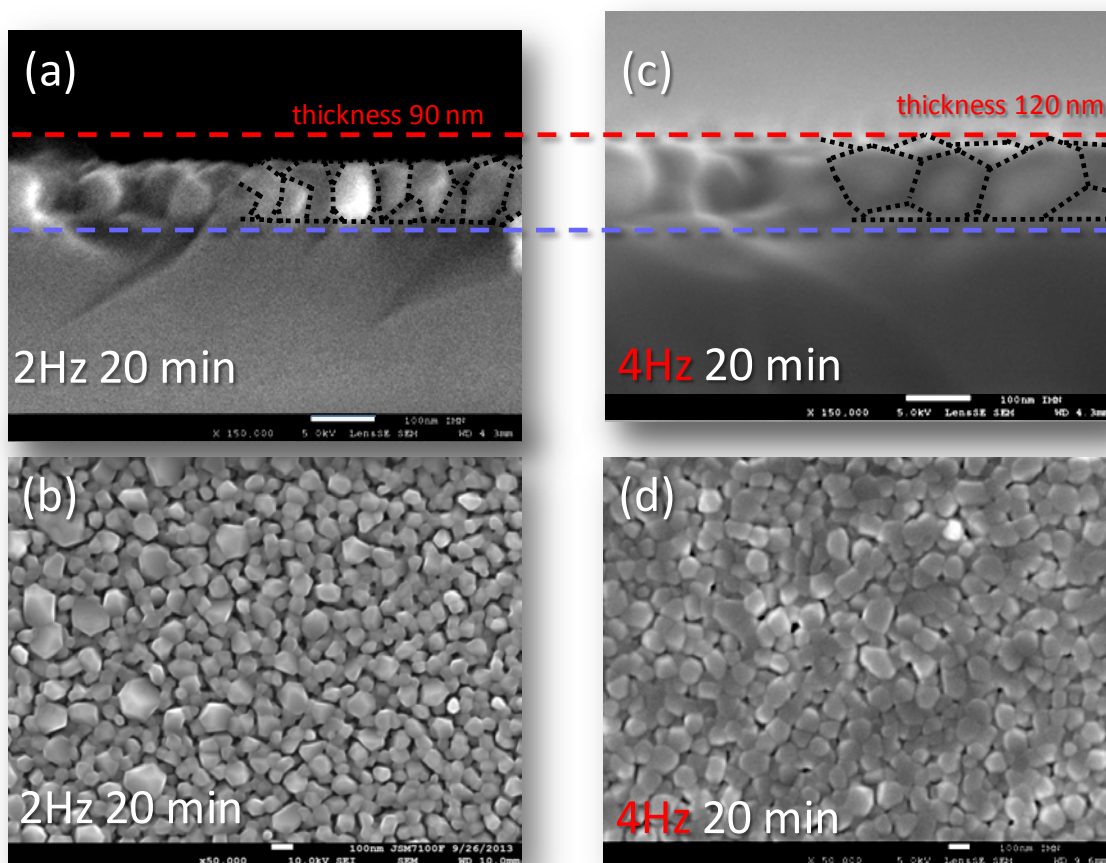


figure III.11 Comparaison de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par PLD dans les mêmes conditions (voir tableau III.2) en fonction de la fréquence d'impulsion laser (a) Vue en coupe et (b) vue du dessus pour une fréquence de 2Hz (c) Vue en coupe et (d) vue du dessus pour une fréquence de 4Hz. La couche obtenue à 4Hz est légèrement plus épaisse que celle obtenue à 2Hz.

On peut voir sur les clichés MEB figure III.11, que l'augmentation de fréquence d'impulsions laser a une influence sur l'épaisseur de la couche. On constate une augmentation d'environ 30% avec une épaisseur de 120nm. On observe comme précédemment, une croissance de type 3D en îlots avec l'épaisseur de la couche correspondant à un unique grain. Cependant on remarque que les grains sont plus gros avec un diamètre moyen autour de 100nm et moins espacés entre eux. La couche semble légèrement plus dense mais laisse tout de même apparaître des espaces inter-grains assez importants. Un effet similaire (augmentation de l'épaisseur et de la densification avec la fréquence du laser) a déjà été observé pour d'autres matériaux. Par exemple, nous avons également observé ce phénomène au laboratoire pour l'oxyde ferroélectrique $SrBi_2Nb_2O_9$.

En ce qui concerne la mesure de résistivité en température $\rho=f(T)$ on peut voir figure III.12, la mesure de la nouvelle couche obtenue à 4Hz/20min (ronds noirs) en comparaison des mesures sur les couches précédentes. On observe bien la transition PI-AFI. La transition est plus prononcée que pour la couche obtenue en allongeant le temps de dépôt à 40 min

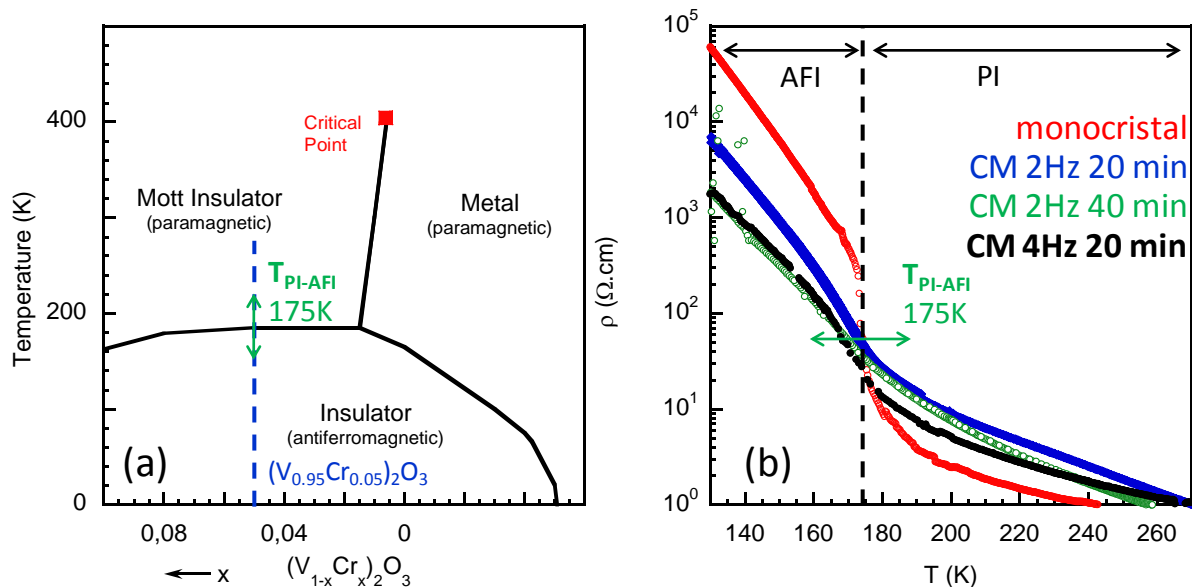


figure III.12 (a) Diagramme de phase de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec en bleu la zone correspondant à une substitution de $x=0.05$ en chrome. La flèche verte représente la transition PI-AFI autour de 175K. (b) Mesure de résistivité en température $\rho=f(T)$ pour la couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenue après un dépôt PLD de 20 minutes à 4Hz (points noirs), en comparaison avec la couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 20 minutes/2Hz (points bleus), la couche dense de 40 minutes/2Hz (points verts) et un monocristal de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de composition $x=0.05$ (points rouges) où l'on voit la transition PI-AFI autour de 175K.

III.1.3.4 Effets combinés du temps de dépôt et de la fréquence d'impulsion laser

Comme nous l'avons vu précédemment, l'augmentation de la fréquence laser nous a permis d'avoir des couches légèrement plus épaisses avec de meilleures propriétés électriques que les couches minces obtenues en augmentant le temps de dépôt. Cependant ces couches restent peu denses avec des espaces inter-grains importants en comparaison des couches obtenues après un plus long temps de dépôt. Nous avons donc décidé de réaliser des dépôts en combinant les deux paramètres. Les dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles mentionnées dans le tableau III.2 en doublant la fréquence d'impulsion laser en passant à 4Hz et pour un temps de dépôt de 40 minutes (passage de 2400 à 9600 impulsions laser). Comme on peut le voir figure III.13 on obtient là encore la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ cristallisée *in situ* à 700°C. La couche est de nouveau texturée avec une orientation préférentielle selon l'axe (00l), comme pour les autres couches précédemment obtenues.

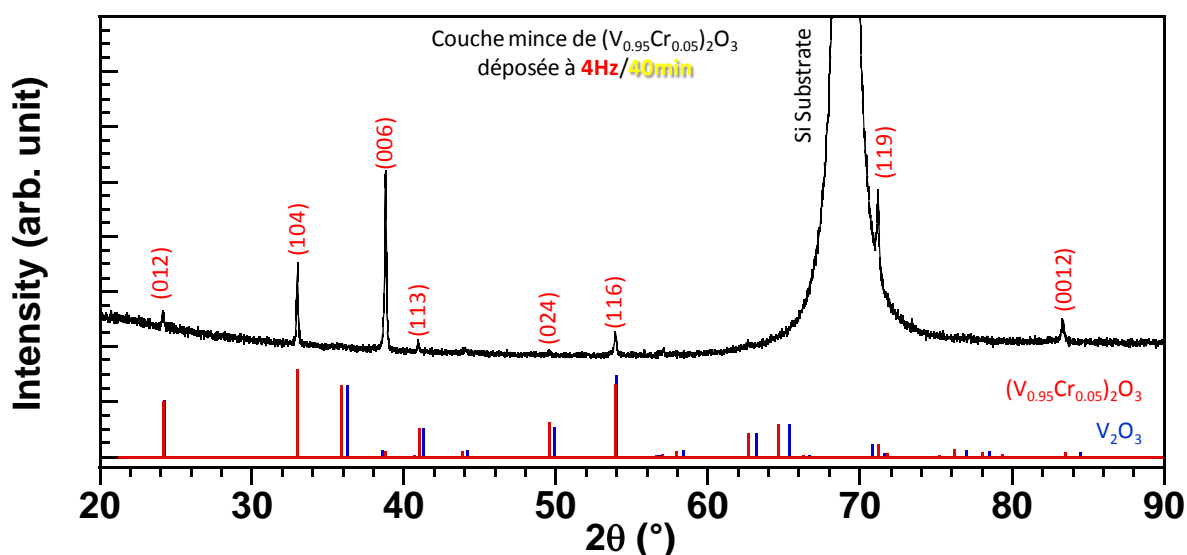


figure III.13 Diagramme de diffraction X d'une couche mince obtenue après dépôt avec la cible composite V_2O_5/Cr_2O_3 dans les conditions expérimentales mentionnées dans le tableau III.2 d'une durée de 40 minutes à 700°C, avec une fréquence d'impulsions laser à 4Hz.

On peut voir sur les clichés MEB figure III.14, que l'augmentation de fréquence d'impulsions laser associée à l'augmentation du temps de dépôt a permis comme nous le souhaitions de combiner les effets associés à ces deux paramètres. La couche a une épaisseur plus importante de 145nm environ, associée une meilleure densification. On retrouve des grains de grande taille, comme c'est le cas lorsque l'on augmente la fréquence. Cependant on observe pour cette nouvelle couche, l'intercalation de grains de plus petite taille dans les espaces inter-grains créés par les gros grains comme on peut le voir en vue du dessus (figure III.14 (d)). La couche est donc plus dense comme c'est le cas lorsque l'on augmente le temps de dépôt.

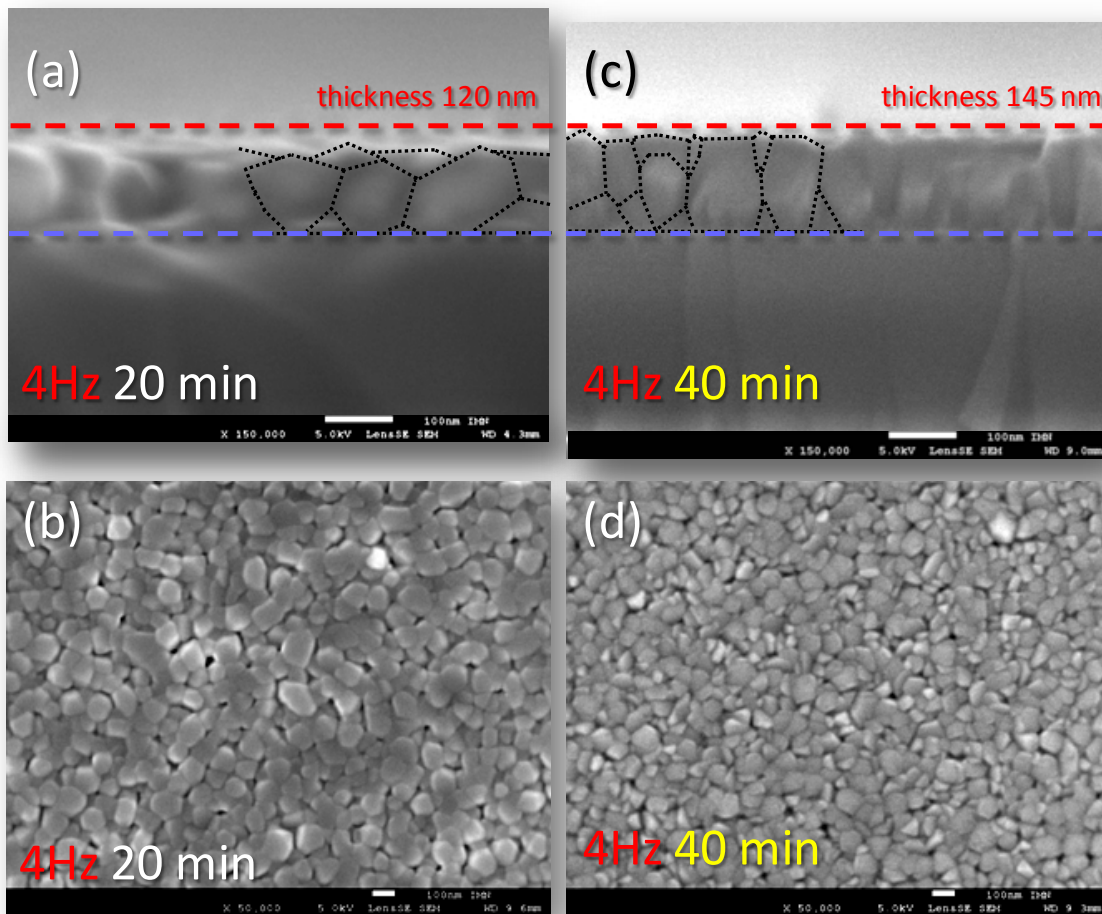


figure III.14 Comparaison de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par PLD dans les mêmes conditions (voir tableau III.2) en fonction du temps de dépôt cumulé avec la l'augmentation de la fréquence d'impulsions laser (a) Vue en coupe et (b) vue du dessus pour un temps de dépôt de 20 minutes à 4Hz (c) Vue en coupe et (d) vue du dessus pour un temps de dépôt de 40 minutes à 4Hz.

Nous avons ensuite mesuré les propriétés électriques de cette couche obtenue à 4Hz/40 min. On peut voir figure III.15 la mesure de $\rho=f(T)$ correspondant aux ronds gris, comparée aux mesures précédentes. Malheureusement, on n'observe plus ici la transition PI-AFI. Il y a bien un changement de régime de PI vers la zone AFI, mais la transition est tellement étalée en température qu'on ne la distingue plus. Ceci est probablement dû aux effets de densification qui ont l'air de jouer sur cette transition (comme on a pu le voir pour la couche de 40min/2Hz). De même, la présence de grains de taille différente et plus compacts ainsi que l'augmentation du nombre de joints de grains associés, amène probablement les propriétés électriques du matériau à être dominées par ces effets de barrières inter-granulaires. Cela créé probablement une dispersion du comportement électrique, et provoque un étalement de la transition (à reformuler). Cela expliquerait aussi le fait que la résistivité de la couche dans la phase Mott PI soit la plus élevée de toutes les couches. On ne peut pas exclure également que la densification rende plus difficile l'oxygénation interne de la couche.

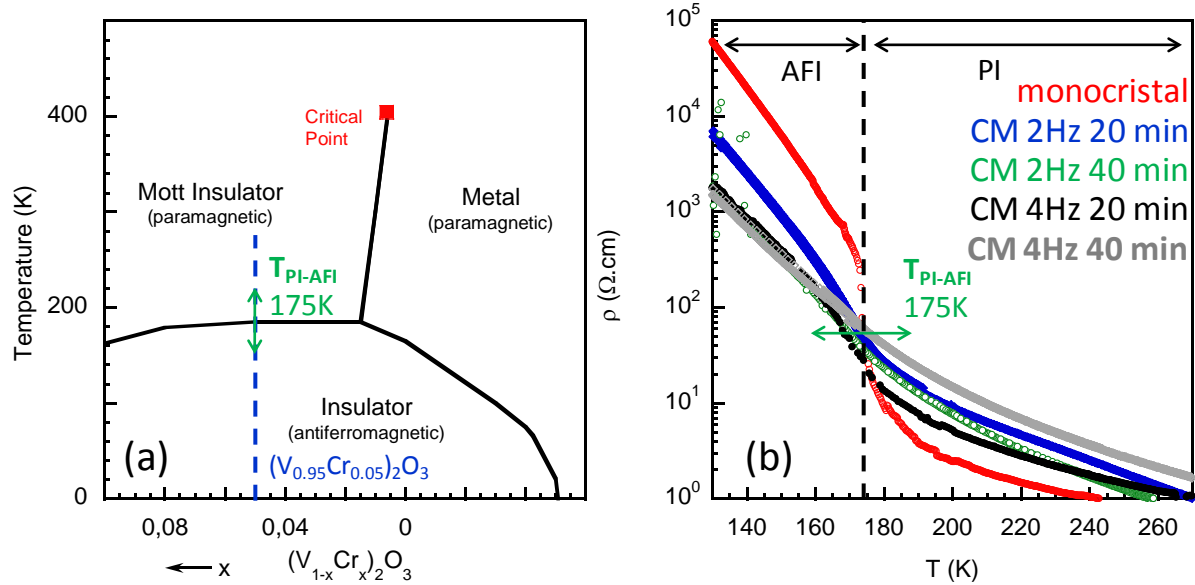


figure III.15 (a) Diagramme de phase de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec en bleu la zone correspondant à une substitution de $x=0.05$ en chrome. La flèche verte représente la transition PI-AFI autour de 175K. (b) Mesure de résistivité en température $\rho=f(T)$ pour la couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenue après un dépôt PLD de 40 minutes à 4Hz (points gris), en comparaison avec la couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ épaisse de 20 min/4Hz, la couche de 20 min/2Hz (points bleus), la couche dense de 40 min/2Hz (points verts) et un monocristal de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de composition $x=0.05$ (points rouges) où l'on voit la transition PI-AFI autour de 175K.

Dans la figure III.16 se trouve un récapitulatif des clichés MEB associés aux différentes couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par cristallisation in situ à 700°C sur substrat de SiO_2/Si par PLD, en fonction des conditions de dépôt principalement le temps de dépôt et/ou la fréquence laser.

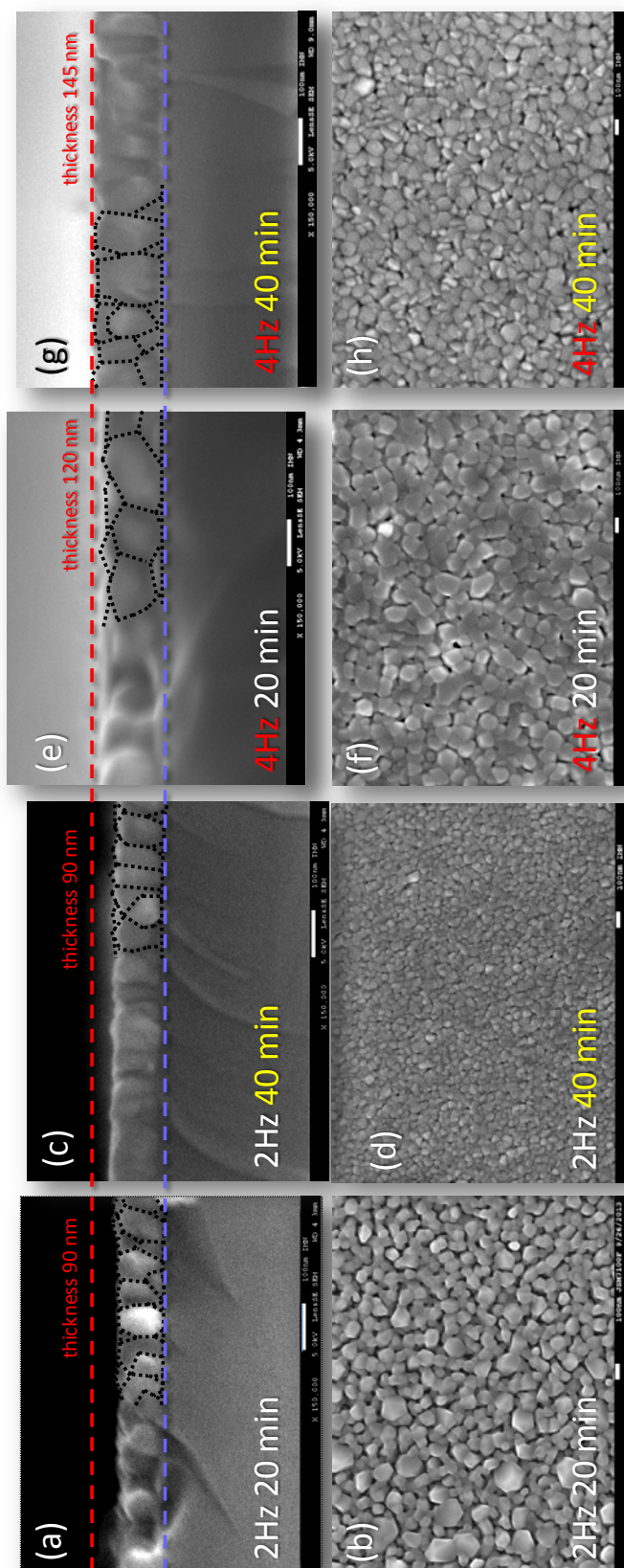


figure III.16 Récapitulatif des clichés MEB des différentes couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par cristallisation in situ à 700°C sur substrat de SiO_2/Si par PLD, en fonction des conditions de dépôt (temps de dépôt et/ou la fréquence laser).

III.1.3.5 Effet du substrat sur la morphologie des couches

Jusqu'ici tous les dépôts ont été réalisés sur substrat de SiO_2/Si . Cependant le but final de cette thèse est de réaliser des micros dispositifs mémoires sous forme de structure MIM, ce qui implique de déposer le matériau sur une électrode. Nous avons pour cela testé différents types de matériaux d'électrodes : le molybdène (Mo), le platine (Pt) ainsi que le nitrure de titane (TiN). En ce qui concerne le Mo et le Pt les résultats n'ont pas été concluants. En effet, la température du substrat pendant le dépôt ($700^\circ C$) nécessaire à la cristallisation de la couche active de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, est trop élevée pour ce type de substrat. Dans les deux cas la couche métallique ne résiste pas à l'élévation de température : pour le Mo (non montré ici) on constate l'apparition de multiples craquelures qui en plus d'endommager la couche ne permettent plus la conduction électrique. En ce qui concerne le Pt comme on peut le voir figure III.17, la température trop élevée amène la formation de cloques au niveau de l'électrode ce qui détruit la couche de matériau actif. De plus, l'utilisation du Pt et du Mo n'est pas nécessairement optimale pour le dépôt de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, ces deux matériaux n'étant pas inertes vis-à-vis de l'oxygène. La température élevée de $700^\circ C$ du substrat pendant le dépôt peut provoquer la diffusion de l'oxygène provenant du matériau actif au niveau de l'interface avec l'électrode. Cela induit dans le meilleur des cas une non stœchiométrie en oxygène dans la couche (rendant soit la couche métallique, soit pouvant amener à des mécanismes mémoires de type OxRAM non désirés dans notre cas. Dans le pire des cas, par exemple avec le Mo, la réaction peut amener à la formation d'une couche isolante d'oxyde de Mo à l'interface qui empêche la conduction du dispositif MIM.

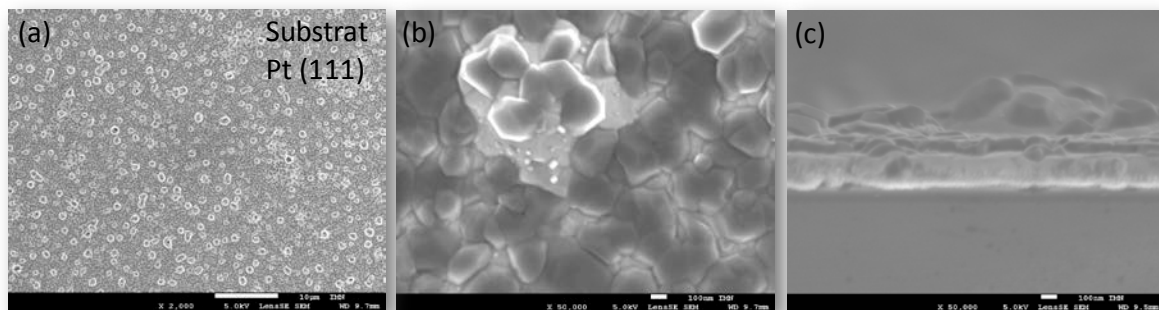


figure III.17 Dépôt de couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par ablation laser pulsé à $700^\circ C$ (4Hz, 20 min) sur un substrat de Pt orienté (111). On voit en vue du dessus ou en coupe l'apparition de cloques partout à la surface de l'échantillon qui détruisent la couche de matériau actif.

Le choix du TiN/Si est quant à lui d'autant plus pertinent qu'il est relativement inerte vis-à-vis de l'oxygène (lorsqu'il est bien stœchiométrique en azote, ce qui est le cas ici) et qu'il résiste bien à des températures élevées comme c'est le cas pour la synthèse de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. La cristallisation de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par PLD à $700^\circ C$ est possible comme sur SiO_2/Si (figure III.18). Du fait de la présence du TiN cristallisé d'une épaisseur de 400nm juste sous la couche de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de seulement 90nm, il est assez compliqué de bien observer les pics de diffraction même pour un temps d'acquisition long. On peut tout de même distinguer

certains pics de diffraction correspondant à la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Il semble que la couche de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ soit moins texturée que sur SiO_2 : en effet, le pic de diffraction correspondant à la réflexion (006) très intense sur SiO_2 n'est quasiment pas visible sur TiN.

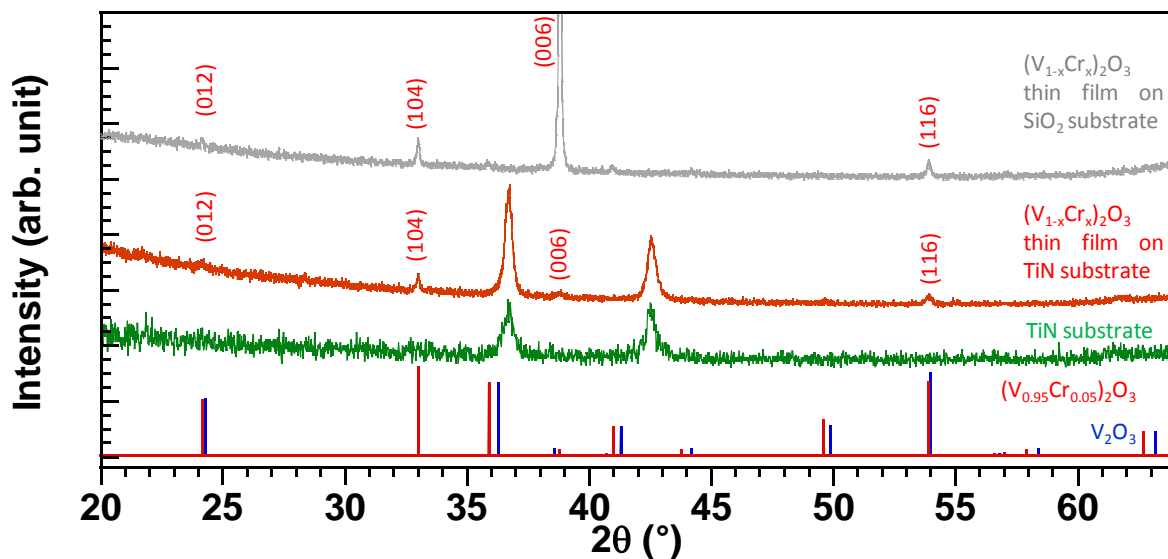


figure III.18 Comparaison de diagrammes de diffraction X de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par ablation laser après dépôt de 20 min à 4Hz et 700°C sur substrat de SiO_2 (gris) et sur substrat de TiN/Si (rouge), en référence sont indiqués les pics théoriques correspondant aux deux phases V_2O_3 (traits bleus) et $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ (traits rouges) et le diagramme de diffraction X du substrat de TiN nu (vert).

En ce qui concerne la morphologie des couches (figure III.19), l'évolution en fonction des différents paramètres est sensiblement la même que pour les dépôts sur SiO_2/Si . Pour un temps de dépôt de 40 minutes/2Hz, cela donne une couche relativement dense avec des grains de petite taille. Cependant les grains de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ déposés sur TiN ont une forme un plus allongée que sur SiO_2/Si . Ceci est probablement lié au substrat et au mode de croissance de la couche. En effet, on constate en vue de coupe (figure III.19 (c)) que la couche de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ est en reprise de croissance de la couche de TiN, la croissance des grains semble suivre celle des colonnes formant la couche de TiN.

Pour ce qui est de l'effet de la fréquence d'impulsion laser (figure III.20) on constate là encore pour les dépôts sur TiN les mêmes effets que les dépôts sur SiO_2/Si , à savoir une augmentation de la taille des grains (voir partie III.1.3.3), mais aussi l'apparition d'espaces inter-grains importants.

En ce qui concerne les mesures électriques sur ce type de couches, il n'est pas possible ici de réaliser des mesures 4 points car le substrat est conducteur (électrode de TiN). Nous avons donc réalisé des mesures en 2 points à travers l'épaisseur de la couche. Cependant la plupart du temps, la couche étant poreuse la laque passe au travers provoquant un court-circuit qui empêche la mesure. Lorsque la mesure a été possible, le résultat n'a pas été très concluant et on n'observe plus la transition PI-AFI.

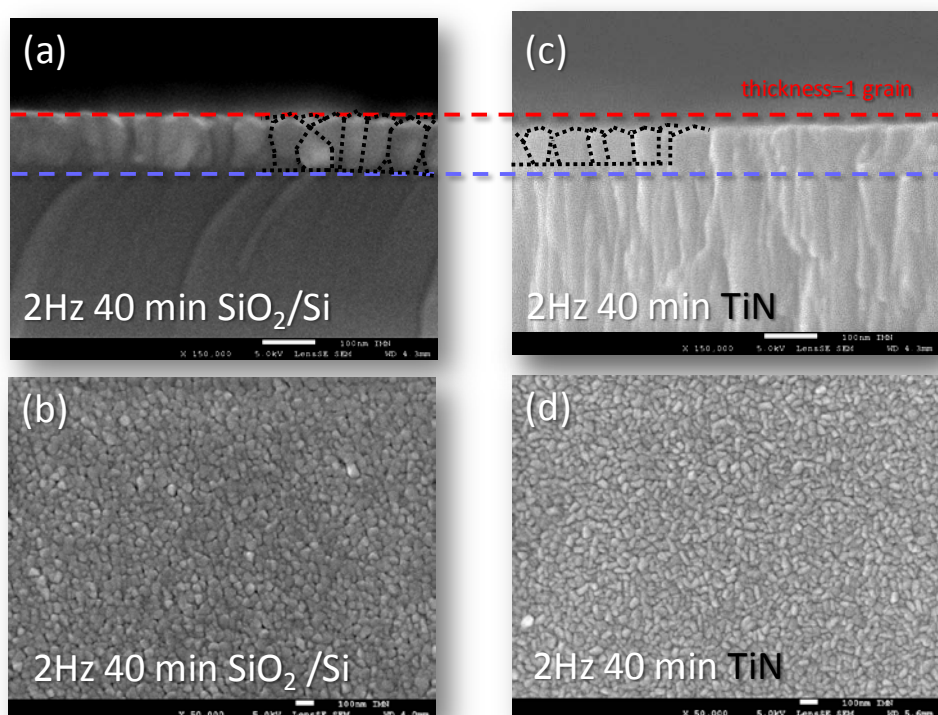


figure III.19 Comparaison de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par PLD après un dépôt à 2Hz de 40min, en fonction du type de substrat (a) et (b) avec un dépôt sur SiO_2/Si et (c) et (d) un dépôt sur TiN.

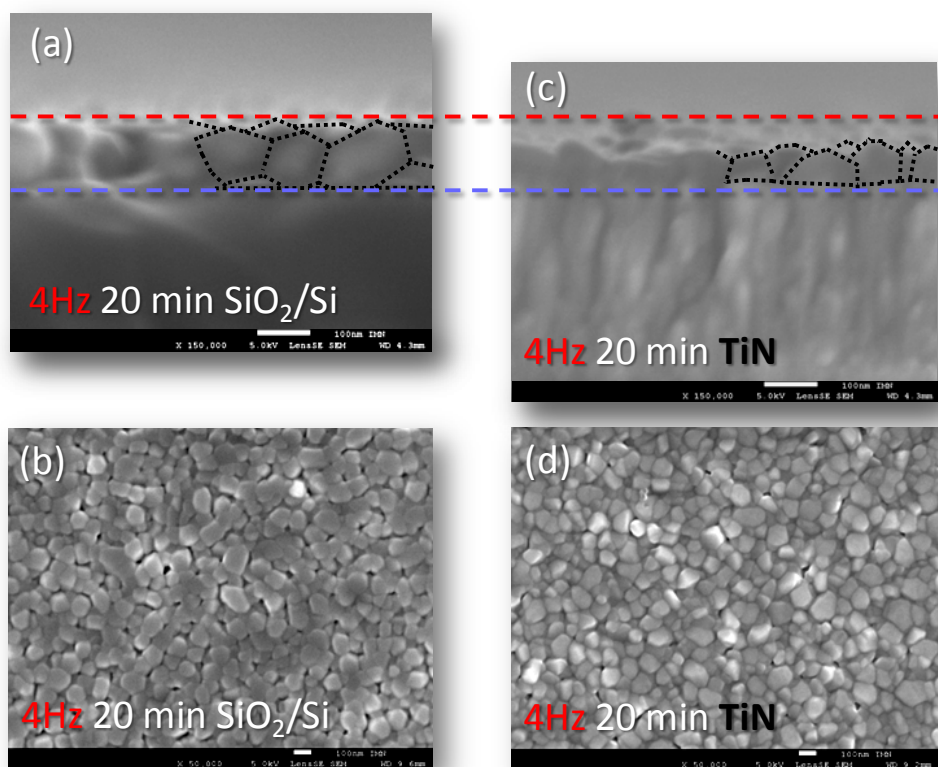


figure III.20 Comparaison de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par PLD après un dépôt à 4Hz de 20min, en fonction du type de substrat (a) et (b) avec un dépôt sur SiO_2/Si et (c) et (d) un dépôt sur TiN.

III.1.3.6 Dépôt *in situ* de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ à l'aide de deux cibles composites V_2O_5/Cr_2O_3

Afin de pallier les nombreux problèmes de court-circuit que nous avons rencontrés jusqu'ici du fait de couches poreuses, nous avons élaboré une nouvelle stratégie qui consiste à réaliser dans la même séquence de dépôt, deux dépôts successifs avec deux cibles de composition identique, tout en laissant l'enceinte sous vide et le substrat à 700°C. Nous avons donc synthétisé deux nouvelles cibles composites V_2O_5/Cr_2O_3 (procédé décrit en Annexe A.2.2.), avec toujours le même rapport molaire $[V : Cr] = [95 : 5]$ et surtout à partir de la même préparation afin de ne pas avoir de différence de composition entre les deux cibles, ce qui se retrouverait inévitablement ensuite dans la couche.

Les dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment avec une fréquence de 4Hz et deux dépôts successifs de 20 minutes. Ces conditions sont celles qui nous ont précédemment donné les meilleures propriétés électriques pour les monocouches de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec la transition PI-AFI la plus marquée. On peut voir figure III.21 que la morphologie de surface est identique après deux dépôts successifs à celle obtenue avec un seul dépôt. Par contre l'épaisseur de couche, de 180nm, est plus importante qu'après un unique dépôt.

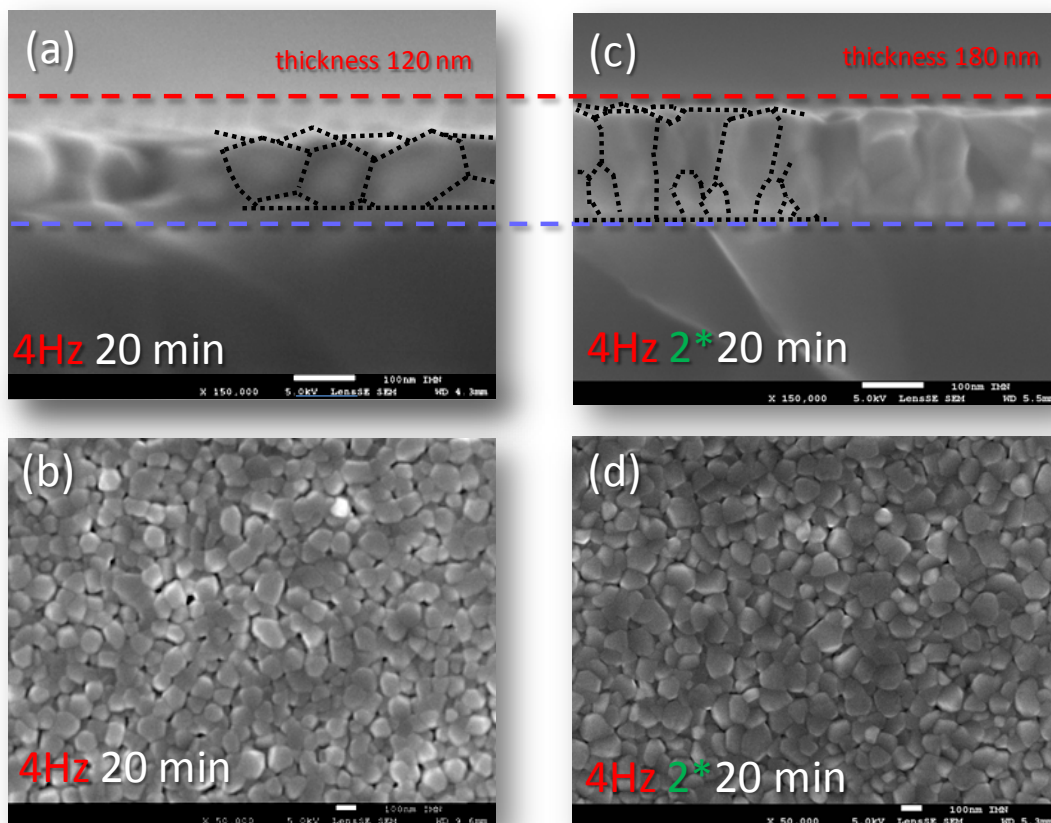


figure III.21 Comparaison de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par PLD après : (a), (b) un unique dépôt à 4Hz de 20min et (c),(d) deux dépôts successifs à 4Hz de 20min avec deux cibles composites V_2O_5/Cr_2O_3 .

Concernant la cristallisation de la couche, comme on peut le voir figure III.22, on retrouve bien la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pure. La couche est texturée selon la même orientation préférentielle que pour les monocouches avec des pics de diffraction $(00l)$ très intenses.

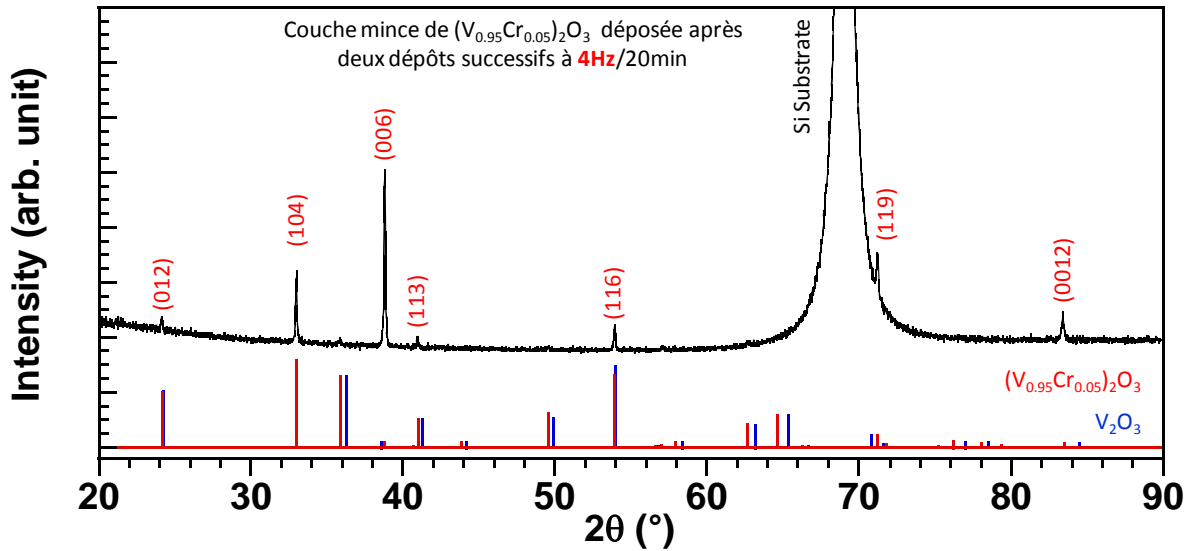


figure III.22 Diagramme de diffraction X d'une couche mince obtenue après deux dépôts successifs à l'aide de deux cibles composites V_2O_5/Cr_2O_3 à 4Hz/20 minutes à 700°C.

En ce qui concerne les propriétés électriques, la couche a toujours un comportement isolant sur l'ensemble de la gamme de température, mais la transition PI-AFI n'est plus visible.

III.1.3.7 Couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues après recuit *ex situ*

Une des problématiques cruciales que nous avons abordée dans le chapitre 2 concerne la stoechiométrie en oxygène. Nous avons vu qu'il s'agit d'un paramètre majeur, qui affecte fortement les propriétés électriques de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et qui peut facilement être induit lors de la synthèse de couches minces. De plus, afin de mettre en évidence le mécanisme d'avalanche électronique au sein de notre oxyde isolant de Mott, nous devons absolument éviter une non-stoechiométrie en oxygène, susceptible de générer en parallèle des mécanismes de type OxRAM (voir chapitre 1). Il est donc nécessaire d'avoir les couches de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ les plus stoechiométriques possibles en oxygène. Le vide secondaire de l'enceinte de dépôt d'ablation laser ne nous permet pas d'obtenir une couche quasi-stoechiométrique (voir partie III.2.3.2). Pour cela, nous avons mis en œuvre la même technique de recuit *ex situ* développée pour les dépôts par pulvérisation cathodique magnétron (partie III.2.3.2), assurant à la fois une bonne stoechiométrie pour nos couches, mais aussi une stoechiométrie identique entre chaque échantillon, ce qui est quasiment impossible à maîtriser pour les dépôts *in situ*. Il est important de noter que ce problème n'est que très rarement évoqué dans la littérature en ce qui concerne la synthèse de couches minces de V_2O_3 par ablation laser ; or il explique probablement beaucoup de comportements étranges observés sur des couches de ce matériau.

Finalement la nouvelle stratégie mise en place avec l'utilisation de deux cibles composites V_2O_5/Cr_2O_3 étant plutôt concluante, nous avons décidé de réutiliser cette technique mais cette fois en réalisant le dépôt à température ambiante suivi d'un recuit *ex situ* à $500^\circ\text{C}/10\text{h}$ sous $p(\text{O}_2)$ contrôlée, visant à obtenir une couche de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ à la fois cristallisée et stoechiométrique. On peut voir figure III.23 (a), (b) et (c) la couche amorphe obtenue juste après les deux dépôts successifs à $4\text{Hz}/20\text{min}$ à température ambiante. La couche est parfaitement lisse et on ne distingue par réellement de grain, cependant on peut noter une sorte de ligne de démarcation correspondant aux deux couches déposées successivement (figure III.23 (a)). Après recuit on constate sur la vue en coupe (figure III.23 (d)) la formation de grains plutôt petits allongés et relativement désordonnés, la couche est dense mais ne ressemble pas à ce que l'on obtenait pour les dépôts avec cristallisation *in situ*. La formation à la surface de la couche de sortes d'aiguilles allongées sur le substrat et formant une structure en étoiles figure III.23 (f) est assez inattendu. A ce stade, nous n'avons aucune explication de ce phénomène qui mériterait une étude plus approfondie. Une des explications possibles est la formation sur la surface de cristaux de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en forme d'aiguilles. En effet lors de synthèses de monocristaux de V_2O_3 ou de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ que nous avons menées au laboratoire nous avons trouvé des monocristaux sous formes de plaquettes mais aussi souvent sous forme d'aiguilles (insert figure III.23 (f)). Cette hypothèse est d'autant plus plausible que sur les vues de $\frac{3}{4}$ et en coupe figure III.23 (d) et (e) on ne distingue aucune démarcation à la surface ni la présence d'une autre couche.

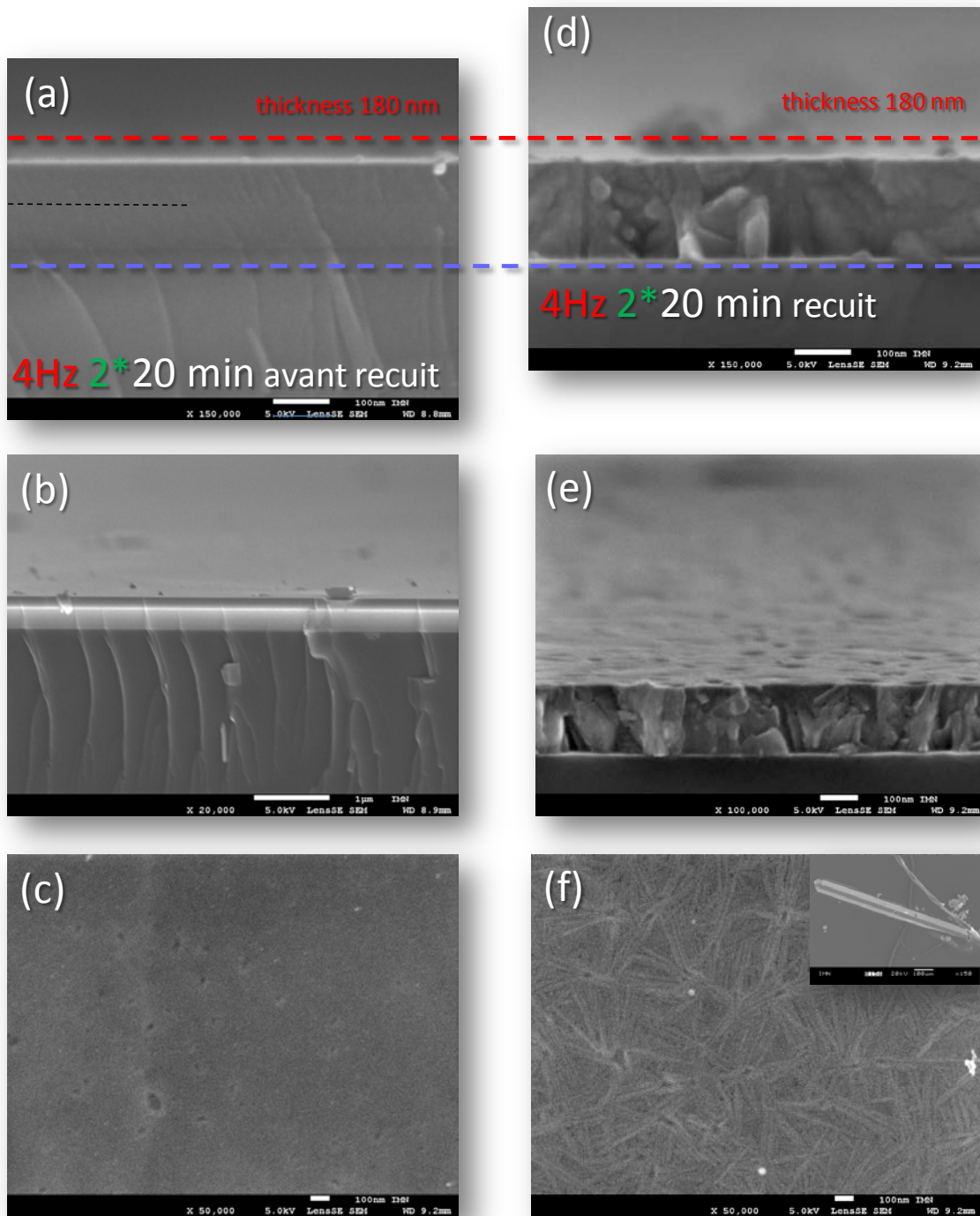


figure III.23 (a) Vue en coupe, (b) Vue de $\frac{3}{4}$ et (c) vue du dessus de la couche amorphe obtenue après 2 dépôts successifs à température ambiante à 4Hz/20min à partir de deux cibles composites de V_2O_5/Cr_2O_3 ; (d) Vue en coupe, (e) vue de $\frac{3}{4}$ et vue du dessus de la couche cristallisée de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ après recuit ex situ à $500^\circ C/10h$. L'insert en (f) correspond à un monocristal de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ synthétisé au laboratoire présentant la même forme en aiguille que celle visible sur les couches minces.

Les diagrammes de diffraction des rayons X après recuit indiquent la formation de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ sans la présence d'aucune autre phase d'impureté. On peut noter que la couche est encore une fois texturée, mais son orientation préférentielle (110) et (300), différente de celle que l'on obtient pour les couches précédemment obtenues cristallisées *in situ*, est imposée par les conditions de recuit.

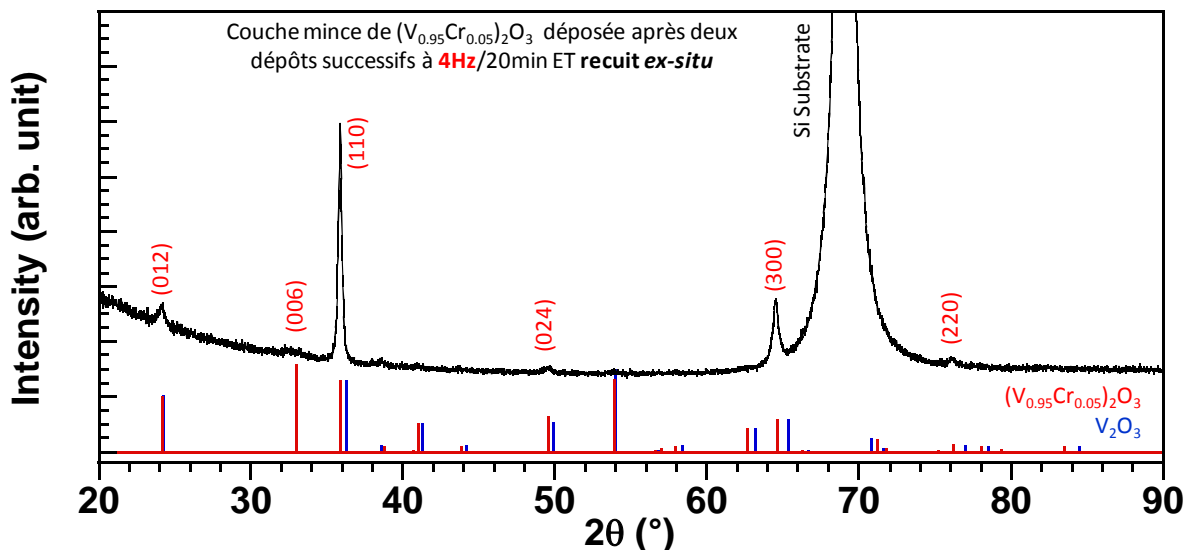


figure III.24 Diagramme de diffraction X d'une couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenue après deux dépôts successifs à l'aide de deux cibles composites V_2O_5/Cr_2O_3 à 4Hz/20 minutes suivi d'un recuit *ex situ* à 500°C/10h.

Nous avons ensuite mesuré les propriétés électriques de cette couche. On peut voir figure III.25 la mesure 4 points $\rho=f(T)$ de ce nouvel échantillon correspondant aux points verts, comparée à la mesure d'une monocouche obtenue à 4Hz/20min, mais obtenue par recuit *in situ*, et d'un monocristal de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de composition $x=0.05$. Malheureusement, on n'observe à nouveau plus ici de transition PI-AFI franche. Il y a bien un changement de régime de PI vers la zone AFI, comme on peut le voir en insert de la figure III.25 (b) où l'on a représenté l'énergie d'activation effective E_A , obtenue par calcul de $d \ln \rho / d(1/T)$ de notre couche mince. Celle-ci présente bien un comportement semi-conducteur à haute température ($d\rho/dT < 0$) et un maximum de E_A autour de 175K ce qui correspond bien à la température de transition PI-AFI de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec une composition $x=0.05$. Finalement, on constate que la transition PI-AFI est très sensible aux différents paramètres de dépôt et la diminution de son amplitude semble fortement liée aux effets de densification de la couche (comme on a pu le voir précédemment pour la couche de 40min/2Hz).

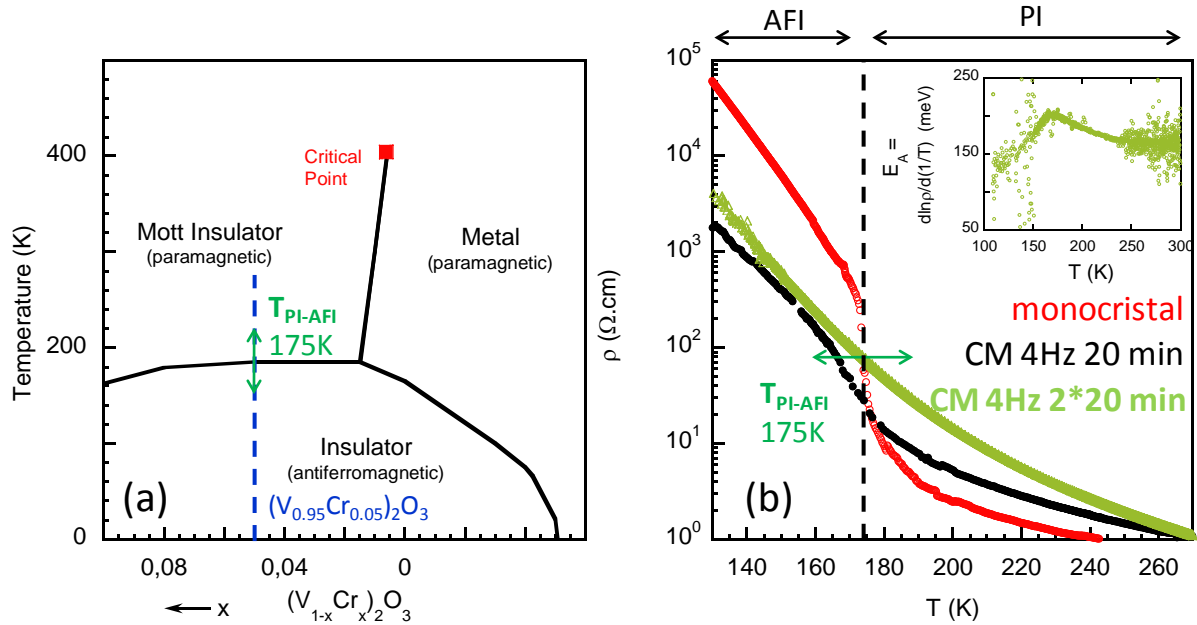


figure III.25 (a) Diagramme de phase de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec en bleu la zone correspondant à une substitution de $x=0.05$ en chrome. La flèche verte représente la transition PI-AFI autour de 175K. (b) Mesure de résistivité en température $\rho=f(T)$ pour la couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenue après un dépôt PLD de $2*20$ minutes à 4Hz (points verts), en comparaison avec la couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ épaisse de 20 min/4Hz (points noirs) et un monocristal de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de composition $x=0.05$ (points rouges) où l'on voit la transition PI-AFI autour de 175K. En insert est représenté l'énergie d'activation effective E_A , obtenue par calcul de $d \ln \rho / d(1/T)$ de notre couche mince.

III.1.4 Conclusion sur les dépôts de couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par ablation laser pulsé

Dans cette partie consacrée au dépôt de couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par PLD, nous avons adaptée une stratégie précédemment utilisée pour la synthèse de couches minces de V_2O_3 pur [1,2], à l'obtention de couches minces d'isolants de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Dans un premier temps des cibles composites V_2O_5/Cr_2O_3 ont été réalisées avec une composition choisie pour l'obtention de couches minces de V_2O_3 substituées à 5% en chrome (Annexe A.2.2.). Cette stratégie nous a permis d'obtenir *in situ* à 700°C des couches minces de $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ pur cristallisé. Ensuite, nous avons rationalisé les effets des différents paramètres de dépôt sur les propriétés des couches minces. En particulier, les propriétés électriques ont été évaluées, dans l'objectif de réaliser des micro-dispositifs mémoires en structure MIM. Finalement nous avons trouvé une voie nous permettant de réaliser ces structures MIM à base d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en réalisant deux dépôts successifs ($2*4Hz/20$ minutes) à l'aide de deux cibles composites de V_2O_5/Cr_2O_3 à température ambiante, suivi d'un recuit *ex situ* à 500°C/10h permettant de cristalliser $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Toutes ces étapes nous permettent à la fois d'avoir une couche dense et suffisamment épaisse pour

éviter les court-circuits après dépôt de l'électrode supérieure de la structure MIM, mais aussi comme nous l'avons évoqué brièvement à la fin, de garantir une bonne stœchiométrie en oxygène et ce de manière bien contrôlée et reproductible. L'ensemble de ces critères réunis nous a donc permis ensuite la réalisation de dispositifs mémoires à base d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. L'étude des propriétés de mémoires ReRAM de ces dispositifs à base de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ déposées par ablation laser pulsé sont présentés dans le chapitre 4.

III.2 Synthèse et caractérisations de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par pulvérisation cathodique magnétron

Comme abordé en préambule de ce chapitre, la pulvérisation cathodique est une technique de choix dans le domaine de la recherche et du développement menés sur des équipements industriels et notamment dans le domaine de la microélectronique. La pulvérisation cathodique est en effet actuellement utilisée pour la réalisation de nombreuses étapes en technologie CMOS. Dans le cadre de cette thèse, nous avons ainsi étudié le dépôt de couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par pulvérisation magnétron. En outre, cette méthode est bien maîtrisée à l'IMN pour différents matériaux, dont l'isolant de Mott chalcogénure GaV_4S_8 . [6–9]

Les couches minces obtenues par pulvérisation magnétron ont été réalisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), à Nantes, au sein de l'équipe PCM (Plasma et Couches Minces). La description de la technique de dépôt ainsi que celle du bâti de dépôt sont présentées en Annexe A.

III.2.1 Stratégie de synthèse

Afin de réaliser des couches minces cristallisées d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, nous avons développé un procédé de co-pulvérisation de deux cibles métalliques commerciales de vanadium et de chrome. Ainsi, contrairement au dépôt par ablation laser, la réalisation d'une cible composite n'a pas été nécessaire. Les deux cathodes peuvent être contrôlées de manière indépendante, donnant ainsi la possibilité de déposer des couches dans une large gamme de composition, avec une très grande flexibilité. Cette stratégie présente aussi l'avantage de pouvoir envisager assez simplement un transfert au niveau industriel.

Par ailleurs, le bâti de dépôt est équipé de plusieurs lignes de gaz dont une de dioxygène, qui nous permet de travailler en co-pulvérisation réactive afin de former une couche mince d'oxyde. Le porte échantillon étant chauffant jusqu'à 600°C nous pourrions donc envisager le dépôt *in situ* de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Cependant le matériel que nous avons à disposition, ainsi que les conditions de stabilité de la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ ne nous le permettent pas. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique consacré à V_2O_3 , le sesquioxyde de vanadium est un des oxydes de vanadium avec le degré d'oxydation le moins élevé. L'ajout d'oxygène dans notre enceinte est limité au minimum à 0.1% de la totalité du gaz en réglant le débitmètre massique à 0.1sccm (valeur min) pour l'oxygène et 99.99sccm pour l'Ar. Même avec une telle proportion d'oxygène, nous nous trouvons largement au dessus des pressions partielles en oxygène nécessaires pour cristalliser V_2O_3 (autour de 10^{-22} mbar à 600°C voir réf. [10]).

Une des solutions serait de réaliser les dépôts à 600°C sans ajout de gaz afin de cristalliser la bonne phase grâce uniquement à l'oxygène présent dans le gaz résiduel de l'enceinte qui est

a priori largement suffisant. Cependant cette méthode ne nous a pas paru adaptée car elle ne nous permet pas de contrôler la quantité d'oxygène présent dans le résiduel et donc les conditions dépôts seraient totalement aléatoires. Une autre possibilité serait d'utiliser à la place de la bouteille d' O_2 pur, une bouteille de gaz préalablement dilué avec de l'Ar permettant d'introduire des quantités d' O_2 réellement minimales et ce de manière contrôlée. Cette méthode est *a priori* réaliste, même si elle nécessite un très gros travail d'optimisation des conditions de dépôt afin d'obtenir *in situ* une couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ à la fois cristallisée et stœchiométrique. Nous verrons dans la section III.2.3.2 que le contrôle de la stœchiométrie lors de la phase de descente en température à la fin du dépôt est particulièrement délicat avec cette méthode.

Afin d'obtenir des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ cristallisées, nous avons donc opté pour une autre voie qui passe par le dépôt en co-pulvérisation à température ambiante d'une couche amorphe de V-Cr-O, suivi d'un recuit *ex situ* nous permettant de bien contrôler les conditions de cristallisation de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Le dépôt par co-pulvérisation est tout de même réalisé en conditions réactives avec ajout d' O_2 à hauteur de 1% (débits [Ar: O_2] = [99:1] sccm). Ceci nous permet d'avoir dans l'enceinte une quantité d'oxygène contrôlée (ce qui n'est pas le cas sans ajout d'oxygène), mais aussi de travailler dans des régimes de cibles réactifs très intéressants dans le cadre de notre étude, comme nous le verrons par la suite. Ce débit total de gaz étant élevé (100sccm), il ne nous est pas possible de réaliser des dépôts en dessous de $2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar qui correspond à une valeur haute de pression de travail pour le procédé magnétron. Les couches minces obtenues après dépôt sont amorphes et constituées de V et Cr et d'un excès d'oxygène. Ensuite l'idée est de réaliser un recuit *ex situ* dans des conditions réductrices nous permettant de cristalliser la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Remarque : lors de notre étude, nous avons testé une autre stratégie qui consiste à réaliser des couches purement métalliques de V-Cr en co-pulvérisation non réactive cette fois-ci et de les traiter ensuite lors du recuit *ex situ* de manière à obtenir des couches d'oxydes de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Cette technique n'est pas concluante car elle est beaucoup plus contraignante, les recuits *ex situ* étant beaucoup moins efficaces sur ce type de couche sans oxygène (température de recuit plus élevée, formation d'autres phases, problème d'homogénéité, etc...) que pour les couches contenant au préalable de l'oxygène.

tableau III.3 Tableau des conditions de dépôt « standard » par co-pulvérisation réactive sous Ar/ O_2

Cibles	Vanadium (V)	Chrome (Cr)
Puissance DC (Watt)	300	0 - 200
Débit d'argon (sccm)	99	
Débit d'oxygène (sccm)	1	
Pression de travail (mbar)	$2.5 \cdot 10^{-2}$	
Rotation porte substrat (rpm)	5	

III.2.2 Etude des conditions de dépôt

Afin de mettre en place le procédé de dépôt pour l'obtention de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en contrôlant le taux de chrome contenu dans les couches déposées, des études préliminaires ont été réalisées. Nous avons comparé les conditions de dépôts en pulvérisation mono-cible et en co-pulvérisation en mode non réactif et en mode réactif sous Ar/O_2 .

III.2.2.1 Etude des tensions de cible

Dans une première phase, nous avons considéré l'influence de la quantité de gaz réactif dans le mélange gazeux Ar/O_2 sur les valeurs de tensions de cibles en mode mono-cible. Les mesures de la tension d'auto-polarisation de la cible ont été réalisées à $2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar (pression de réalisation des dépôts des couches minces) pour une puissance appliquée à la cible variant entre 0 et 300W et une proportion d' O_2 dans le mélange gazeux entre 0 et 1% du mélange. Pour la cible de vanadium (figure III.26 (a)) la tension d'autopolarisation est peu influencée par la concentration en oxygène pour les fortes puissances (*i.e.* 300, 200 et 150W). Pour une faible puissance inférieure ou égale à 100W, on observe une diminution progressive de la tension d'auto-polarisation avec l'augmentation de la concentration en oxygène dans le mélange gazeux. Pour la cible de chrome (figure III.26 (b)), un comportement similaire est observé avec cependant une variation plus marquée que pour le vanadium. A forte puissance (200W), l'effet de la concentration en O_2 sur la tension d'auto-polarisation de la cible est faible. Pour une puissance de 100W, on constate une baisse progressive de la tension avec l'augmentation du pourcentage d' O_2 . Ensuite pour les faibles puissances (50W, 20W et 10W) on observe une chute brutale de la tension d'auto-polarisation dès l'introduction d' O_2 dans la décharge puis la tension atteint un palier pour 0.25 % et l'augmentation de la concentration d' O_2 a ensuite peu d'effet sur la tension d'auto-polarisation de la cible.

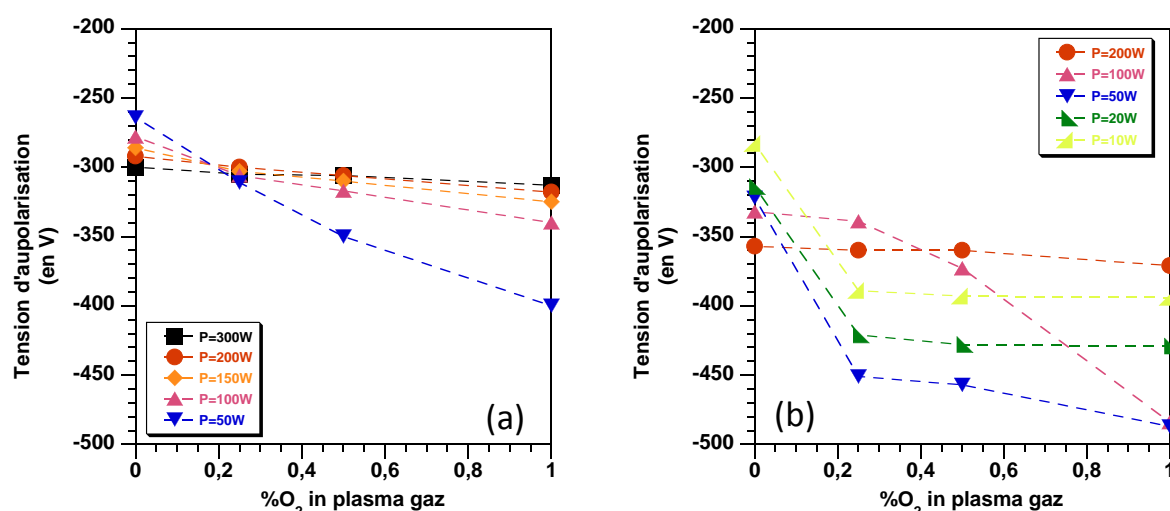


figure III.26 Etude de l'influence de la proportion de gaz réactif (O_2) dans le mélange gazeux Ar/O_2 sur la tension d'autopolarisation des cibles (a) de vanadium et (b) de chrome en mode mono-cible. Mesures réalisées à une pression de travail de $P_t=2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar en faisant varier la proportion d' O_2 à **puissance constante**.

La même étude a été réalisée en maintenant constante la proportion d' O_2 dans le mélange gazeux et en faisant varier la puissance de la cible de 0 à 300 W, toujours en pulvérisation mono-cible (figure III.27). Une tendance similaire est observée. Dans un premier temps, l'augmentation de la concentration en gaz réactif O_2 dans le plasma fait baisser la tension de cible à puissance constante pour les deux cibles, V ou Cr. Cette baisse de tension est très importante à faible puissance (50 W) puis diminue pour des puissances plus élevées jusqu'à disparaître à forte puissance (300 W). Dans le cas du chrome on observe un saut important de la tension de cible au dessus de 100 W pour un mélange à 1% (ce saut est décalé vers les faibles puissances lorsque la concentration en oxygène diminue).

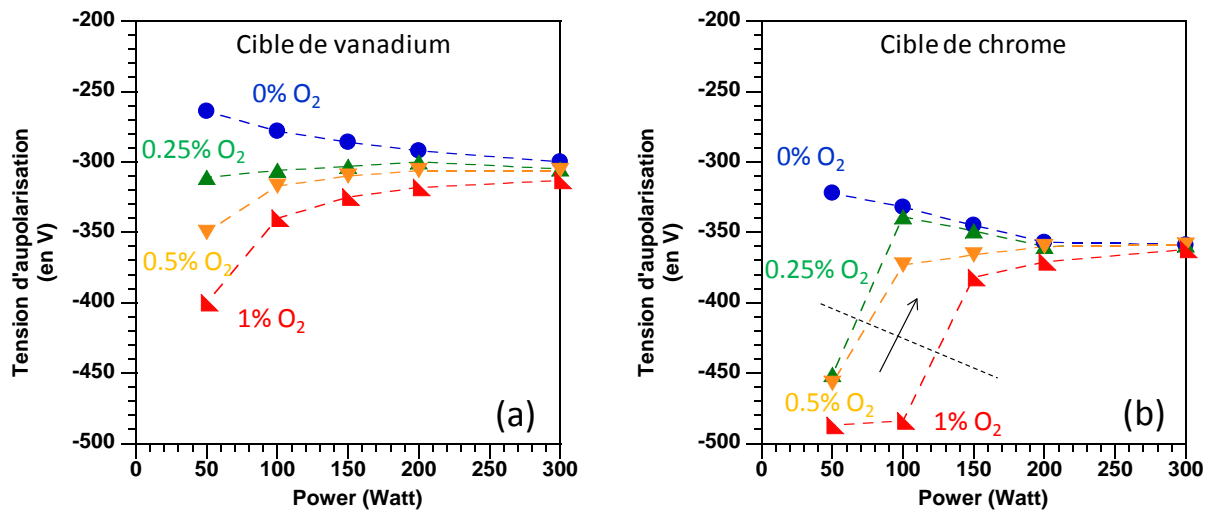


figure III.27 Etude de l'influence de la proportion de gaz réactif (O_2) dans le mélange gazeux Ar/ O_2 sur la tension d'autopolarisation des cibles (a) de vanadium et (b) de chrome en mode mono-cible. Mesures réalisées à une pression de travail de $P_t=2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar en faisant varier la puissance de la cible à **proportion constante d' O_2 dans le mélange réactif**.

Ces mesures illustrent l'influence du gaz réactif sur les conditions de dépôt. La valeur de la tension d'autopolarisation donne directement une indication de l'état de surface de la cible. A forte puissance, le mélange réactif influence peu la tension d'autopolarisation de la cible (quelle que soit la concentration en gaz réactif). Par contre, il a une réelle influence pour les faibles puissances de cible. On constate systématiquement une baisse de la tension d'autopolarisation liée à l'augmentation de la proportion de gaz réactif et cette baisse est d'autant plus marquée pour les faibles concentrations d' O_2 que la puissance de cible est faible. Ces variations sont liées à des phénomènes d'oxydation de la surface de la cible. En effet, à faible puissance en mode DC réactif, le rendement de pulvérisation des atomes de la cible entre en compétition avec le bombardement de la surface de la cible par les espèces réactives issues de l' O_2 qui forment une couche d'oxyde isolante à la surface de la cible. Nous observons une baisse de tension de la cible. A puissance équivalente, une tension plus forte que pour une cible métallique est donc nécessaire pour établir et maintenir une décharge stable.

III.2.2.2 Etude des vitesses de dépôt : pulvérisation non réactive/réactive

Les vitesses de dépôts ont été déterminées en mode mono-cible en pulvérisation non réactive (Ar 100sccm) et réactive (avec 1% O_2 soit un rapport $[Ar : O_2]=[99 : 1]$ sccm) à différentes puissances (de 0 à 300W) pour des couches d' $1\mu m$ d'épaisseur en moyenne, contrôlée par mesure de marches (profilomètre DEKTAK, précision d'environ 20 nm) en fonction du temps de dépôt.

Les variations de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance appliquée à la cible sont présentées en mode non-réactif Ar et en mode réactif Ar/ O_2 sur la figure III.28 pour la cible de Vanadium et la cible de chrome.

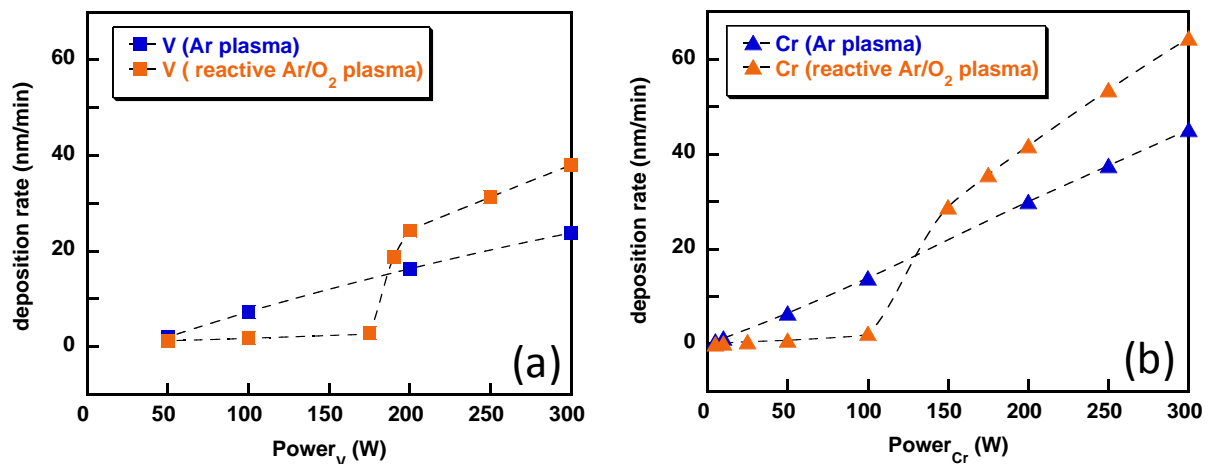


figure III.28 Variation des vitesses de dépôt en fonction de la puissance de cible en pulvérisation mono-cible (a) de vanadium et (b) de chrome. En mode non réactif (points bleus) et en pulvérisation réactive Ar/ O_2 (1% O_2) (points orange). Les dépôts sont tous réalisés à $P_t=2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar et avec un débit total de gaz de 100sccm.

Nous observons des tendances similaires pour la cible de V et celle de Cr. En pulvérisation non réactive, on constate une augmentation linéaire de la vitesse de dépôt en fonction de l'augmentation de la puissance appliquée à la cible. Pour une puissance de 300W, les vitesses de dépôt atteignent 24 et 45 nm/min avec les cibles de V et de Cr respectivement. Ce type d'évolution linéaire correspond à ce que l'on observe habituellement pour la pulvérisation magnétron DC en plasma d'Ar de cibles métalliques. Ce comportement contraste fortement avec celui observé en pulvérisation réactive sous Ar/ O_2 . Pour les deux cibles de V ou Cr, on observe deux régimes linéaires différents. A faible puissance, nous avons un premier régime linéaire avec des vitesses de dépôt extrêmement faibles de 3 nm/min à 175 W et 100 W pour les cibles de V et de Cr respectivement. Ces faibles valeurs sont en accord avec les faibles valeurs de tensions d'autopolarisation de cible observées figure III.27 . Pour les deux cibles, on observe ensuite une augmentation brutale de la vitesse de dépôt pour une puissance de 200W pour le V et 150W pour le Cr. Pour une forte puissance et jusqu'à 300 W, on observe un second régime linéaire et des vitesses de dépôt plus élevées atteignant 38 nm/min et 65 nm/min, respectivement pour les cibles de V et Cr.

L'existence de ces deux régimes en pulvérisation réactive est le résultat de la compétition entre l'oxydation de surface et la pulvérisation des cibles (Vanadium ou Chrome). A faible puissance, le processus d'oxydation est plus favorable, entraînant une forte chute de la vitesse de pulvérisation (et donc de la vitesse de dépôt) comparativement à celle obtenue en plasma non réactif. Dans le régime à forte puissance, les espèces contenues dans le plasma sont fortement accélérées et acquièrent suffisamment d'énergie cinétique pour pulvériser efficacement la surface de la cible et ainsi minimiser la formation d'une couche d'oxyde à la surface de la cible. Comme attendu, on observe, à haute puissance, une vitesse de dépôt en pulvérisation réactive supérieure à celle observée en pulvérisation non réactive sous Ar. Ce phénomène est la preuve de l'incorporation d'oxygène dans la couche.

III.2.2.3 Co-pulvérisation réactive avec cibles de vanadium et de chrome

Après avoir étudié les paramètres de dépôts en pulvérisation mono-cible non réactive et réactive, nous avons réalisés les premiers dépôts en co-pulvérisation réactive des cibles vanadium et chrome. Pour cette étude, nous avons fixé la puissance sur la cible de vanadium à 300W (puissance maximale), afin d'être en régime non oxydé à 1% d' O_2 . Nous avons alors fait varier la puissance de la cible de chrome entre 0 et 200 W. Les dépôts ont été réalisés pour une pression de $P_t=2.5 \cdot 10^{-2}$ mbar et un mélange gazeux [Ar : O_2] de [99 :1] sccm. La figure III.29 (a) montre l'évolution de la vitesse de dépôt des couches de V-Cr-O en fonction de la puissance appliquée à la cible de Cr, en pulvérisation réactive Ar/ O_2 . Contrairement aux observations en dépôt mono-cible et pulvérisation réactive de V ou Cr, on n'observe pas de régime basse puissance associé à une faible vitesse de dépôt et ce même pour de faibles puissances sur la cible de Cr. La vitesse de dépôt augmente de manière continue de 38 à 56 nm/min lorsque la puissance sur la cible de chrome passe de 0 à 200 W. Cette absence de régime d'oxydation de la cible de Cr peut être expliquée par le large recouvrement spatial entre les deux décharges plasmas générées par les cibles de V et Cr. En effet, lors de notre étude en co-pulvérisation, la puissance totale de la décharge plasma varie entre 300W et 500W, ce qui correspond à des conditions plasma très énergétiques. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des espèces dans le plasma est probablement suffisante pour initier un régime de pulvérisation de la cible de chrome, même pour de faibles valeurs de puissances DC appliquées à la cible de chrome.

La figure III.29 (b) montre l'évolution du taux de Cr pour des films $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Le taux de Cr (x) a été déterminé par EDXS sur les couches obtenues par co-pulvérisation réactive pour une puissance de 300 W sur la cible V en faisant varier la puissance de la cible de Cr de 0 à 200W. On observe clairement une évolution continue de la composition en chrome de $x=0$ à 0.6 lorsque la puissance augmente de 0 à 200W. La composition en chrome évolue de manière constante sans brusque variation, qui pourrait être le signe d'un régime de transition à puissance moyenne comme observé précédemment. Ce comportement corrobore l'absence de régime d'oxydation de la cible de Cr en co-pulvérisation réactive, et ce même pour des puissances faibles dans les conditions de l'étude.

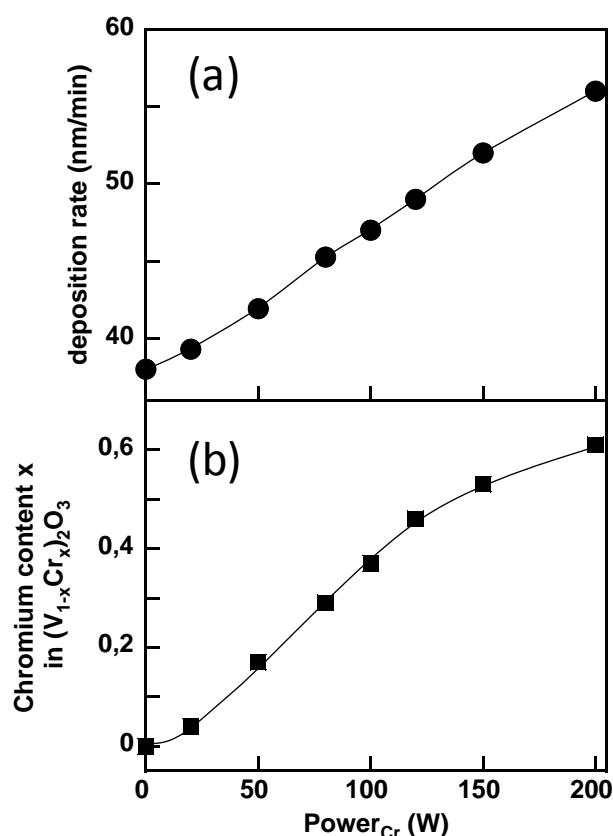


figure III.29 Evolution de la vitesse de dépôt de couches minces de V-Cr-O (a) et de la concentration en chrome x pour des couches de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ d'épaisseur $1\mu m$ (b) en fonction de la puissance DC appliquée à la cible de chrome en co-pulvérisation réactive avec la cible V (300 W) à $P_t=2.5 \cdot 10^{-2} mbar$ en plasma réactif à 1% O_2 .

Il est intéressant de noter qu'à puissance maximale de 500W (*i.e.* 300W pour V et 200W pour Cr) la vitesse de dépôt n'atteint que 56 nm/min. Cette valeur est bien inférieure à la valeur de 80 nm/min résultant de la somme des vitesses de dépôt en pulvérisation mono-cible pour chacune des cibles V et Cr, *i.e.* 38 nm/min et 42 nm/min respectivement (figure III.28). Ce comportement est probablement lié à la valeur élevée de la puissance totale pendant le dépôt (500W) qui, répartie au sein de la décharge plasma, peut favoriser les phénomènes de re-pulvérisation en surface de la couche de V-Cr-O pendant le dépôt.

L'influence de l'énergie des espèces (E^*) sur le mode de croissance des couches minces a été notamment décrit par Anders [11] et résumé dans un diagramme (figure III.30) dans le cas de dépôts énergétiques. On constate qu'à faible température (T^*), ce qui est le cas dans cette étude où les dépôts sont réalisés sans chauffage de l'échantillon, la structure attendue est une morphologie en colonnes peu larges. Lorsque l'énergie des espèces augmente, une diminution de l'épaisseur de la couche est attendue en raison du phénomène de rétro-pulvérisation, ce qui est en accord avec les vitesses de dépôt observées.

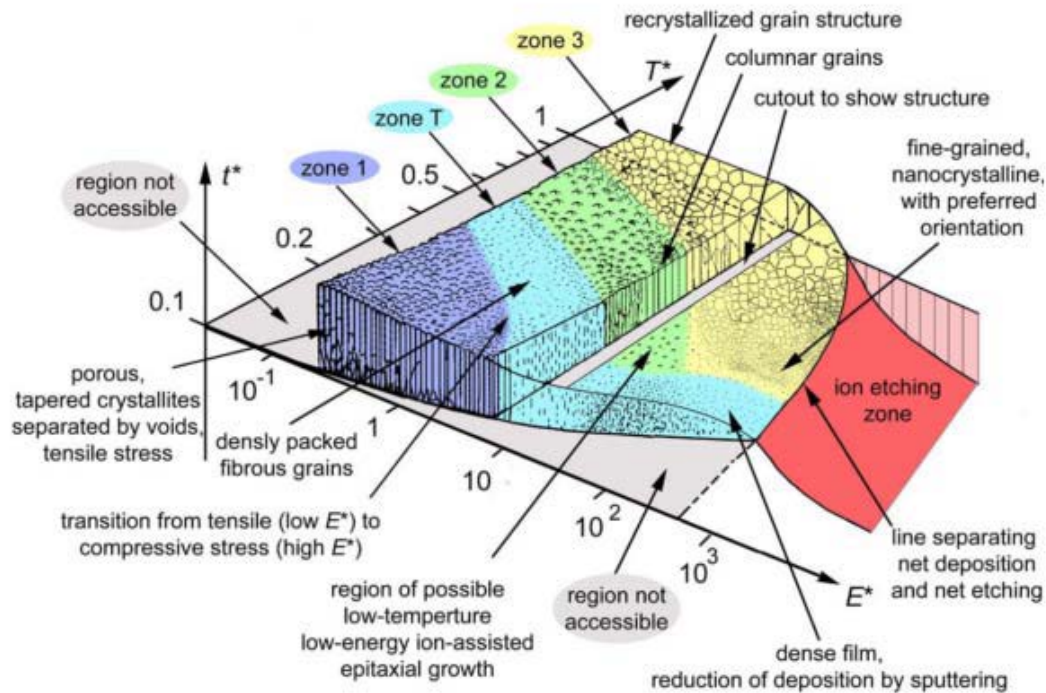


figure III.30 Diagramme de Anders [11] décrivant la morphologie des couches minces et obtenues par pulvérisation cathodique dans le cas de dépôt à forte énergie. Ce diagramme décrit l'aspect des couches minces, leur épaisseur (t^*) en fonction de la température (T^*), mais surtout de l'énergie des espèces (E^*).

Cette interprétation de phénomènes fortement énergétiques est également en accord avec les observations de la morphologie des couches minces en fonction de la puissance totale. Ces images MEB (figure III.31) montrent l'évolution de la morphologie de couches de V-Cr-O amorphes obtenues par co-pulvérisation (en vue de dessus et en coupe), pour trois valeurs croissantes de puissance sur la cible de Cr : 35, 150 et 200W. L'ensemble des couches présentent une structure colonnaire typique de couches minces obtenues par pulvérisation cathodique magnétron. La morphologie de surface ainsi que la structure colonnaire des couches est clairement modifiée lorsque l'on augmente la puissance totale de 300 à 500 W. A faible puissance sur la cible de Cr (35 W), la surface des couches minces présente une morphologie granulaire avec un aspect de type « chou-fleur ». A puissance plus élevée (150 W) sur la cible de Cr, la forme des grains devient plus lisse. Pour la puissance maximale de 200 W, nous obtenons finalement une structure pyramidale avec des grains très facettés. En section transverse, à faible puissance (35 W) les colonnes sont constituées de petits grains avec des espaces inter-colonnaires importants. Par la suite, avec l'augmentation de puissance, la structure colonnaire devient plus homogène et on constate une diminution des espaces inter-colonnaires. Finalement, à puissance maximale, les colonnes semblent constituées d'un nombre moins important de grains et les colonnes sont très compactes avec peu d'espaces inter-colonnes. Ces observations sont à nouveau tout à fait en accord avec la littérature et notamment le diagramme de Anders (figure III.30).

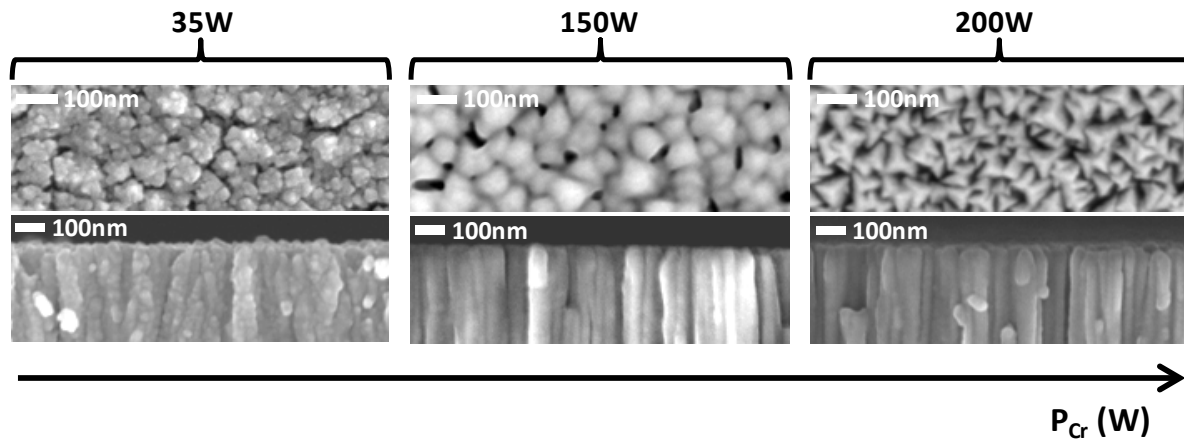


figure III.31 Evolution de la morphologie de couches minces de V-Cr-O obtenues par co-pulvérisation réactive Ar/O₂ (1%) de V et Cr pour trois valeurs croissantes de puissance de la cible de Cr : 35, 150 et 200 (la puissance de la cible de V est fixée à 300W). Les clichés ont été obtenues par MEB et représentent en haut la surface des couches minces et en bas une vue en coupe.

III.2.3 Dépôt et caractérisation de couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Après avoir caractérisé les conditions de dépôt, nous avons réalisé de manière contrôlée le dépôt de couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Comme décrit précédemment, notre stratégie de synthèse consiste à réaliser des dépôts de couches V-Cr-O amorphes par co-pulvérisation cathodique magnétron réactive de cibles de V et de Cr sous Ar/O₂ à température ambiante puis de réaliser un recuit *ex situ* afin de cristalliser la phase désirée de manière contrôlée. Plusieurs techniques de recuit ont été mises en œuvre pour obtenir des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pures, i.e. sans phases secondaires.

III.2.3.1 Recuit en four sous flux réducteur d'Ar/H₂(5%)

En raison des conditions de dépôt en mélange Ar/O₂ à hauteur de 1% d'O₂, les couches obtenues sont beaucoup trop riches en oxygène pour pouvoir cristalliser directement la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Une étape de cristallisation en atmosphère réductrice est donc nécessaire pour former la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. La première stratégie mise en place a été de réaliser des recuits en four sous flux réducteur d'Ar/H₂ (à 5% de H₂).

Dans un 1^{er} temps, nous avons testé la méthode pour des couches minces de V_2O_3 . En effet, comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, V_2O_3 présente une transition isolant-métal vers 165K avec à la fois une très grande variation de résistivité et une forte hystérèse. Nous avons vu dans le chapitre II que les trois caractéristiques (1) température de transition, (2) variation de la résistivité à la transition et (3) largeur de l'hystérèse constituent des sondes particulièrement précises de la non-stœchiométrie. Cette approche n'est pas possible avec le composé au chrome qui a été beaucoup moins étudié dans la littérature. Nous avons donc

déposé par pulvérisation cathodique magnétron réactive dans les conditions décrites précédemment sous Ar/O_2 (1%), des couches amorphes de V-O d'épaisseur 1 μ m.

Les recuits ont été réalisés dans un four tubulaire en inox relié à une ligne de gaz Ar/H_2 (5%), régulée par un débitmètre massique électronique à un débit de 50 sccm. Une pompe primaire permet de faire un vide d'environ 10^{-3} mbar avant l'introduction des gaz et le recuit. Le vide primaire permet d'éviter i) d'être dans des conditions explosives en présence de H_2 et d'éventuel O_2 résiduel dans le tube et ii) la formation d'autres phases d'oxydes de vanadium plus oxydées que V_2O_3 . Nous n'avons pas optimisé les conditions de recuit : une montée/descente en température à $100^\circ C/h$ et un palier de 10h ont été fixés. Le palier de 10h permet de cristalliser les couches minces. Les phases lentes de montées/descentes permettent d'éviter au maximum la génération de contraintes et/ou craquelures au sein des couches minces, du fait des différences de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et la couche du matériau actif.

Les recuits *ex situ* en four sous flux réducteur d' Ar/H_2 ont été réalisés à des températures allant de $300^\circ C$ à $600^\circ C$. Les diagrammes DRX associés sont rassemblés sur la figure III.32. Après un recuit à $300^\circ C$ la couche est toujours amorphe. A partir de $350^\circ C$, on observe un début de cristallisation de la phase V_2O_3 pure et qui ensuite évolue peu jusque $600^\circ C$. Les couches minces obtenues sont très peu texturées. Il est donc possible par cette méthode de synthétiser des couches minces de V_2O_3 pur et ce dès $350^\circ C$, ce qui est une température extrêmement basse comparativement aux résultats de la littérature qui énonce généralement une cristallisation de V_2O_3 plutôt autour de $600-650^\circ C$, comme nous l'avons d'ailleurs observé par PLD.

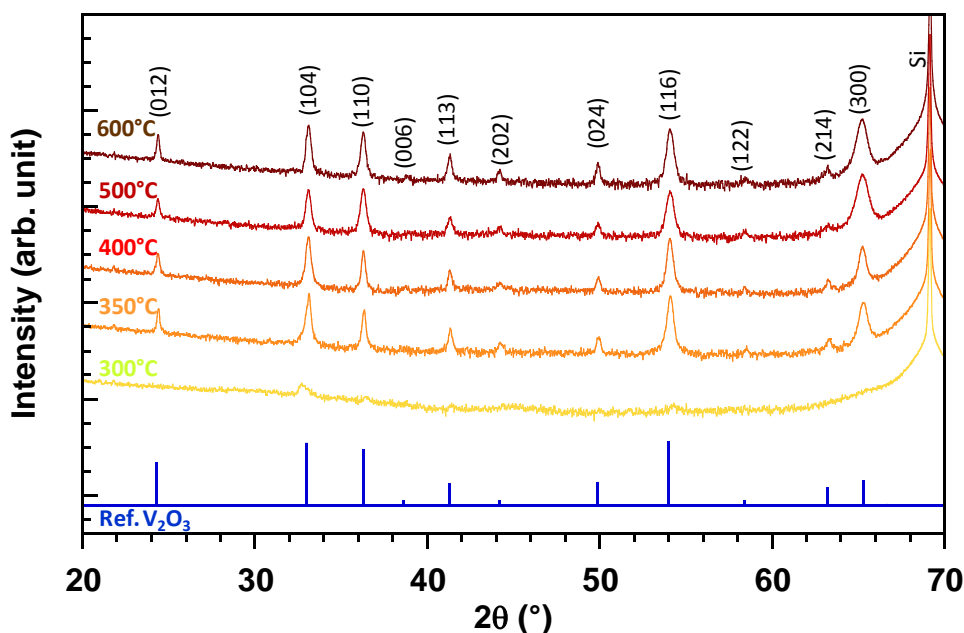


figure III.32 Diagramme de diffraction X obtenus pour des couches minces de V-O amorphes après recuit *ex situ* de 10h en four sous flux réducteur d' Ar/H_2 réalisés pour des températures, entre $300^\circ C$ et $600^\circ C$. En bleu se trouve la référence de V_2O_3 correspondant au diagramme de poudre de référence de V_2O_3 pur (fiche JCPDS # 00-034-0187).

Les images MEB (figure III.33) de la surface des couches minces obtenues présentent une morphologie granulaire. Avec l'augmentation de la température de recuit, on note une légère augmentation de la taille de grains de 70 à 100 nm de diamètre pour une température de recuit croissante de 350 à 600°C, particulièrement visible à 600°C. En section transverse, toutes les couches possèdent après recuit une structure colonnaire, typique des dépôts par pulvérisation cathodique. On constate que la largeur des colonnes augmente également avec la température de recuit.

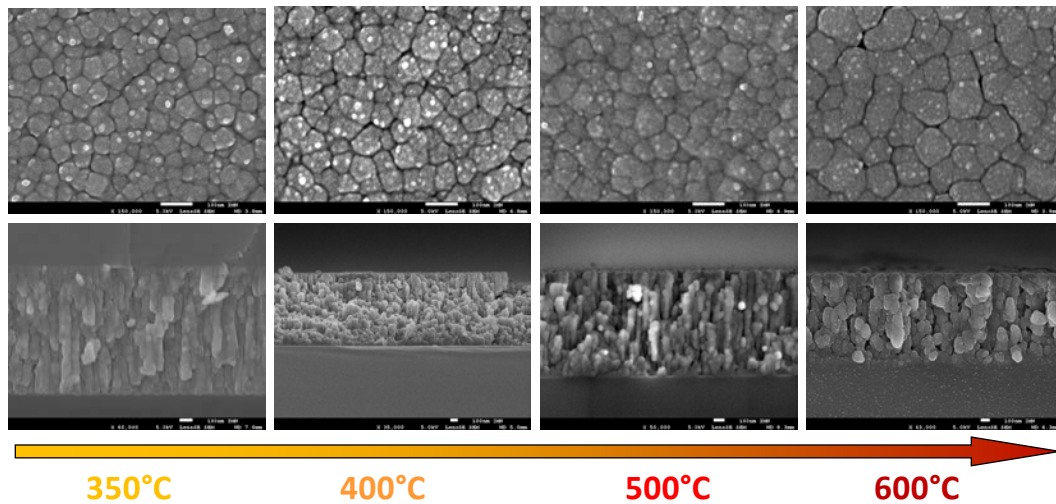


figure III.33 Evolution de la morphologie de couches minces de V_2O_3 obtenues par pulvérisation cathodique en fonction de la température du recuit ex situ de 10h réalisé sous flux réducteur d'Ar/ H_2 entre 350°C et 600°C.

Après les caractérisations structurales et morphologiques des couches, nous nous sommes intéressés aux propriétés électriques de nos couches de V_2O_3 . Nous avons réalisé pour l'ensemble des couches minces une mesure de résistivité en température $\rho=f(T)$ entre 0 et 300K. La mesure est réalisée en 4 points ce qui permet de s'affranchir des résistances de contact. Comme évoqué précédemment, l'idée est d'observer la transition résistive qui a lieu à 165K entre la phase V_2O_3 métallique à température ambiante et la phase isolante AFI basse température (diagramme de phase figure III.34 (a)). La figure III.34 (b) montre que l'ensemble des couches présentent bien une transition résistive de 2 à 4 ordres de grandeur. L'amplitude de cette transition est plutôt en accord avec la littérature concernant les couches minces de V_2O_3 . Pour l'ensemble des couches minces, on constate un décalage de cette transition de 50 K environ vers les basses températures. Par contre, il est impossible de tirer une tendance quelconque quant à l'évolution de la température de transition PM-AFI par rapport à la température de cristallisation de V_2O_3 . En effet, ces transitions ont lieu à 80 K, 120 K, 100 K et finalement 125 K pour les couches obtenues après recuit respectivement à 350, 400, 500 et 600°C.

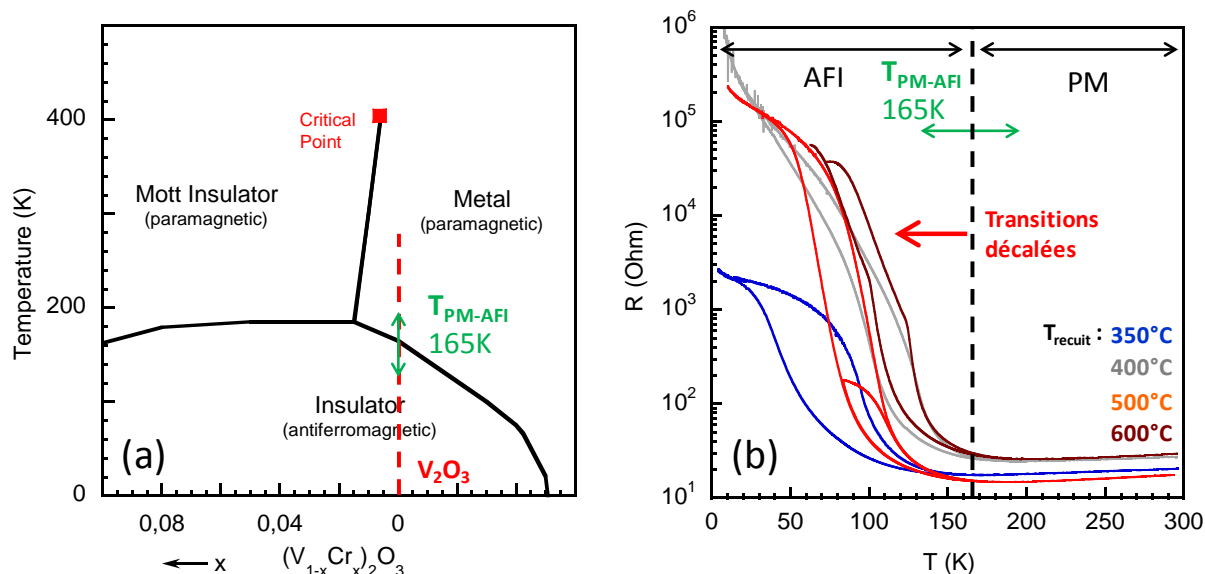


figure III.34 (a) Diagramme de phase de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec en rouge pointillé la phase V_2O_3 . (b) Mesure de résistivité en température $\rho=f(T)$ pour les différentes couches minces de V_2O_3 obtenues par pulvérisation cathodique suivi d'un recuit ex situ en four sous flux d'Ar/ H_2 à différentes températures : 350°C (bleu), 400°C (gris), 500°C (orange) et 600°C (bordeaux).

Deux raisons pourraient expliquer le décalage d'environ 50K vers les basses températures: la présence de contraintes dans les couches minces et/ou des effets de non stœchiométrie en oxygène. L'effet des contraintes dans les couches minces de V_2O_3 et notamment sur la transition PM-AFI a été largement discuté avec les études consacrées au dépôt de couches minces de V_2O_3 épitaxié sur saphir [2,4,12–14]. L'influence de la non stœchiométrie en oxygène sur les propriétés des couches minces de V_2O_3 et les transitions PM-AFI est quant à lui un sujet qui n'a jamais été réellement traité ni même évoqué dans les nombreux travaux de la littérature alors que cette problématique semble cruciale. Dans notre cas, nous penchons plutôt pour des effets de non stœchiométrie en oxygène. En effet, on observe globalement des hystérèses associées à la transition d'autant plus larges que la température de transition est faible. Cette caractéristique est parfaitement similaire à celle observée par Ueda *et al.* (voir réf. [15] et figure II-17) ; ceux-ci ont montré qu'une augmentation de la non-stœchiométrie induit ces deux effets (baisse de la température de transition et augmentation de la largeur de l'hystérèse) de manière concomitante. Or, les conditions pour obtenir du V_2O_3 "stœchiométrique" dépendent à la fois de la température de recuit et de la pression partielle d'oxygène p_{O_2} . La zone de stabilité de V_2O_3 stœchiométrique, montrée sur la figure III.35, [16] correspond à des pressions partielles en oxygène extrêmement basses : $p(O_2)=10^{-22}$ mbar pour stabiliser V_2O_3 à 600°C. Avec des p_{O_2} aussi basses, il est difficile d'assurer une parfaite reproductibilité d'un traitement sur l'autre. En effet, malgré les précautions prises, notre dispositif expérimental de recuit n'est pas nécessairement exempt de légères fuites aléatoires (présence d'impureté sur le joint d'étanchéité par exemple). L'évolution erratique des températures de transition, donc de la non-stœchiométrie, avec la température de recuit (voir figure III.34 (b)) indique que ce sont les fuites résiduelles incontrôlées, plutôt que la

température de recuit, qui contrôlent la non-stœchiométrie dans les couches de V_2O_3 traitées sous flux Ar/H₂.

Or, ce problème du contrôle de la stœchiométrie en oxygène est particulièrement critique pour notre étude. Nous souhaitons éviter une telle non-stœchiométrie afin de privilégier les mécanismes de transition résistive liés à la transition de Mott et d'éviter les mécanismes liés à la migration de lacunes d'oxygènes qui sont à l'œuvre dans les mémoires de type OxRAM. Nous avons donc cherché une nouvelle stratégie de recuit afin d'avoir des couches minces plus stœchiométriques.

III.2.3.2 Recuit ex situ en tube scellé avec contrôle précis de la pression partielle d'oxygène

Compte tenu de la complexité du diagramme de phase et des nombreux degrés d'oxydation possibles du vanadium, la possibilité d'obtenir la phase V_2O_3 pure et quasi-stœchiométrique est un vrai défi. Afin de définir les paramètres nécessaires à l'obtention de V_2O_3 stœchiométrique, nous nous sommes inspirés des travaux de Shivashankar *et al.* [16], qui concernent la synthèse de monocristaux V_2O_3 avec des non-stœchiométries contrôlées. Les domaines de stabilité des différents oxydes de vanadium sont représentés sur le diagramme $p(O_2)=f(T)$ (figure III.35), qui constitue une représentation alternative des diagrammes d'Ellingham. Sur ce diagramme, les nombreuses phases d'oxydes de vanadium apparaissent très proches. La précision des pressions partielles en oxygène est réellement cruciale pour obtenir l'une ou l'autre phase, mais aussi pour obtenir une phase quasi-stœchiométrique.

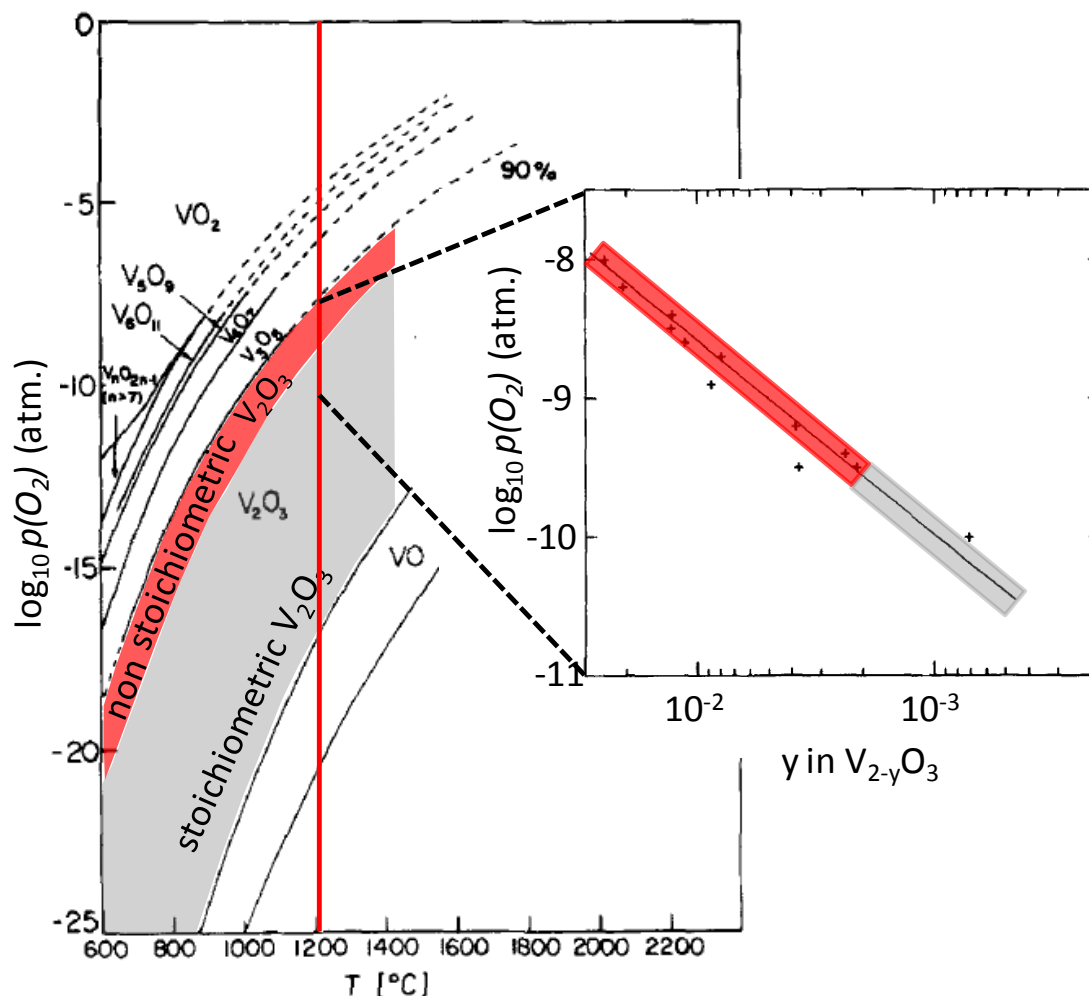


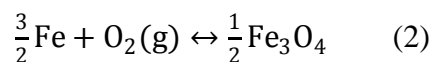
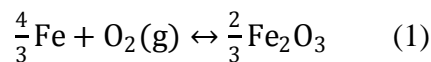
figure III.35 Diagramme d'Ellingham donnant la pression partielle d'oxygène en fonction de la température et correspondance avec la non stœchiométrie des couches de V_2O_3 d'après Shivashankar et al. [16]

La partie droite de la figure III.35 indique le niveau de non stœchiométrie y obtenu pour $V_{2-y}O_3$ à 1200°C en fonction de la $p(O_2)$. Pour plus de clarté, une partie du diagramme d'Ellingham est reporté via les traits pointillés. A 1200°C , la non stœchiométrie engendrée par une $p(O_2)$ de 10^{-8} atm. est relativement importante avec $y = 0.01$. Par contre, si on se place à une pression partielle de 10^{-10} atm., cette non stœchiométrie diminue d'un ordre de grandeur et devient négligeable avec $y=10^{-3}$. Comme illustré, les pressions partielles en oxygène nécessaires à la cristallisation de V_2O_3 sont extrêmement faibles et diminuent lorsque la température décroît. A 1200°C , la pression partielle permettant d'avoir $y = 10^{-3}$ est de 10^{-10} atm., alors qu'elle est inférieure à 10^{-25} atm. à 600°C . En résumé, plus on s'éloigne de la ligne du diagramme d'Ellingham séparant les domaines de stabilité de V_2O_3 et de VO , plus on génère une non stœchiométrie importante. Les zones de couleurs illustrent les deux zones qui correspondent aux zones de V_2O_3 avec une non-stœchiométrie raisonnable (en gris) et celle où la non-stœchiométrie est réellement importante (en rouge).

Une nouvelle stratégie de recuit *ex situ* permettant de générer et de contrôler de manière précise les très faibles pressions partielles d'oxygène nécessaires a été définie. Les recuits *ex situ* ont été réalisés en tubes scellés sous vide en présence d'un couple de composés générant et imposant une pression partielle donnée en oxygène à la couche mince lors de la cristallisation. Un couple d'oxyde et du métal correspondant est introduit à l'intérieur du tube sous forme de poudre en quantité suffisante pour permettre la cristallisation de la couche mince dans les conditions de pressions partielles en oxygène imposées par le couple.

Ce type de procédé a été utilisé pour la synthèse de V_2O_3 il y a quelques années par Abdulaev et al. [17]. Dans cette étude, les couples utilisés étaient des oxydes de vanadium à différents degrés d'oxydation. Deux oxydes de vanadium (sous forme de poudres) étaient mélangés en proportions différentes afin de générer des pressions partielles d'oxygène dans une large gamme pour synthétiser à peu près toutes les phases d'oxydes de vanadium sous forme de couches minces. La synthèse de poudres des différents oxydes de vanadium nous est apparue fastidieuse et source d'incertitude (difficulté du contrôle précis du degré d'oxydation). Il nous a paru plus intéressant d'utiliser d'autres couples avec des degrés d'oxydation stables et facilement utilisables. Nous avons donc recherché des couples de composés permettant la cristallisation de V_2O_3 le plus stœchiométrique possible.

Pour cela, nous avons cherché des couples de composés capables d'imposer une pression partielle d'oxygène compatible avec du V_2O_3 stœchiométrique. Il s'agissait donc de trouver des couples dont la ligne d'équilibre dans le diagramme $p(O_2)$ versus T se situe dans la zone en gris sur la figure III.35. Nous avons rapidement repéré les couples Fe/Fe₂O₃ et Fe/Fe₃O₄. Les réactions redox entre les deux membres de chaque couple s'écrit:



L'enthalpie libre associée à ces réactions s'écrivent $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. [18] Puisque les deux autres membres de la réaction sont des solides, l'affinité chimique A du système vaut $A = -\Delta G + R T \ln(p(O_2))$, où R est la constante des gaz parfaits. A l'équilibre, on a $A = 0$ et on peut donc établir la relation :

$$\ln(p(O_2)) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad \text{ou} \quad \log_{10}(p(O_2)) = \frac{\Delta H}{R \ln(10)T} - \frac{\Delta S}{R \ln(10)} \quad (3)$$

Grâce aux valeurs de ΔH et ΔS pour les réactions (1) et (2) répertoriées dans la littérature. [19], il est possible de prédire l'évolution en température de la $p(O_2)$ imposée par chacun des couples. Nous avons reporté ces courbes $p(O_2) = f(T)$ théoriques dans le diagramme de phase $p(O_2) - T$ des différents oxydes de vanadium publié par Shivanshankar. [16] La figure III.36 montre que l'échange d'oxygène entre le Fe et son oxyde (Fe₂O₃ ou Fe₃O₄) génère des pressions partielles extrêmement basses et situées théoriquement dans le domaine de stabilité du V_2O_3 avec une non-stœchiométrie négligeable ($y < 10^{-3}$ pour $V_{2-y}O_3$).

Il est important de noter que ces lignes d'équilibre entre le Fe et son oxyde correspondent à des lignes "iso-composition" y pour $V_{2-y}O_3$ dans le diagramme $p(O_2)$ - T . Par conséquent, la phase de refroidissement entre la température de recuit (500°C dans notre cas) et la température ambiante n'est pas critique si on utilise un des deux couples Fe/ Fe_3O_4 ou Fe/ Fe_2O_3 qui régule "naturellement" la $p(O_2)$ avec la température.

A l'inverse, il est clair que le traitement plus classique mené sous Ar/ H_2 n'avait pas cet avantage : dans ce cas, la $p(O_2)$ est imposée par le flux de gaz et les fuites résiduelles. Si on suppose que cette pO_2 était indépendante de la température, le chemin emprunté lors du refroidissement à la fin du recuit correspond à une ligne horizontale dans le diagramme $p(O_2)$ - T (voir figure III.35) qui n'est clairement PAS une ligne iso-composition. Plus précisément, il est facile de voir que refroidir à $p(O_2)$ constante conduit à coup sûr à des couches de V_2O_3 non-stœchiométrique.

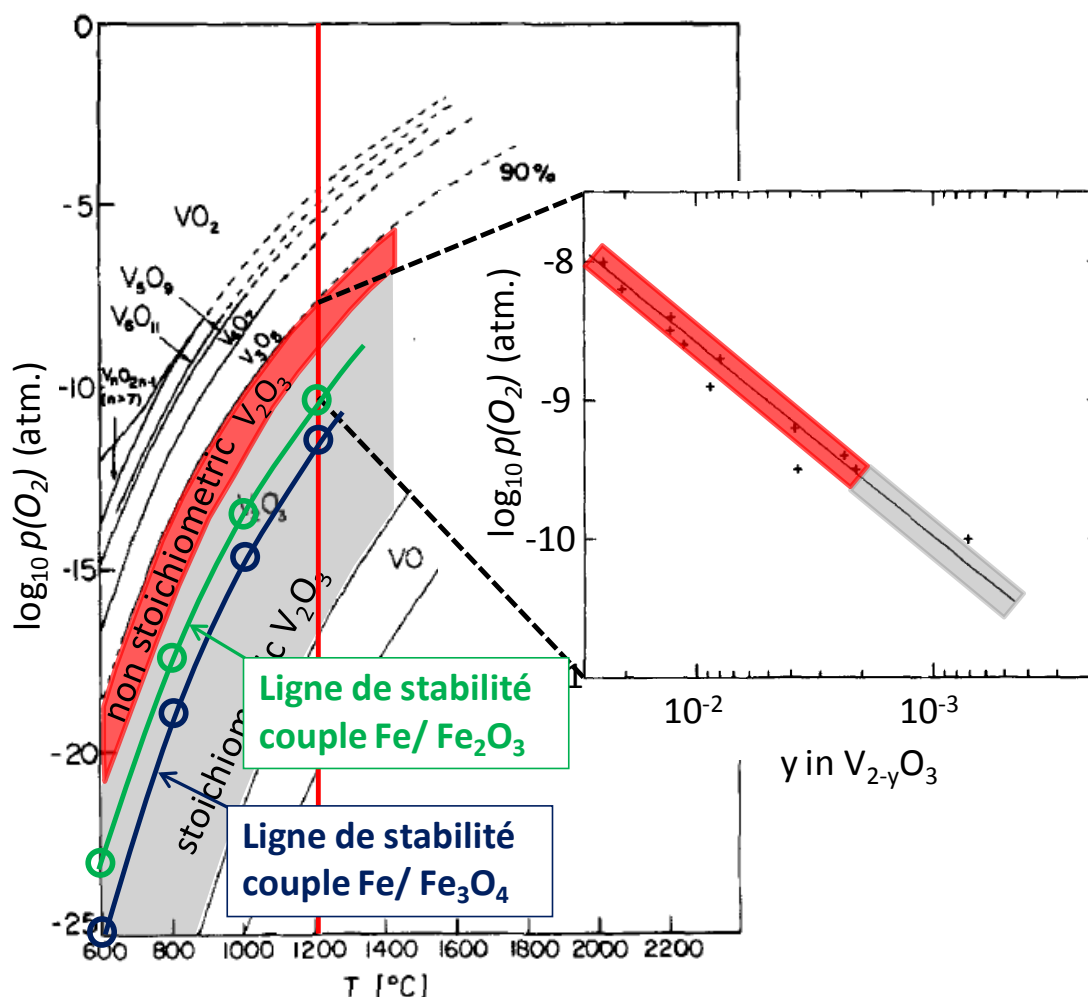


figure III.36 Diagramme d'Ellingham $\log p(O_2)=f(T)$ pour les différents oxydes de vanadium d'après Shivashankar et al. [16]. Les lignes « iso- δ » des couples Fe/ Fe_2O_3 et Fe/ Fe_3O_4 calculées précédemment sont en vert et en bleu, respectivement. Ces deux couples génèrent des pressions partielles en oxygène permettant la cristallisation de V_2O_3 avec une non-stœchiométrie négligeable ($y < 10^{-3}$ pour $V_{2-y}O_3$).

La figure III.36 montre que le couple Fe/Fe₃O₄ est plus adapté que le couple Fe/Fe₂O₃ pour cristalliser un V₂O₃ le plus stœchiométrique possible (car plus proche de la ligne V₂O₃/VO). Ce couple a donc été privilégié pour réaliser les recuits *ex situ* des couches déposées. La figure III.37 illustre comment les deux poudres de Fe et Fe₃O₄ ont chacune été placées dans des nacelles séparées afin de permettre l'échange d'oxygène entre elles et imposer une pression partielle bien contrôlée dans l'ensemble du tube. Les quantités de poudres ont été choisies de manière à avoir le même nombre de moles de Fe pour Fe et Fe₃O₄ et également en quantité suffisante pour imposer la pression partielle à l'ensemble du tube et à la couche mince. L'étape de recuit est ensuite réalisée avec une montée/descente à 100°C/h et un palier de 10h à 500°C.

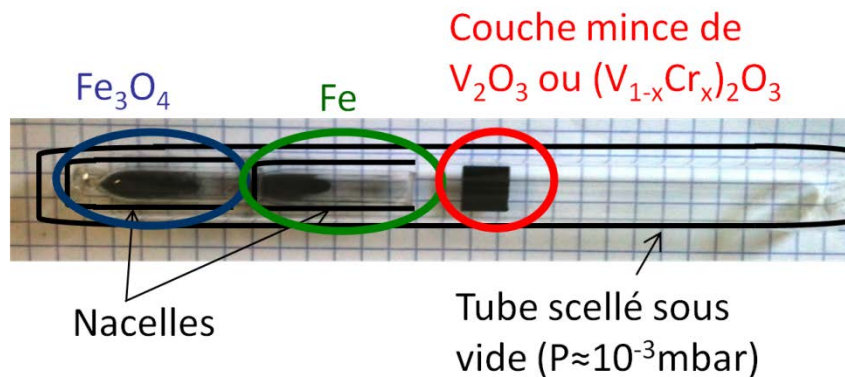


figure III.37 Système utilisé pour les recuits *ex situ* avec contrôle précis de la $p(O_2)$. En vert et bleu se trouvent les deux nacelles contenant les poudres du couple Fe et Fe₃O₄ respectivement. L'échange d'oxygène entre les deux poudres impose une pression partielle en oxygène dans le tube qui permet la cristallisation de la couche mince amorphe de V-Cr-O ou V-O en $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ ou V₂O₃.

Le diagramme de DRX de la couche mince après recuit correspond bien à celui d'une phase pure de V₂O₃. En le comparant avec le diagramme obtenu après recuit réducteur sous flux d'Ar/H₂ à une température équivalente (500°C), on observe l'absence de la raie la plus intense (104) attendue pour $2\theta=33^\circ$, avec une réflexion (110) très intense, significatif d'une couche fortement texturée. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est moins importante que dans le cas des recuits en four sous flux ce indique une meilleure qualité cristalline et des tailles de cristallites plus importantes.

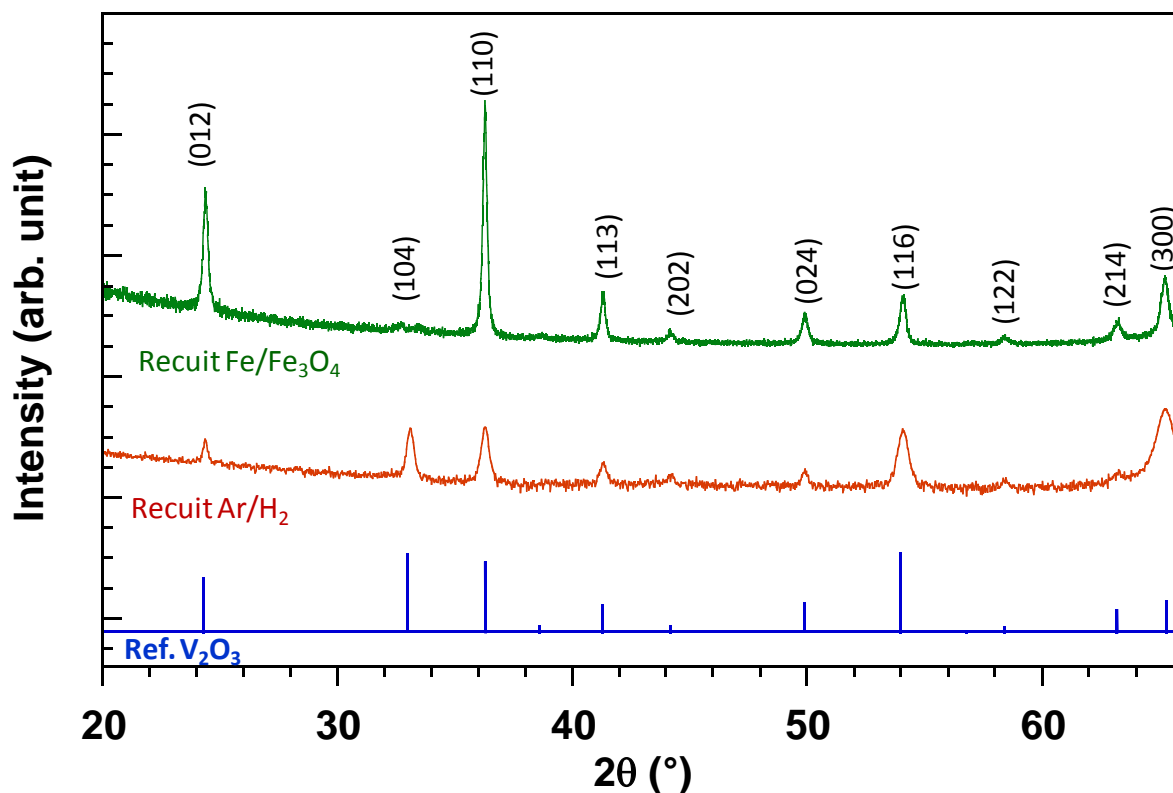


figure III.38 Diagrammes de diffraction X d'une couche mince de V_2O_3 obtenue après recuit ex situ à $500^\circ\text{C}/10\text{h}$ en tube scellé en présence du couple $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (vert) et en four sous flux d' Ar/H_2 (rouge). Fiche JCPDS # 00-034-0187 du diagramme théorique de poudre de référence pour V_2O_3 (bleu).

Nous avons ensuite réalisé une mesure de résistivité en température $\rho=f(T)$ entre 0 et 300K. La mesure réalisée en 4 points permet de nous affranchir des résistances de contact. Comme évoqué précédemment, l'idée est d'observer la transition résistive à 165K entre la phase V_2O_3 métallique à température ambiante et la phase isolante AFI basse température. La couche après recuit présente bien une transition métal-isolant (en vert, figure III.39 (b)), légèrement décalée vers les basses températures. La variation de résistivité à la transition est de plus de 7 ordres de grandeur, soit beaucoup plus que celle observée pour un recuit en four sous flux d' Ar/H_2 . Cette grande amplitude est similaire à celles relevées pour les monocristaux [20]. La transition est assez abrupte en température ce qui traduit une bonne homogénéité de la couche, alors que celle-ci est épaisse d' $1\mu\text{m}$. Ce résultat est très significatif. A notre connaissance, il n'y a pas d'autre exemple dans la littérature de transition aussi abrupte avec une amplitude aussi importante observée dans des couches minces de V_2O_3 .

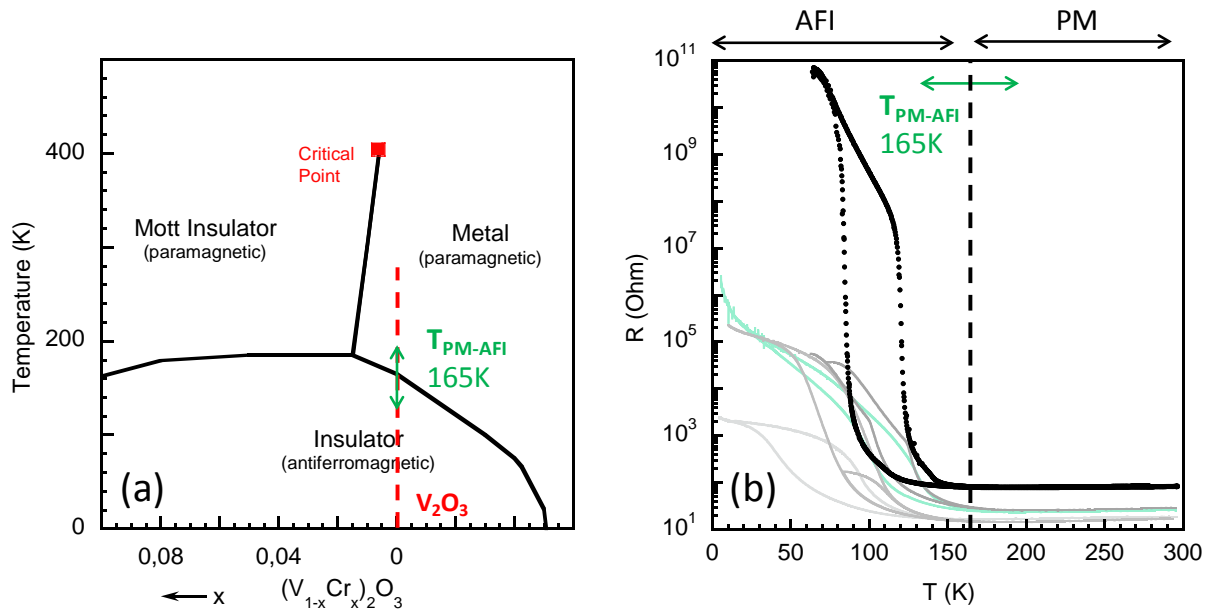


figure III.39 a) Diagramme de phase de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec la ligne rouge correspondant à V_2O_3 et la transition PM-AFI en température à 165K. (b) Mesure de résistivité en température $\rho=f(T)$ en 4 points pour la couche mince de V_2O_3 obtenue après recuit ex situ avec le couple Fe/Fe₃O₄ à 500°C/10h (en noir) comparaison les mesures obtenues sur couches minces après recuit ex situ sous flux d'Ar/H₂ à différentes températures (en gris).

III.2.3.3 Couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Après avoir validé l'efficacité de cette nouvelle méthode de recuit avec $p(O_2)$ contrôlée grâce au couple Fe/Fe₃O₄ sur des couches minces de V₂O₃ pur, le même type de recuit a été réalisé pour des couches minces de V-Cr-O amorphes déposées par co-pulvérisation magnétron sous Ar/O₂ afin d'obtenir des couches minces d'isolant de Mott $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$. Nous présentons ici les résultats pour une couche mince de V-Cr-O de 880 nm d'épaisseur, à 5% de chrome, déposée en appliquant une puissance de 21W sur la cible de Cr et de 300W sur la cible de V en accord avec les mesures EDXS réalisées précédemment (figure III.29).

La figure III.40 confirme qu'un recuit à 500°C/10h en tube scellé avec le couple Fe/Fe₃O₄ permet d'obtenir une couche mince cristallisée de $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$. Le diagramme DRX après recuit (tracé rouge) montre une réflexion (300) très intense, signifiant que la couche obtenue est très texturée selon cette direction. Une telle texturation n'a pas été observée précédemment pour une couche V₂O₃ sans chrome (tracé bleu).

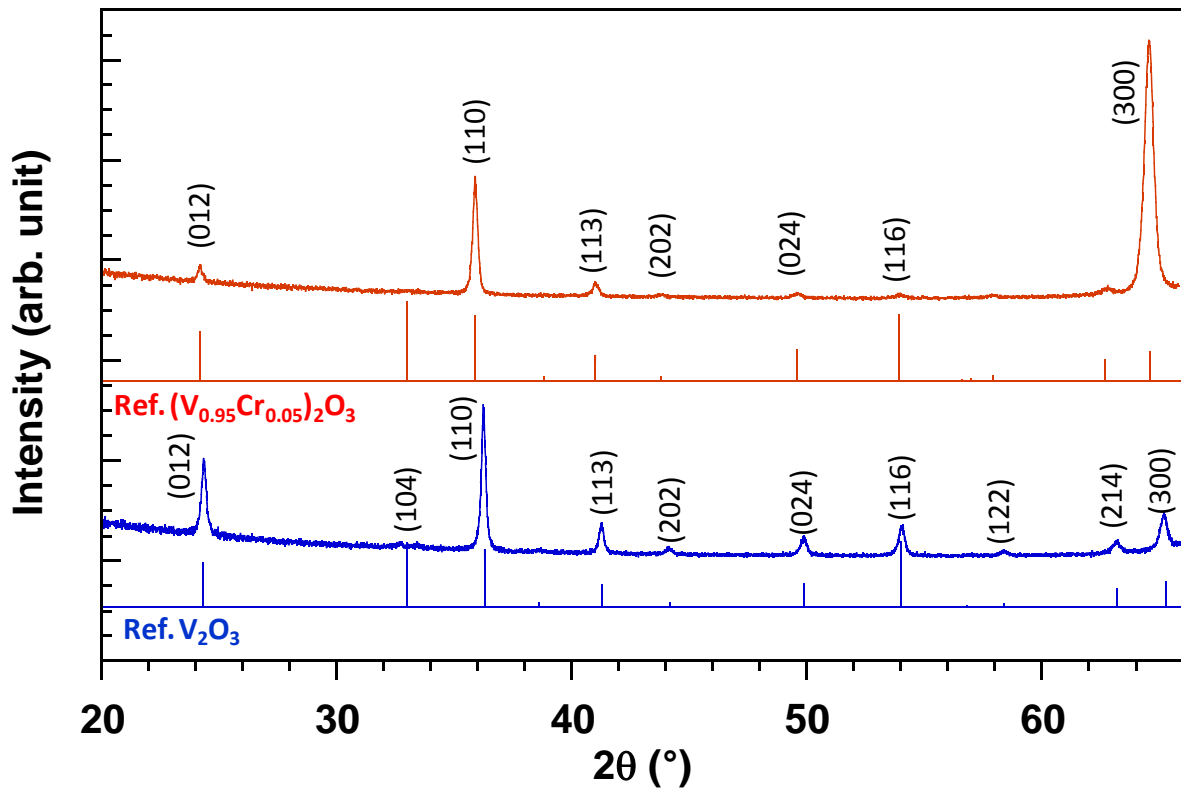


figure III.40 Diagrammes de diffraction X pour une couche mince de V₂O₃ (bleu) et une couche de $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ (rouge) après recuit ex situ à 500°C/10h en tube scellé en présence du couple Fe/Fe₃O₄. En référence, les positions des pics de diffraction théoriques de V₂O₃ (bleu - fiche JCPDS # 00-034-0187) et de $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ (rouge - fiche JCPDS # 01-085-1402).

La morphologie des couches, observée au MEB n'est pas significativement modifiée par le recuit (figure III.41). L'épaisseur de couche reste similaire et la structure colonnaire de départ est conservée avec un élargissement des colonnes après recuit.

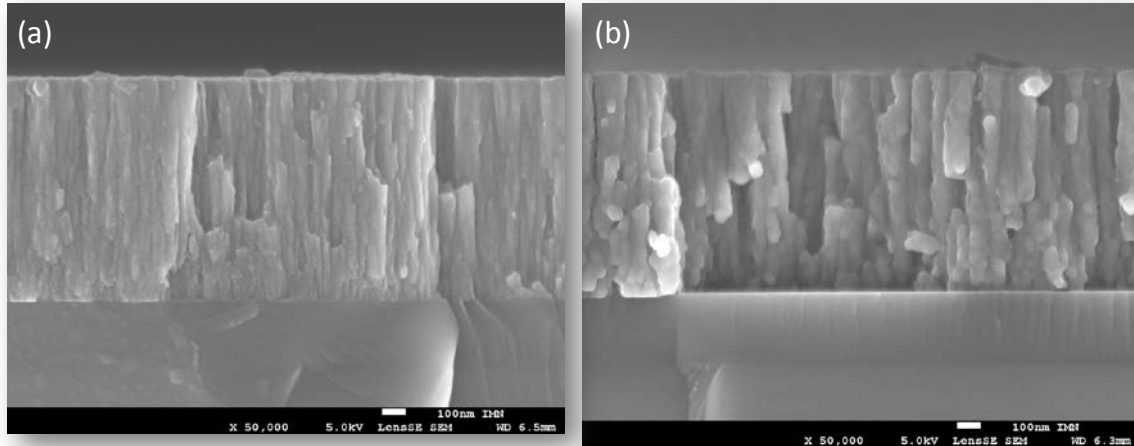


figure III.41 Images MEB en section transverse d'une couche mince de V-Cr-O (a) amorphe, telle que après dépôt par co-pulvérisation cathodique réactive sous Ar/O_2 ; (b) après recuit en tube scellé en présence du couple Fe/Fe_3O_4 à $500^\circ C/10h$, phase cristallisée $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ pure.

Après recuit, nous avons mesuré la résistivité $\rho = f(T)$ de la couche mince de $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ d'épaisseur $1\mu m$. La mesure est réalisée en 4 points de 300 à 100K afin d'observer la transition PI-AFI. La couche mince $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ présente bien une transition PI-AFI visible à 165K (figure III.42 (b)). L'amplitude de la transition est faible mais néanmoins bien visible, même pour une épaisseur de 880nm. Ce résultat atteste de la bonne homogénéité de la couche et de l'efficacité de ce type de recuit à l'aide du couple Fe/Fe_3O_4 , pour cristalliser efficacement le matériau. On note que la transition PI-AFI est légèrement décalée vers les basses températures d'une dizaine de Kelvin (165 K au lieu de 175 K). Cette valeur peut facilement être déterminée en traçant l'énergie d'activation E_A en fonction de la température obtenue par calcul de $d \ln \rho / d(1/T)$ (insert figure III.42 (b)).

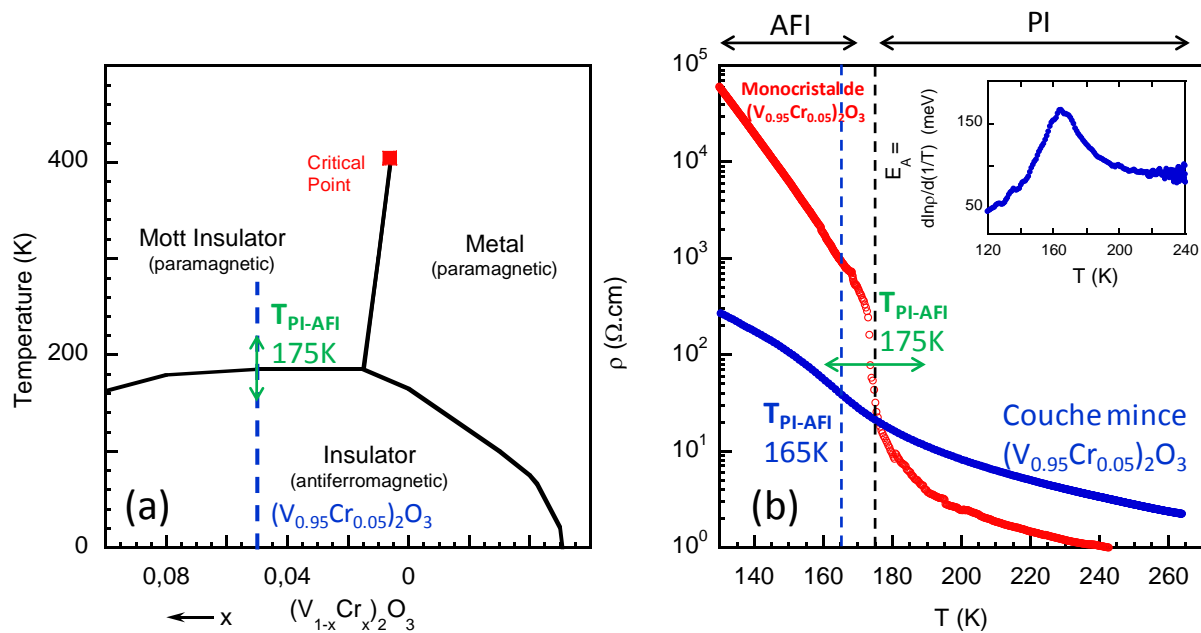


figure III.42 (a) Diagramme de phase de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec en bleu la zone correspondant à une substitution de $x=0.05$ en chrome. La flèche verte représente la transition PI-AFI autour de 175K. (b) Mesure de résistivité en température $\rho=f(T)$ pour la couche mince de $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ obtenue (tracé bleu), en comparaison avec la mesure de résistivité pour un monocristal de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de composition $x=0.05$ (tracé rouge) où l'on voit la transition PI-AFI à 165 K. En insert est représenté l'énergie d'activation effective E_A obtenue par calcul de $d \ln \rho / d(1/T)$ de notre couche mince.

Comme évoqué à plusieurs reprises, ce type de décalage en température de la transition PI-AFI, peut avoir deux origines très distinctes : l'existence de contraintes compressives dans le volume de la couche mince [21] ou celle d'une légère non-stœchiométrie [16], ou encore une combinaison des deux. A notre connaissance, il n'existe aucune étude dans la littérature permettant de différencier ces deux effets dans le cas de couches minces de V_2O_3 ou de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Afin d'expliquer la nature du décalage en température de la transition PI-AFI dans nos couches minces, nous avons réalisé une étude originale qui combine d'une part l'étude fine de la microstructure des couches minces (paramètres de maille) et les mesures électriques en températures $\rho=f(T)$. Nous avons développé une approche permettant de distinguer effets de non stœchiométrie et de contrainte. Nous avons ainsi réussi à déterminer la nature du décalage de la transition PI-AFI dans notre cas, de la quantifier et aussi de comprendre l'influence de ces deux paramètres sur les propriétés électriques de nos couches minces.

III.2.3.4 Influence de la non stœchiométrie et des contraintes sur les transitions isolant-métal dans les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de chrome :

Nous avons montré précédemment (III.2.2.3) la possibilité de déposer par co-pulvérisation¹ des couches minces amorphes de V-Cr-O dans une large gamme de composition en chrome allant de $0 \leq x \leq 0.60$ pour une formulation $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (figure III.29 (b)). Nous avons réalisé deux séries de couches d'épaisseurs respectives 1 μm et 200 nm et fait subir à l'ensemble le même recuit *ex situ* en tube scellé en présence du couple Fe/Fe₃O₄ à 500°C/10h afin d'obtenir des couches minces cristallisées de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pures. Les diagrammes de diffraction X obtenus pour les couches d'1 μm confirment que la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ est bien cristallisée dans tous les cas, sans aucune phase secondaire. La figure III.43 présente le pic de réflexion (110) pour l'ensemble de la série et l'évolution de la position 2θ associée à l'insertion du chrome dans la structure. On observe un fort décalage entre $x=0$ et $x=0.04$, correspondant au saut de paramètre de maille associé à la transition de Mott (qui a lieu vers $x=0.011$ dans le matériau massif) et à l'augmentation brutale du volume de maille.

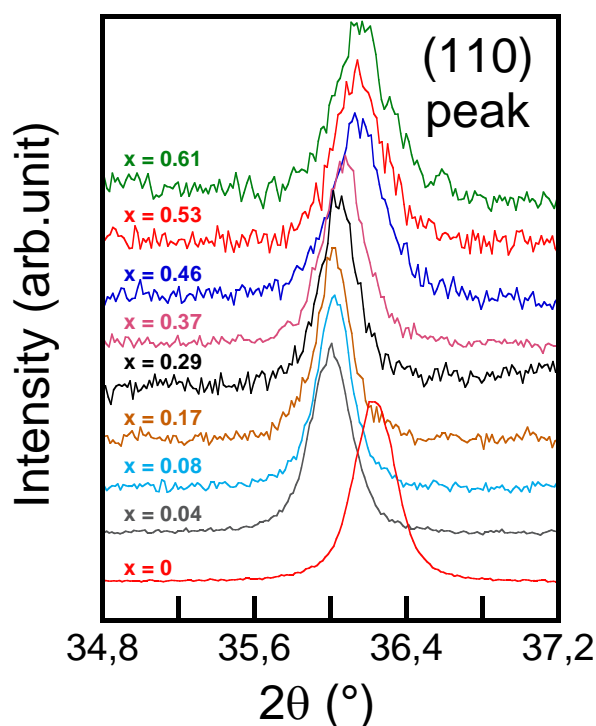


figure III.43 Diagramme de diffraction X de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 1 μm d'épaisseur pour une gamme de composition $0 \leq x \leq 0.60$, zoomé sur le pic de Bragg (110). Le décalage entre $x=0$ et $x=0.04$ est la signature de l'augmentation brutale du volume de maille qui a lieu dès $x=0.011$, associé à la transition métal-isolant de Mott

¹ co-pulvérisation réactive sous Ar/O₂ de cibles V et Cr, avec une puissance fixée à 300 W sur la cible de V et en faisant varier de 0 à 200W la puissance appliquée à la cible de chrome.

Pour l'ensemble des couches minces des deux séries, nous avons réalisé un affinement des paramètres de maille par la méthode de Le Bail. A titre d'illustration, la figure III.44 représente le diagramme de diffraction pour une couche de $(V_{0.92}Cr_{0.08})_2O_3$ d'épaisseur 1 μm . L'ensemble des résultats d'affinement des paramètres de maille en fonction du taux de chrome est indiqué dans le tableau III.4.

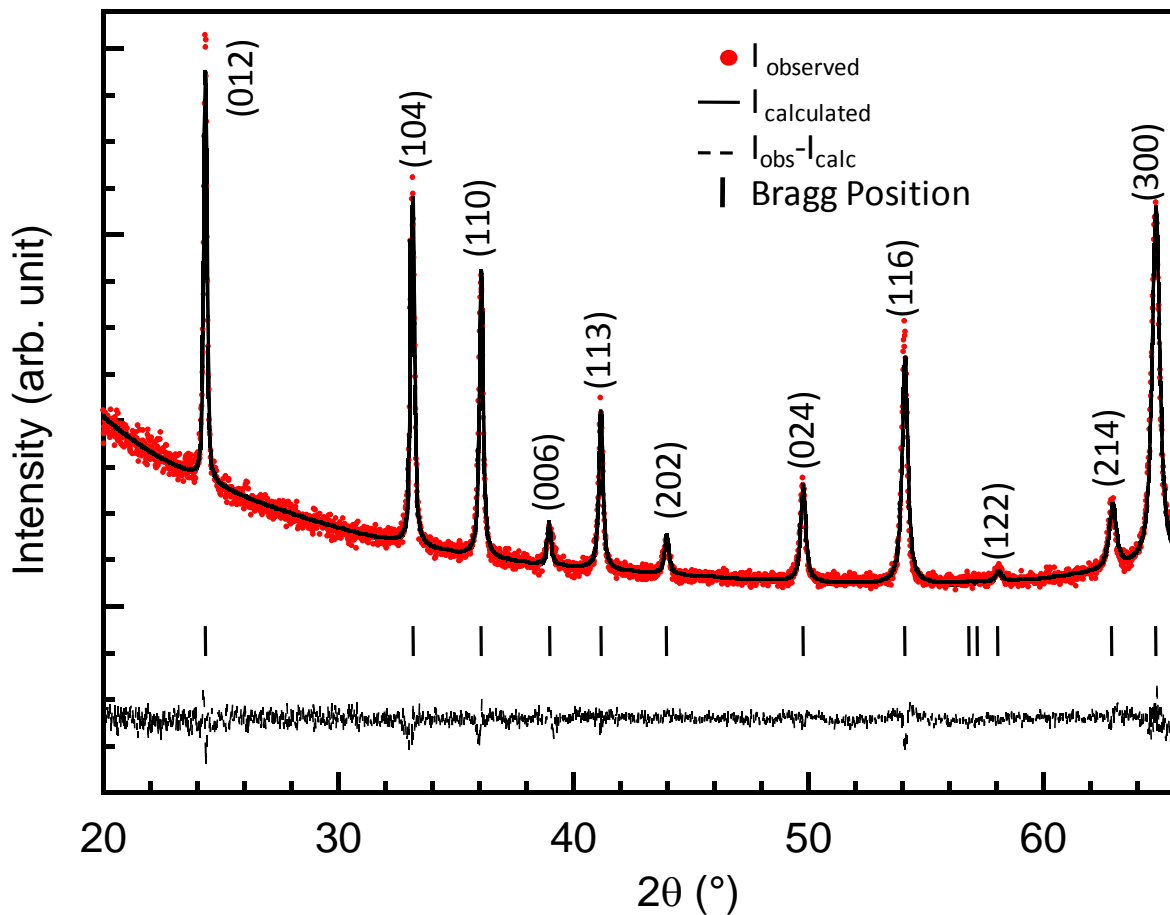


figure III.44 Affinement par la méthode de Le Bail d'un diagramme de diffraction X correspondant à une couche mince de $(V_{0.92}Cr_{0.08})_2O_3$ de 1 μm d'épaisseur représentative de la série des couches avec $0 \leq x \leq 0.60$ pour $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$; par affinement on trouve les paramètres de maille suivant : $a=4.9883\text{\AA}$ et $c=13.8847\text{\AA}$.

tableau III.4 Paramètres de maille déterminés par affinement par la méthode de Le Bail pour deux séries de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de différentes épaisseurs $1\mu m$ et $200nm$. Le taux de chrome x pour les couches minces de $200nm$ ne pouvant être mesuré directement par EDXS a été extrapolé de la courbe $x=f(\text{Puissance}_{\text{Cible Cr}})$ obtenues pour les couches de $1\mu m$ figure III.29. R_p et wR_p correspondent aux facteurs de précision de la mesure ; GOF correspond à la mesure de « Goodness Of Fit », représentative de la qualité de l'affinement.

Parameters	Cr content x	R_p (%)	wR_p (%)	GOF	a (Å)	c (Å)	Ratio c/a	Cell volume (Å ³)
Film	0.000	7.23	9.66	1.25	4.9549	13.927	2.8108	296.2
Thickness 1 μm	0.040	6.94	9.30	1.25	4.9891	13.8970	2.7855	299.6
	0.080	8.10	11.05	1.47	4.9883	13.8847	2.7835	299.2
	0.170	6.87	9.14	1.22	4.9878	13.8496	2.7767	298.4
	0.290	7.96	10.10	1.75	4.9844	13.8062	2.7699	297.0
	0.370	7.13	9.68	1.30	4.9814	13.7900	2.7683	296.3
	0.460	6.35	8.57	1.23	4.9719	13.7441	2.7644	294.2
	0.540	6.29	8.62	1.22	4.9722	13.7332	2.7620	294.0
	0.590	6.02	8.17	1.17	4.9716	13.7157	2.7588	293.6
	0.610	5.76	7.82	1.18	4.9723	13.7198	2.7592	293.8
Film	0.0075	6.84	8.89	1.05	4.9506	13.9257	2.8129	295.6
Thickness 200 nm	0.028	6.59	8.50	1.07	4.9514	13.9449	2.8164	296.1
	0.044	6.64	8.74	1.04	4.9687	13.8986	2.7972	297.2
	0.059	6.75	8.79	1.05	4.9765	13.8931	2.7917	298.0
	0.170	3.70	5.45	1.07	4.9833	13.8490	2.7791	297.8

Sur la base de ces affinements du paramètre de maille, nous avons tracé l'évolution de deux paramètres : le volume de maille et le rapport c/a en fonction du taux de chrome x dans les couches minces (figure III.45). Pour les faibles taux de chrome, les couches minces de $1\mu m$ d'épaisseur (tracé bleu) présentent un saut du volume de maille en accord avec celui observé pour des poudres de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (tracé rouge) pour $x=0.011$, ce qui correspond au franchissement de la ligne de Mott et à la transition métal-isolant de Mott [20]. Cependant, le volume de la maille au sein des couches minces de $1\mu m$ est décalé vers le bas avec une diminution systématique du volume de maille de $\approx 1.2\text{Å}^3$ par rapport aux valeurs obtenues pour les poudres [22]. Tout comme pour le décalage en température de la transition PI-AFI (figure III.42), les données de la littérature évoquent deux mécanismes pour expliquer une telle diminution du volume de maille : une légère non stœchiométrie notée y pour $(V_{1-x}Cr_x)_{2-y}O_3$ [16] ou la présence de contraintes compressives au sein de la couche mince [21]. Une des manières d'établir l'origine de cette diminution du volume de maille est de mesurer le rapport c/a . Ce rapport reste en effet inchangé lors de la présence d'une légère non-stœchiométrie [15], mais augmente fortement dans le cas de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ sous pression [21]. On constate (figure III.45 (b)) que le rapport c/a des couches minces de $1\mu m$ d'épaisseur correspond exactement à celui obtenu pour le matériau en volume et ce pour l'ensemble des compositions en chrome allant de 0 à 30%. Cela suggère fortement que le volume de maille plus faible des

couches minces (voir figure III.45) est dû à une légère non-stœchiométrie dans ces couches minces. Ce résultat est en accord avec le diagramme d'Ellingham (figure III.36), ou, en effet, l'utilisation du couple Fe/Fe₃O₄ pour les recuits en tubes scellés induit une légère non-stœchiométrie (la ligne « iso- δ » du couple Fe/Fe₃O₄ est légèrement éloignée de celle du couple V₂O₃/VO). Cependant, cette non stœchiométrie est faible, la diminution du volume de maille de 1.2Å³ correspond en effet à une non stœchiométrie y inférieure à 0.02 pour $(V_{1-x}Cr_x)_{2-y}O_3$ [15].

De manière intéressante on constate que l'évolution de ces deux paramètres pour les couches minces de 200 nm d'épaisseur diffère complètement de celui des couches de 1µm. Premièrement, le saut de volume de maille lié à la transition de Mott n'a pas lieu autour de $x=0.011$, mais est décalé vers des taux de chrome plus élevés. De plus, la transition a lieu de manière progressive entre $x\approx 0.03$ et $x\approx 0.065$. Ce décalage significatif du taux de chrome seuil nécessaire pour avoir la transition métal-isolant de Mott est la signature de la présence de contraintes compressives dans les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 200nm d'épaisseur. D'après une équivalence 4 kbar \equiv ($\Delta x_{Cr} = -0.01$) issue de la littérature [20], on peut estimer la contrainte compressive moyenne au sein des couches minces de 200 nm équivalente à 0.8 GPa². Ainsi, la présence de contraintes compressives explique la diminution du volume de maille et l'augmentation du rapport c/a observées sur la figure III.45 (a) et (b). Nous pouvons donc attribuer l'évolution du volume de maille entre $x=0.03$ et $x=0.065$ à l'existence d'un gradient de contrainte dans les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 200 nm d'épaisseur.

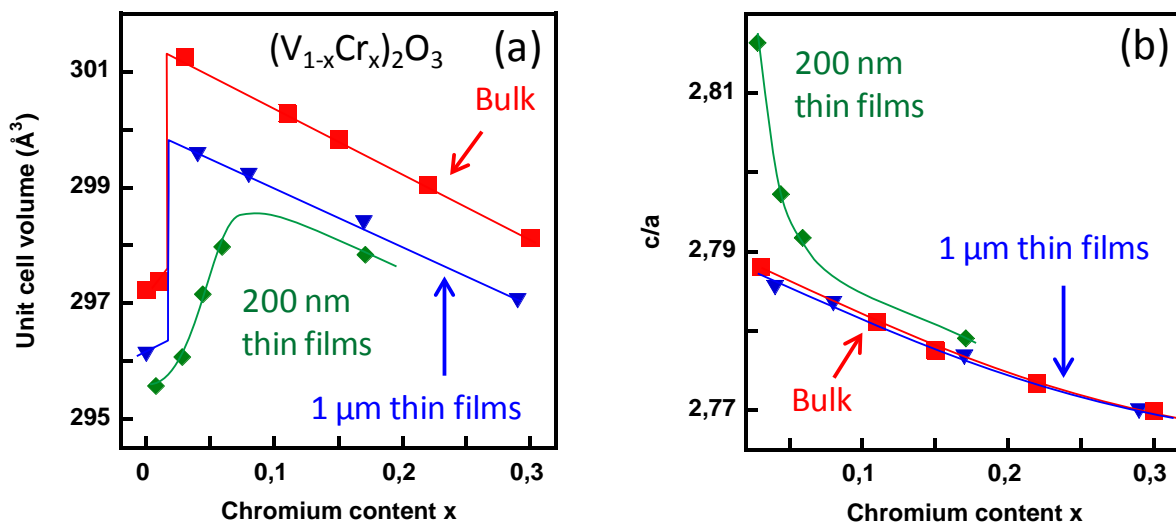


figure III.45 Evolution (a) du volume de maille et (b) du ratio c/a pour des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 1µm et de 200nm d'épaisseur avec une composition en chrome comprise entre $0 \leq x \leq 0.30$, comparées aux valeurs issues de la littérature pour des poudres polycristallines et stœchiométriques de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [22]

² Cette étude a été réalisée en fin de thèse. Par manque de temps, un contrôle de la contrainte effective au sein des couches minces réalisées, par mesure de la courbure du substrat avant dépôt et après recuit, en fonction de l'épaisseur dans nos conditions n'a pas pu être menée. Néanmoins, un tel niveau de contrainte compressive pour les faibles épaisseurs, puis une diminution par relaxation des contraintes pour des épaisseurs plus grandes, est un comportement fréquemment observé pour les couches déposées par pulvérisation.

Propriétés de transport des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$:

Une prédiction intéressante qui ressort de l'analyse de la microstructure et des paramètres de maille est le fait que les couches de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 200nm d'épaisseur devraient conserver un caractère métallique à température ambiante pour un taux de chrome supérieur à $x \approx 0.03$, à l'inverse des couches minces sans contraintes où le caractère métallique est maintenu uniquement pour $x < 0.011$. La mesure résistivité $\rho = f(T)$ d'une couche de 200nm de composition $x=0.028$ (insert figure III.46 (a)) montre un comportement métallique avec $d\rho/dT > 0$ pour des températures supérieures à 220K. Pour cette composition (figure III.46), la transition métal-isolant de Mott a lieu entre 95K (mesure pendant la descente en température) et 120K (pendant la remontée) avec un saut spectaculaire de la résistivité d'un facteur 10^6 . Cette variation importante et abrupte de résistivité et la large hystérèse (25 K) sont les marqueurs typiques de la transition entre la phase métalliques (PM) et isolante antiferromagnétique basse température (AFI) dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Il est intéressant de noter qu'on observe un saut gigantesque de six ordres de grandeur de la résistivité à la transition PM-AFI, également pour les films de 200 nm qui sont contraints et légèrement non stœchiométriques. Ce résultat est largement supérieur à ce qui est répertorié dans la littérature pour des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ ou de V_2O_3 pur [4,13,23,24]. Cette caractéristique reflète l'efficacité du recuit *ex situ* en tube scellé sous vide en présence du couple Fe/Fe₃O₄. Nous illustrons, encore une fois, l'obtention d'une très bonne homogénéité de la composition chimique locale V:Cr:O dans les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, qui conduit à une très faible distribution en température de la transition PM-AFI.

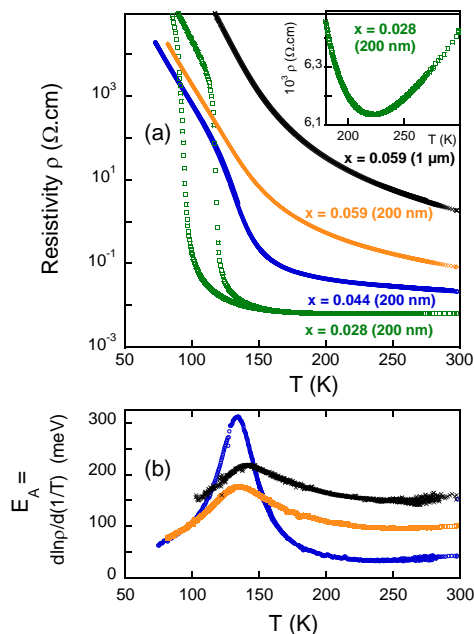


figure III.46 (a) Meure de résistivité en température $\rho=f(T)$ en 4 points pour des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pour différentes compositions en chrome x et différentes épaisseurs (1 μm et 200nm). En insert : zoom de la résistivité d'une couche de 200nm avec $x=0.028$ où l'on constate toujours un comportement métallique ($d\rho/dT > 0$) autour de 220K; (b) Energie d'activation effective E_A calculé à partir de $d \ln \rho / d(1/T)$ pour les couches minces montrant un comportement semi-conducteur ($d\rho/dT < 0$) à température ambiante. Le maximum de E_A autour de 135K correspond à la transition de Mott PM-AFI.

Une autre caractéristique intéressante ressort de l'analyse des paramètres de maille pour les couches de 200 nm d'épaisseur (figure III.45). En effet, les couches minces avec un taux de Chrome (x) dans la zone de « transition » ($0.03 < x < 0.065$) ne devraient pas être métalliques mais être dans la zone correspondant à la transition isolant-métal. Les valeurs de résistivité pour les couches minces avec $x = 0.044$ et $x = 0.059$ sont en accord avec cette prédiction (figure III.46 (a)). En effet, ces deux couches possèdent un comportement semi-conducteur ($dp/dT < 0$) sur l'ensemble de la gamme de température mesurée. On peut évaluer (figure III.46 (b)), leur énergie d'activation E_A à 300 K, à partir de $dlnp/d(1/T)$, à 40 meV et 100 meV respectivement pour $x = 0.044$ et $x = 0.059$.

Il est intéressant de noter que l'énergie d'activation (100 meV) et la résistivité à 300 K ($0.07 \Omega.cm$) d'une couche de 200 nm ($x = 0.059$) sont bien plus basses que celles d'une couche de $1\mu m$ d'épaisseur de même composition (150meV et $1.8\Omega.cm$) (figure III.46 (b)). Cette différence entre les deux couches minces de même composition mais d'épaisseur différente est une indication claire que la couche de $1\mu m$ d'épaisseur ne présente aucune contrainte compressive. Elle se trouve totalement dans la partie isolant de Mott du diagramme de phase, alors que la couche de 200 nm présente des contraintes compressives et se situe toujours dans la zone de transition entre la phase métal et la phase isolant de Mott.

Sur la base des mesures réalisées sur les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 200 nm d'épaisseur, on peut définir un diagramme de phase Température-Composition x en Cr et le comparer avec celui bien connu établi par McWhan et al. [20] pour le matériau stœchiométrique $V_2O_3:Cr$ en volume et sans contrainte. La comparaison des diagrammes de phase (figure III.47) amène plusieurs observations :

- 1- Un abaissement systématique d'environ 50K de la transition métal-AFI pour les couches minces de 200 nm par rapport au matériau en volume. Les études de Shivashankar et al. [16] et de Ueda et al. [15] ont démontré que cette diminution de la température de transition PM-AFI peut être expliquée par une légère non-stœchiométrie $y \approx 0.016$ pour $(V_{1-x}Cr_x)_{2-y}O_3$, ce qui est tout à fait en accord avec les résultats de notre étude.
- 2- Un décalage important de la ligne de transition métal-isolant de Mott vers des taux de chrome plus élevés dans le diagramme de phase (figure III.47). Comme décrit précédemment, ce décalage de $x \approx 0.03$ s'explique par des effets de contraintes compressives au sein des couches minces de 200 nm d'épaisseur.

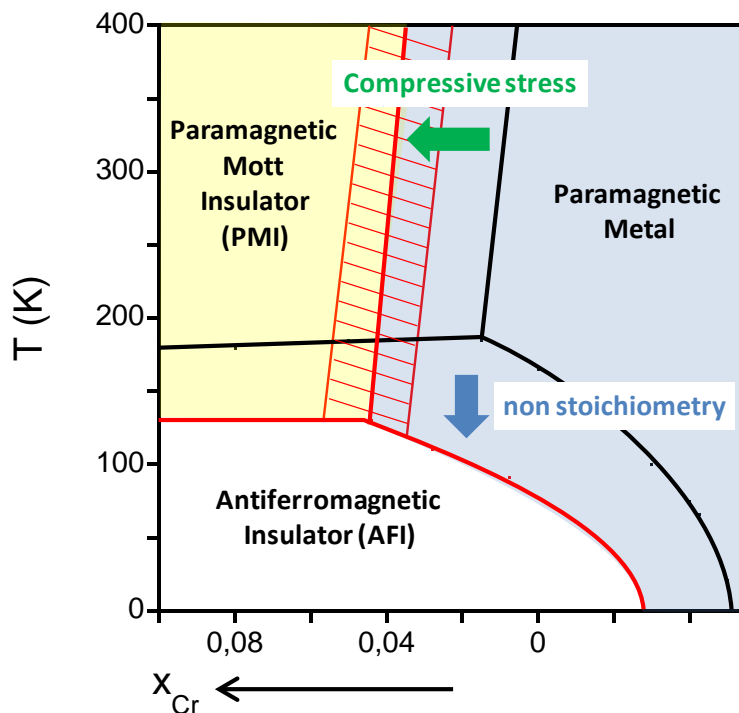


figure III.47 Diagramme de phase Température - composition x en Cr dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Les lignes en noir correspondent au diagramme de phase « standard » établi pour $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ bulk et stœchiométrique [20]. Les lignes rouges correspondent aux lignes de transition observées lors de notre étude sur les couches minces de 200nm d'épaisseur, qui sont à la fois légèrement non-stœchiométriques et présentent des contraintes en compression. La zone rayée en rouge est liée au gradient de contrainte présent dans les couches de 200nm et qui élargi la transition métal-insolant de Mott.

Dans le cadre de notre étude sur les propriétés de transition résistives sous champ électrique, ce décalage significatif de la ligne de Mott pour des couches de 200nm d'épaisseur est quelque chose de très important dont nous devons tenir compte. En effet, il a été montré, notamment dans l'étude réalisée sur les monocristaux de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [25], que le phénomène de transition résistive sous application d'impulsions électriques dans les isolants de Mott était lié à un champ électrique seuil qui dépend directement de la valeur du gap du matériau et donc de sa position dans le diagramme de phase. Or, si une couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 1 μ m à 5% de chrome se situe bien dans la zone isolant de Mott, une couche de même composition mais de 200nm se retrouve dans la zone intermédiaire de transition du fait du décalage de la ligne de Mott liée aux contraintes compressives présentes dans la couche. Le fait de pouvoir savoir où l'on se situe dans le diagramme de phase et comment il évolue en fonction des contraintes et/ou de la non-stœchiométrie est un point crucial pour permettre de réaliser des mémoires résistives de Mott à base de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de manière contrôlée.

III.2.4 Conclusion sur les dépôts de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par co-pulvérisation cathodique magnétron réactive sous Ar/ O_2

Au cours de cette étude du dépôt par co-pulvérisation cathodique magnétron réactive sous Ar/ O_2 , nous avons montré qu'il était possible de synthétiser de manière parfaitement contrôlée des couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pures en l'associant à une étape de recuit *ex situ*. La première étape importante a été la compréhension et la mise au point des conditions de dépôt. L'utilisation de la pulvérisation cathodique en mode réactif n'est pas triviale en soi. Le choix de la co-pulvérisation réactive complique encore un peu plus les mécanismes réactionnels et l'effet des différents paramètres de dépôt sur la morphologie et la composition chimique des couches minces obtenues.

Après l'étude des paramètres de dépôt, nous avons développé une stratégie nous permettant d'obtenir des couches minces cristallisées pures de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ à partir des couches minces amorphes de V-O ou de V-Cr-O obtenues par pulvérisation cathodique. Dans un premier temps, un recuit réducteur en four sous flux d'Ar/ H_2 a été mis en œuvre. Ce type de recuit n'a pas permis d'une part d'avoir des couches stœchiométriques et d'autre part de contrôler cette non-stœchiométrie. Une nouvelle technique de recuit *ex situ* originale a été développée en tube scellé en présence d'un couple Fe/ Fe_3O_4 permettant de contrôler finement la pression partielle en oxygène au sein du tube pendant l'étape de recuit. Cette méthode de recuit s'est avérée très efficace et surtout très reproductible. Elle nous a permis d'obtenir des couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ quasi-stœchiométriques avec une non-stœchiométrie estimée à $y \approx 0.016$ pour $V_{2-y}O_3$ et $(V_{1-x}Cr_x)_{2-y}O_3$. Cette très légère non-stœchiométrie impacte significativement le paramètre de maille et génère un décalage vers les basses températures des transitions PM-AFI pour V_2O_3 et PI-AFI pour $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. En choisissant ce couple, une légère non-stœchiométrie était attendue, puisque la ligne d'équilibre imposée par Fe/ Fe_3O_4 est légèrement éloignée de la ligne de stabilité de V_2O_3 stœchiométrique. Pour aller plus loin, il serait intéressant de trouver un autre couple permettant d'obtenir une couche avec une encore meilleure stœchiométrie³.

Ainsi, notre étude montre l'importance des effets de non-stœchiométrie sur les propriétés électriques des couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. D'autres effets peuvent se combiner aux effets de non-stœchiométrie comme par exemple l'apparition de contraintes compressives dans des couches minces de faibles épaisseurs (200nm) en comparaison des couches épaisses (1 μ m) dans lesquelles la contrainte est relaxée. Nous avons proposée une étude originale⁴ associant un affinement structural des paramètres de maille par la méthode de

³ Dans le cadre d'une collaboration avec Rainer Waser (IWE2 Universität Aachen et Forschungszentrum Jülich), d'autres couples sont actuellement en test dans le cadre de la thèse de Jonathan Rupp

⁴ M. Querré, E. Janod, L. Cario, J. Tranchant, B. Corraze, V. Bouquet, et al., Metal-insulator transitions in $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ thin films deposited by reactive direct current magnetron co-sputtering, Thin Solid Films. doi:10.1016/j.tsf.2015.12.043.

Le Bail à des mesures électriques sur les couches minces qui a permis de distinguer l'influence de chacun de ces deux paramètres : non-stœchiométrie et/ou contraintes compressives internes. L'influence de ces deux paramètres sur la position de la ligne de Mott a été mis en évidence et quantifié. L'apparition de contraintes compressives dans les couches amène à un décalage significatif de la ligne de Mott vers les taux de chrome plus élevés. Notre étude illustre que la maîtrise de ces deux paramètres lors de la synthèse de couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et la compréhension de ces effets sur le diagramme de phase est cruciale pour pouvoir utiliser ces couches minces en tant que matériaux pour mémoires résistives de Mott.

III.3 Synthèse de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par voie chimique en solution par la méthode Pechini

Comme nous l'avons expliqué en préambule de ce chapitre, cette partie concernant la synthèse de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par voie chimique en solution, n'a pas pu être totalement explorée par manque de temps. Cette dernière partie est prospective et permet de faire la preuve de principe.

III.3.1 Stratégie de synthèse

La synthèse par méthode Pechini est une méthode complexe qui permet la polymérisation de citrates métalliques. Dans ce procédé, tout produit chimique commercial qui permet de mettre en solution un élément métallique peut être utilisé. Pour la plupart des éléments le choix est vaste : oxydes, hydroxydes, carbonates, nitrates, etc... Pour la synthèse de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, les précurseurs que nous avons choisis sont l'oxyde de vanadium V_2O_5 et le nitrate de chrome hydraté ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$). L'acide citrique (AC) $C_6H_7O_8$ est utilisé comme agent complexant, le rapport molaire [cation : acide citrique] fixé à [1 : 3].

La partie essentielle du procédé résulte dans l'obtention d'une phase aqueuse aussi stable que possible par dissolution à l'aide d'un solvant approprié (H_2O , HCl , HNO_3 , NH_4OH ,...), puis complexation des cations par l'acide citrique. Ce ligand possède deux atomes donneurs d'électrons capables de former des liaisons de coordination très stables avec les cations permettant d'éviter leur précipitation sous formes d'hydroxydes, formant alors un citrate métallique. Dans un second temps, l'ajout d'éthylène glycol (EG) à la solution permet la formation de fonctions ester qui par chauffage amènent à la polymérisation de la solution et donc à l'obtention d'une résine visqueuse (voir figure III.48).

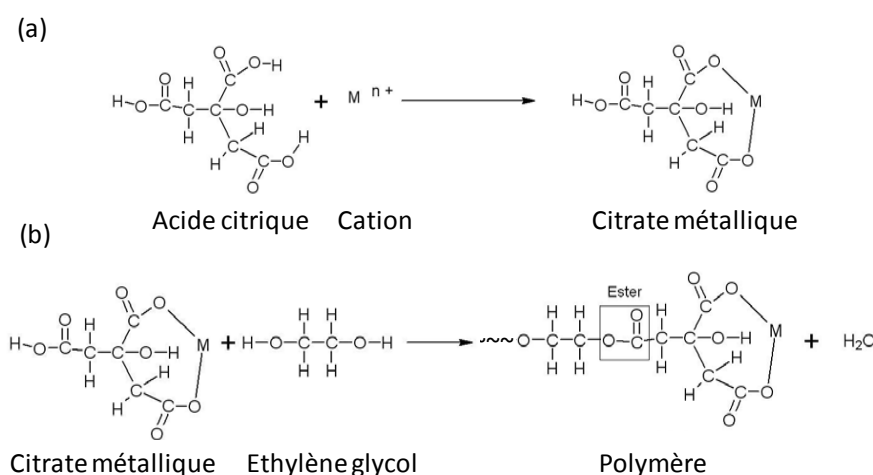


figure III.48 Réactions chimiques mises en jeu dans les différentes étapes du procédé Pechini, (a) Formation du citrate métallique à partir de l'acide citrique et du cation métallique dissout, (b) Réaction de polymérisation par ajout de l'éthylène glycol à la solution contenant les citrates métalliques

Pour la synthèse de nos résines le rapport massique [acide citrique : éthylène glycol] a été fixé à [40 : 60]. Nous avons ainsi réussi à obtenir des résines stables à partir des précurseurs que nous avons choisis. Pour la synthèse de V_2O_3 pur, nous avons utilisé comme réactif l'oxyde de vanadium seul et pour la synthèse de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ nous avons mélangé les deux précurseurs : l'oxyde de vanadium V_2O_5 et le nitrate de chrome hydraté ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$) après leur dissolution respective dans une solution d'acide citrique à $80^\circ C$ sous agitation magnétique (voir figure III.49). Dans notre cas, l'intérêt de la méthode Pechini, est de pouvoir contrôler très facilement la substitution en chrome que l'on souhaite pour la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ dès le départ en ajustant la quantité de réactif ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$) à ajouter lors de la préparation de la résine. De plus, la répartition du chrome vis-à-vis du vanadium sera très bonne car les deux éléments sont dissouts et ensuite mélangés dans une même solution.

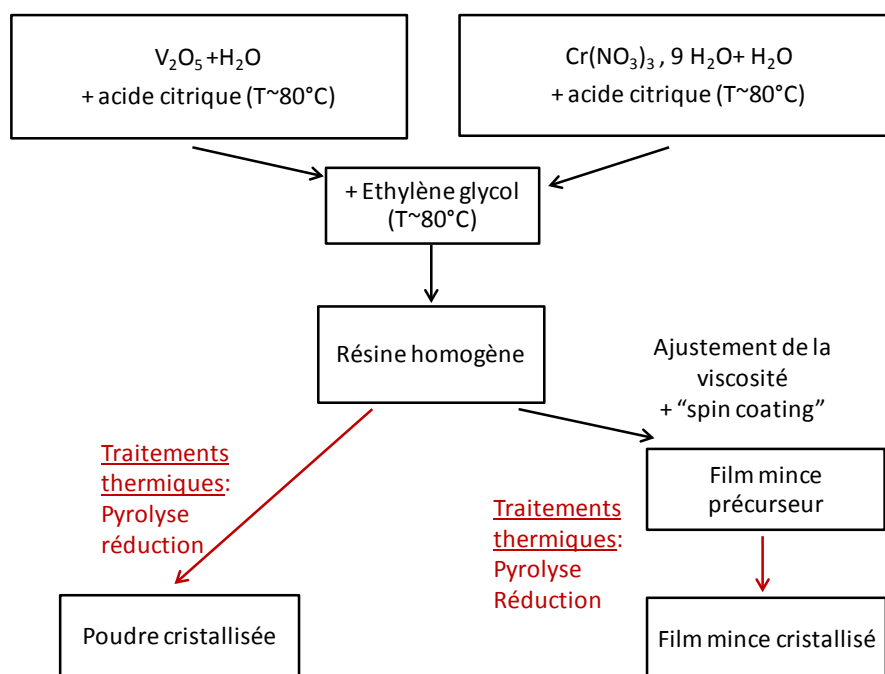


figure III.49 Stratégie de synthèse mise en place pour l'obtention de poudres ou de couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

III.3.2 Synthèse de poudres de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

III.3.2.1 Pré-traitement : Pyrolyse

Pour la synthèse de poudre de V_2O_3 , nous avons réalisé une première étape de prétraitement appelée pyrolyse afin d'obtenir un solide à partir de la résine. La pyrolyse consiste à chauffer la résine sous air, dans un four à moufle, à basse température pendant un temps relativement long avec montée lente en température. On obtient alors un soufflé très friable (voir figure III.50). Le soufflé a généralement une couleur noire, qui est due à la présence de matière organique. Le but de cette étape est d'obtenir une poudre amorphe ou peu cristallisée, afin de pouvoir réaliser les traitements thermiques suivants à des températures suffisamment basses

(autour de 400°C). En effet si le solide est déjà bien cristallisé à cette étape on obtient un oxyde qui n'est pas nécessairement celui que l'on souhaite et les traitements suivant devront se faire à des températures bien plus élevées (par exemple supérieures à 1000°C), faisant perdre alors tout l'intérêt de la méthode Pechini.

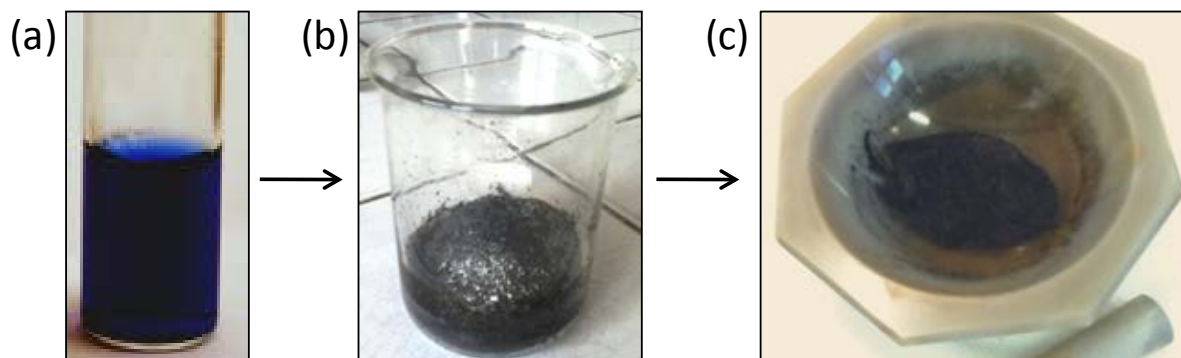


figure III.50 Différentes étapes de la pyrolyse; (a) résine de départ obtenue après dissolution des différents précurseurs dans l'acide citrique et après polymérisation avec l'éthylène glycol; (b) « Soufflé » obtenu après pyrolyse, (c) le soufflé est broyé dans un mortier afin d'obtenir une poudre la plus fine possible.

Nous avons testé différentes températures de pyrolyse afin d'obtenir la poudre souhaitée : 200 , 300 et 450°C pendant 4h avec une montée de $300^\circ\text{C}/\text{h}$. Le soufflé est alors broyé finement et les poudres sont ensuite analysées par diffraction des rayons X. Comme on peut le voir figure III.51, seule la poudre obtenue après pyrolyse à 200°C est amorphe. Les poudres obtenues après pyrolyse à 300 et 450°C sont cristallisées et on retrouve le précurseur V_2O_5 qui correspond à l'oxyde de vanadium le plus oxydé de la famille des oxydes de vanadium. Cependant il est important de noter que la poudre obtenue après pyrolyse à 450°C est redevenue totalement orange vif (couleur du précurseur V_2O_5), alors que la poudre obtenue après pyrolyse à 300°C est marron foncé, ce qui laisse penser qu'une partie non négligeable de la poudre est toujours amorphe et que celle-ci contient encore des composés organiques, signifiant que la cristallisation de V_2O_5 à 300°C est incomplète.

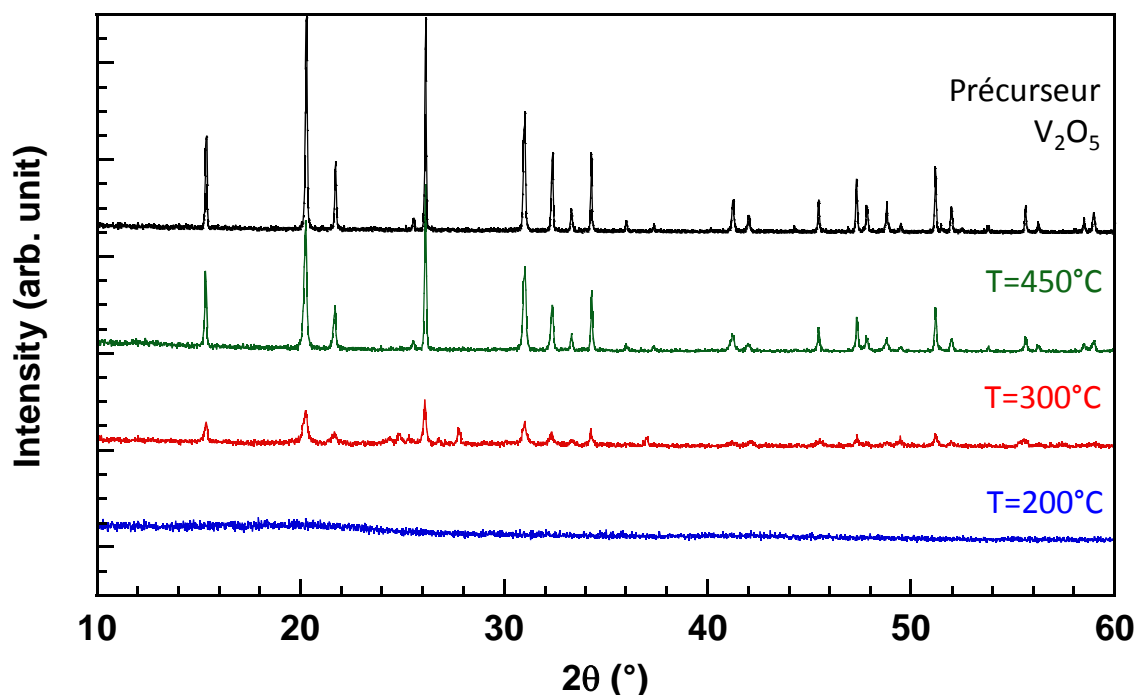


figure III.51 Diagrammes de diffraction des rayons X de poudres après pyrolyse de la résine à différentes températures ($T=200^{\circ}\text{C}$, 300°C , 450°C) et comparaison avec la poudre du précurseur V_2O_5 utilisé pour la synthèse de la résine.

III.3.2.2 Réduction en four sous flux de dihydrogène gazeux

La poudre obtenue peut alors subir les traitements thermiques nécessaires à l'obtention de la phase V_2O_3 cristallisée. La pyrolyse préalablement réalisée, donne comme on a pu le voir dans la partie précédente un solide comportant une quantité importante d'oxygène, soit du fait de la présence de carbonates soit à la cristallisation de V_2O_5 qui est la phase ayant le degré d'oxydation le plus élevé des oxydes de vanadium. La phase V_2O_3 étant l'une des phases les moins oxydée, l'étape suivante consiste donc en une étape de réduction. Les différentes poudres obtenues par pyrolyse ont été traitées dans un four tubulaire sous flux d' H_2 pur à $400^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ (voir figure III.52). Préalablement au traitement sous flux d' H_2 , un flux inerte de d'azote est introduit dans le tube pendant quelques heures afin de ne plus avoir d'air dans le four et donc d'oxygène.

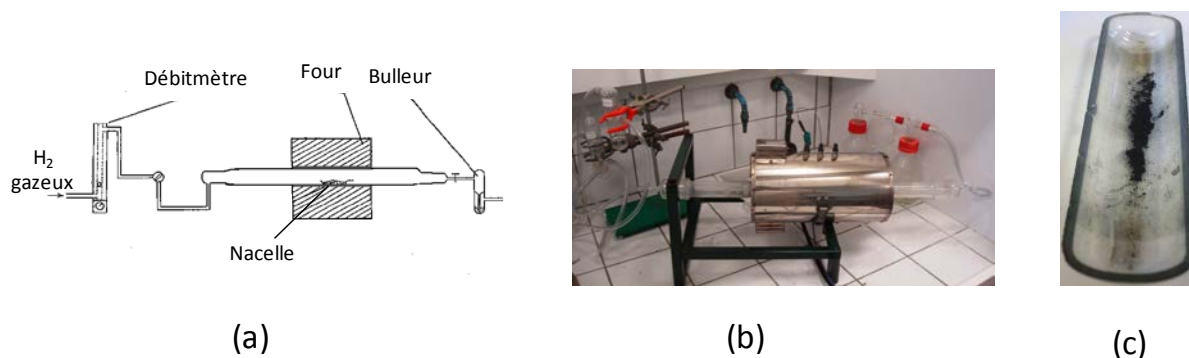


figure III.52 (a) Schéma et (b) photo du montage expérimental du four sous flux utilisé pour les réductions sous flux d' H_2 pur. (c) La poudre est alors placée dans une nacelle au point chaud du tube.

Les poudres ainsi traitées sont ensuite broyées finement et analysées par diffraction des rayons X. Comme on peut le voir sur la figure III.53, la poudre préalablement traitée à 200°C en pyrolyse est toujours amorphe après réduction, vraisemblablement en raison de la présence trop importante de résidus organiques avant réduction. La poudre ayant subi une pyrolyse à la plus haute température à savoir 450°C, a bien réagi et laisse apparaître la formation de plusieurs phases oxydées du vanadium dont la phase V_2O_3 . En regardant la figure III.54 on constate la présence de V_2O_3 mais aussi d'une phase d'oxyde de vanadium de degré d'oxydation plus élevé à savoir VO_2 (carrés verts figure III.53). Ceci s'explique probablement par le fait que la poudre a subi une étape de pyrolyse à trop haute température. En effet après pyrolyse à 450°C la poudre a évacué toutes les espèces carbonées et n'est plus du tout amorphe. Il est alors difficile de réduire efficacement la poudre de V_2O_5 bien cristallisé obtenue après pyrolyse à trop haute température, même sous flux d' H_2 pur. La réduction ne pouvant être parfaitement efficace, une partie de la poudre a bien été réduite, mais une autre partie est restée à un degré d'oxydation plus élevé.

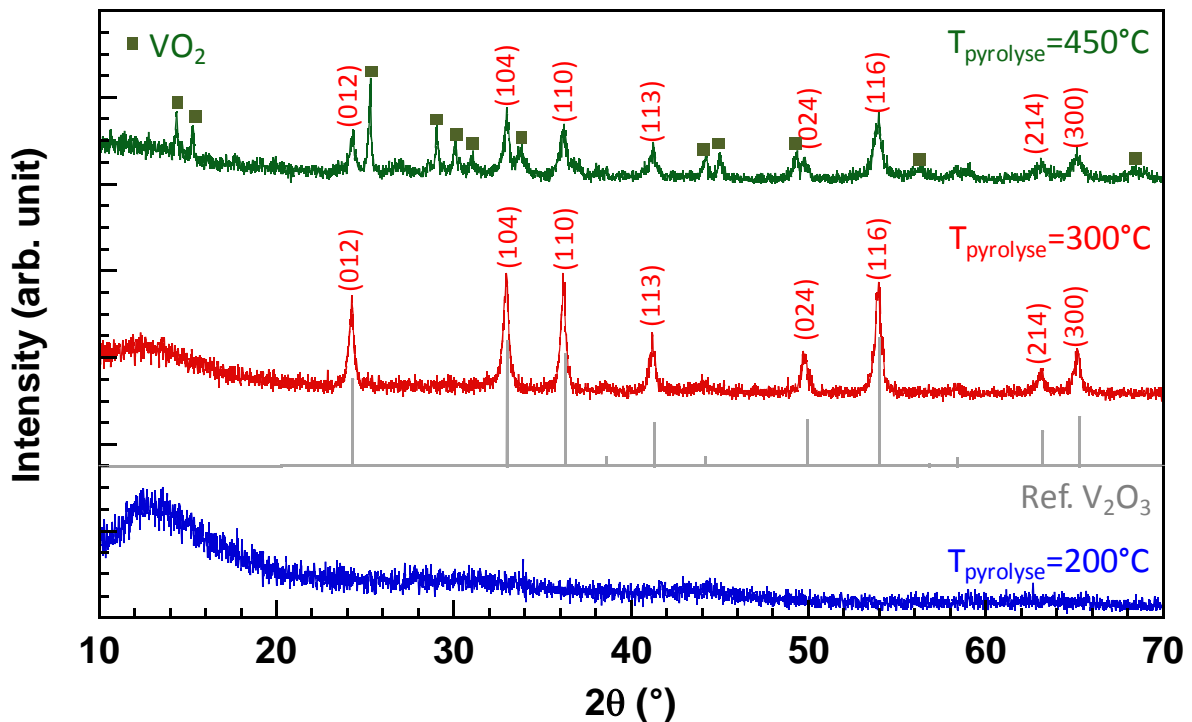


figure III.53 Poudres analysées par diffraction des rayons X après réduction sous flux d' H_2 pur à 400°C/4h pour les poudres obtenues après pyrolyse de la résine à différentes températures ($T=200^\circ C$, $300^\circ C$, $450^\circ C$).

La poudre ayant subi une pyrolyse à une température intermédiaire de 300°C, permet d'obtenir, après réduction à 400°C/4h, l'obtention de V_2O_3 pur, correspondant à la fiche JCPDS [01-085-1404 34-187] (figure III.53). Il faut tout de même noter que la cristallisation n'est pas totale et qu'il reste très probablement une partie de poudre sous forme amorphe caractérisée par l'épaule visible dans le diagramme de diffraction X autour de $2\theta=13^\circ$.

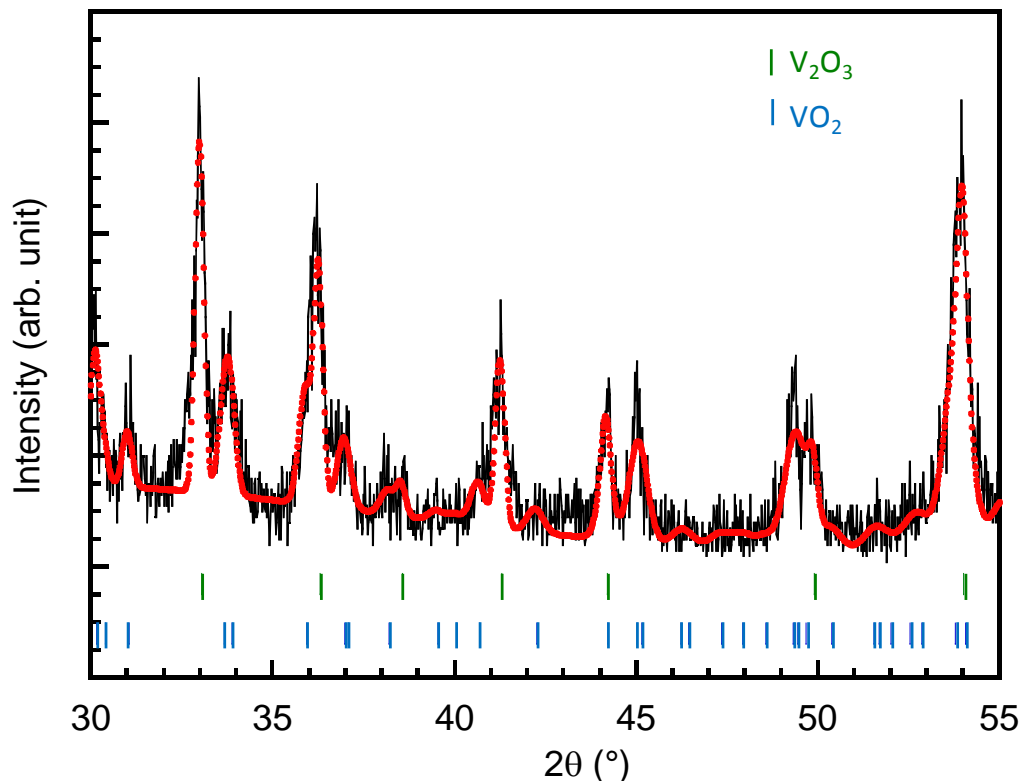


figure III.54 Diagramme de diffraction X de la poudre pyrolysée à 450°C après l'étape de réduction à 400°C, sur lequel on observe bien la présence de deux phases d'oxydes de vanadium : la phase V_2O_3 (en vert sur le diagramme) que l'on souhaite obtenir, mais aussi la présence d'une autre phase d'impureté correspondant à une phase de degré d'oxydation plus élevé VO_2 (en bleu).

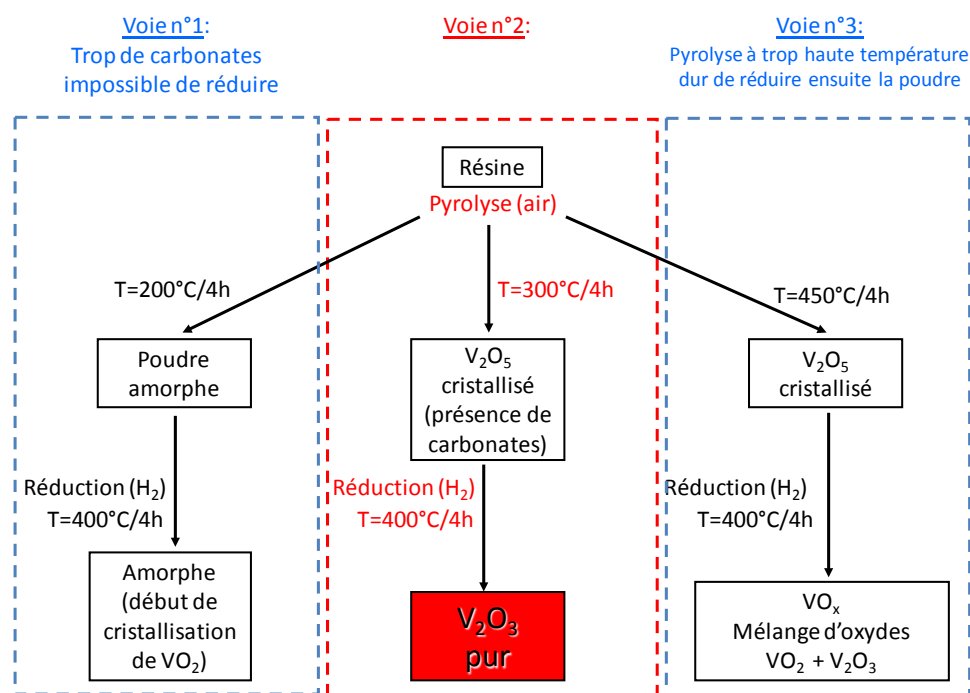


figure III.55 Résumé des différents traitements thermiques utilisés dans le but d'obtenir de la poudre de V_2O_3 pure.

Pour la synthèse de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ les traitement thermiques ayant permis d'obtenir la poudre de V_2O_3 pur sont appliqués à la résine préparée avec le rapport molaire [V :Cr] à [95 :5], afin d'obtenir une poudre (ou plus tard une couche mince) de V_2O_3 substitué 5%Cr. On obtient bien, de la même façon que pour la synthèse de V_2O_3 , une poudre pure de $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$. On peut d'ailleurs noter, pour la poudre substituée au chrome, la disparition de l'épaule observé pour la poudre de V_2O_3 pur autour de $2\theta=13^\circ$, ce qui laisse penser que la totalité de la poudre a bien cristallisé.

III.3.2.3 Mesure du taux de chrome pour $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Le taux de chrome contenu dans la poudre peut être évalué de deux manières différentes, dont une méthode directe de dosage chimique par EDXS. Comme on peut le voir sur la figure III.56 on retrouve bien un taux de chrome de 5% avec un ratio [V :Cr]=[95 :5] correspondant à la phase $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$.

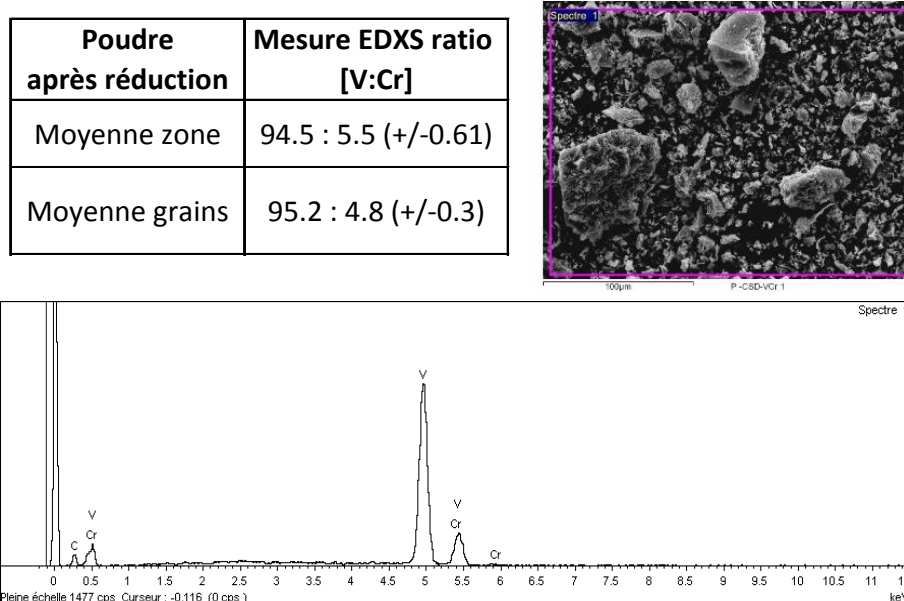


figure III.56 Mesure EDXS sur la poudre de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenue par méthode Pechini après pyrolyse à $300^\circ C$ puis réduction à $400^\circ C$.

La deuxième méthode, indirecte, consiste à analyser les diagrammes de diffraction X des poudres obtenues. Comme décrit dans la littérature notamment par McWhan et al. [21] (voir chapitre 2) les paramètres de maille évoluent en fonction de la teneur en chrome dans la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Dans notre cas il est d'ailleurs assez facile de différencier une poudre de V_2O_3 pur d'une poudre contenant environ 5% de chrome. En effet $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ subit à partir d'une substitution de 2.2% de chrome une brusque transition structurale, liée au franchissement de la ligne de Mott. On observe alors un saut brusque du volume de maille, tout en gardant la même structure cristalline. Cette forte augmentation du volume de maille peut aisément se voir en diffraction des rayons X avec un décalage notable des pics de diffraction qui sont directement dépendant des valeurs de paramètres de maille. La figure III.59 montre l'influence de la teneur en chrome sur les paramètres de mailles dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

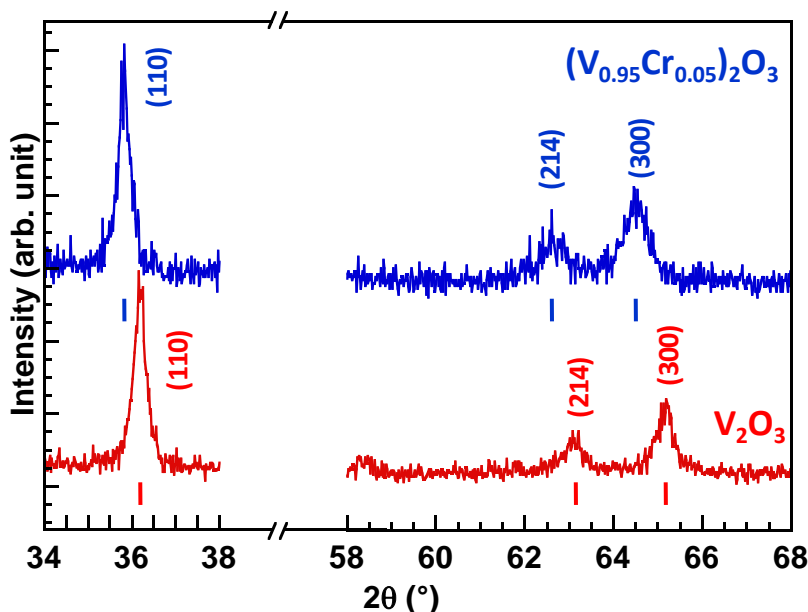


figure III.57 Illustration du décalage des raies de diffraction entre V_2O_3 pur (rouge) et $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ (bleu). Les tirets correspondent à la position de référence des pics de diffraction pour des poudres de V_2O_3 (en rouge - fiche JCPDS # 00-034-0187) et de $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ (en bleu - fiche JCPDS # 01-085-1402)

Nous avons donc calculé ces paramètres de maille par affinement des diagrammes de diffraction X, en utilisant la méthode de Le Bail pour les deux poudres (celle sans chrome et celle avec 5% de chrome) obtenues par synthèse Pechini. Après affinement on trouve pour la poudre sans chrome des paramètres de maille proches de ceux de la phase V_2O_3 pur (voir figure III.58): $a=4.9566 \text{ \AA}$, $c=13.999 \text{ \AA}$ soit un rapport $c/a=2.824$ et un volume de maille $V=298 \text{ \AA}^3$. De même pour la poudre contenant le chrome on trouve les paramètres de maille suivant : $a=4.999 \text{ \AA}$, $c=13.919 \text{ \AA}$ soit un rapport $c/a=2.784$ et un volume de maille $V=301 \text{ \AA}^3$ correspondant à la phase substituée par 5% de chrome $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$. Comme attendu, on observe bien une évolution importante des paramètres de maille liée à la transition de Mott associée à une augmentation brusque du volume de maille comme on peut le voir figure III.59 où sont placés les deux poudres (points bleus) obtenues par méthode Pechini en comparaison avec les données de la littérature mesurées aussi sur poudres (points rouges), ainsi que leur position dans le diagramme de phase théorique [22].

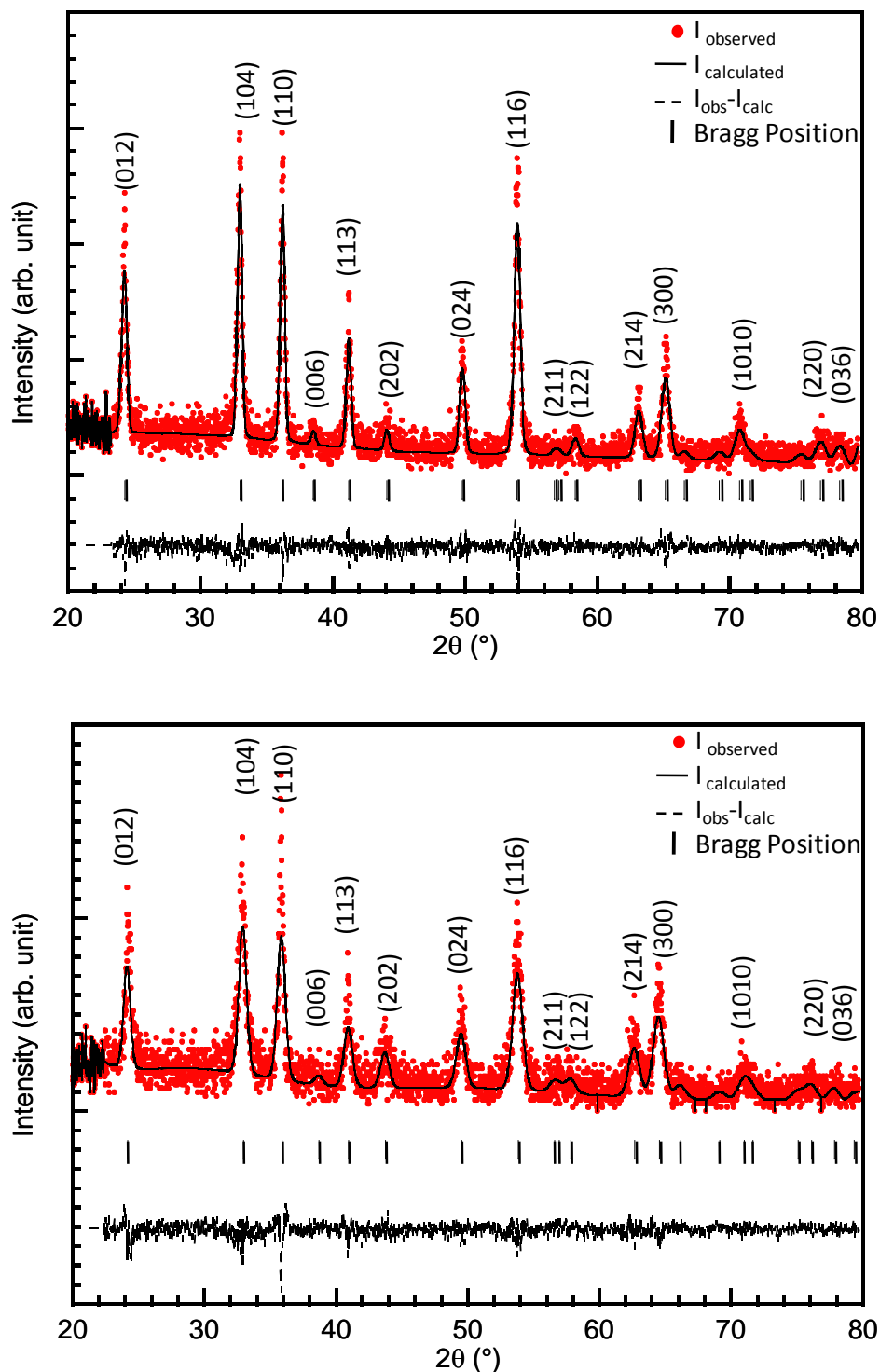


figure III.58 Affinement de Le Bail des diagrammes de diffraction X obtenus pour la poudre de V_2O_3 et celle de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$; les paramètres de maille extraits donnent pour V_2O_3 : $a=4.9566 \text{ \AA}$, $c=13.999 \text{ \AA}$ soit un rapport $c/a=2.824$ et un volume de maille $V=298 \text{ \AA}^3$ et pour $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$: $a=4.999 \text{ \AA}$, $c=13.919 \text{ \AA}$ soit un rapport $c/a=2.784$ et un volume de maille $V=301 \text{ \AA}^3$ correspondant bien à la phase substituée avec 5% de chrome $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$.

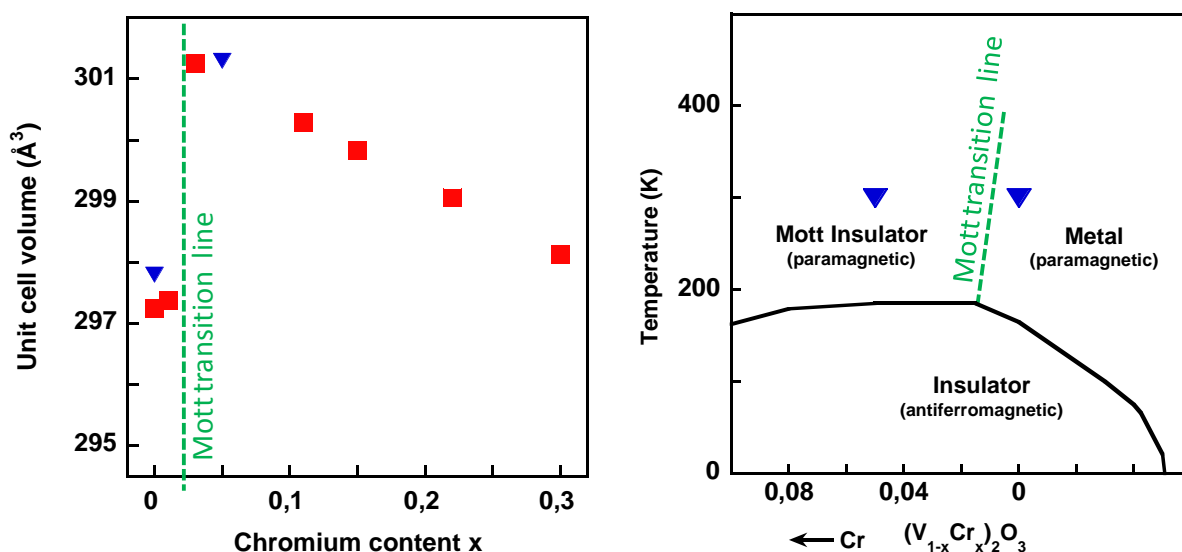


figure III.59 (a) Volume de maille en fonction de la teneur en chrome x pour la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Le volume de maille est déterminé par affinement de Le Bail des poudres de V_2O_3 et de $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ analysées par diffraction des rayons X (triangles bleus) en comparaison avec les données de la littérature (carrés rouges) [22]; (b) Position dans le diagramme de phase Température- Taux de Chrome, des deux types de poudres synthétisées V_2O_3 et de $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$.

III.3.3 Mise en forme en couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par spin-coating

Comme nous l'avons montré dans la section précédente il est possible de synthétiser des poudres de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par méthode Pechini. Après cette étude préliminaire, le but est de synthétiser des couches minces à partir des résines obtenues. Nous avons choisi d'utiliser la technique de « spin-coating » ou centrifugation. Cette technique consiste à déposer quelques gouttes de résine sur un substrat en rotation, maintenu par un système d'aspiration. Du fait de la rotation du substrat, la solution s'étale par centrifugation (figure III.60). Comme la plupart des méthodes de dépôt chimique en solution, la viscosité de la résine est un paramètre crucial qui influence directement les dépôts, en qualité et en épaisseur.

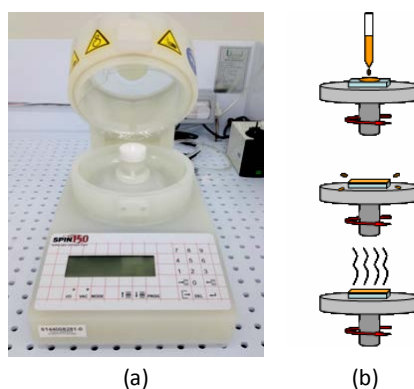


figure III.60 (a) Spin-coater « spin 150 » de SPS Europe utilisé pour la mise en forme en couches minces, (b) Principe du dépôt par spin-coating.

L'ajustement de la viscosité, en ajoutant de l'eau ou en l'évaporant par simple chauffage de la solution aqueuse préparée, permet de contrôler l'épaisseur des dépôts qui peut être estimée par la formule:

$$h = \alpha * \left(\frac{3\eta m}{2\rho\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

où : m est la vitesse d'évaporation ω la vitesse de rotation, η la viscosité de la solution, ρ la densité de la solution et α est un simple coefficient de proportionnalité.

Il est donc possible de contrôler l'épaisseur du film déposé à l'aide des différents paramètres que sont : la viscosité de la solution, la vitesse de rotation du substrat, le temps de rotation, la quantité de solution déposée, ainsi que la mouillabilité de la résine sur le substrat choisi.

Lors de cette étude nous avons travaillé avec un spin-coater « spin 150 » de chez « SPS Europe » (figure III.60) avec les paramètres suivant : 1000 rpm – 3s puis 3000 rpm – 20s (rpm : rotations par minute). Préalablement au dépôt, la viscosité des résines a été ajustée à 52cP à l'aide d'un viscosimètre *Brookfield DVII+ Pro viscosimeter*, afin de bien répartir la solution à la surface du substrat tout en étant assez visqueuse pour adhérer au substrat lors de la rotation. Pour cette étude prospective, une seule couche a été déposée par échantillon.

Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium orienté (100) de 10 x 10 mm², préalablement nettoyés avec une solution commerciale de RBS diluée au dixième (solution alcaline à base de tensio-actifs utilisée pour le nettoyage des substrats pour des applications en électronique) chauffée à 80°C afin de permettre une meilleure adhérence de la résine sur le substrat. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée puis à l'isopropanol avant d'être séchés. Malheureusement les essais réalisés sur ce substrat lors de cette étude prospective n'ont pas permis d'obtenir des couches homogènes après recuit, la résine ayant tendance à se rétracter rapidement au début de la phase de traitement thermique post-dépôt. Après traitement thermique sous H₂, on observe alors des agrégats répartis sur la surface du substrat et des zones à nu sans aucune matière (figure III.61).

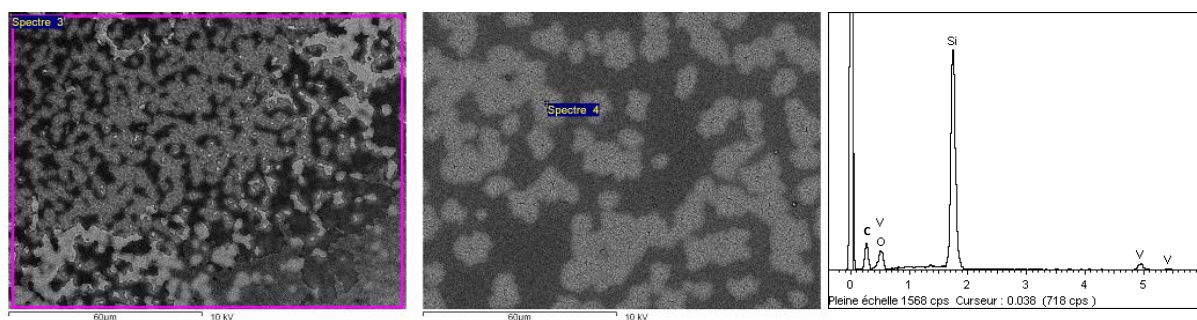


figure III.61 Images obtenues par microscopie électronique à balayage de la surface d'une couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenue par méthode Pechini déposée par spin-coating sur un substrat de Si orienté (100), on constate une mauvaise répartition de la matière à la surface du substrat avec la formation d'agrégats et la présence de zones sans aucune matière. L'analyse EDXS de la couche ne permet pas de doser le chrome, vraisemblablement en raison de la très faible épaisseur qui ne permet pas non plus d'obtenir un diagramme de diffraction des rayons X.

Afin de s'affranchir de la difficulté d'adhérence sur silicium, des essais ont été réalisés sur substrats de saphir orienté $(110)_{\text{Rhombodrique}}$. La diffraction des rayons X montre que le dépôt est cristallisé et laisse apparaître la phase V_2O_3 orientée (figure III.62). Cela semble assez probable car V_2O_3 possède une structure corindon Al_2O_3 correspondant justement au substrat de saphir avec un désaccord de maille assez faible (4.1% selon a et 7.8% selon c), qui permet d'envisager une épitaxie. Ce résultat est préliminaire et les dépôts de V_2O_3 ou de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par spin-coating mériteraient une étude plus approfondie, qui n'a pu être réalisée faute de temps.

Sur silicium il est notamment possible d'envisager notamment un prétraitement de séchage sur plaque chauffante, juste après dépôt par spin-coating afin d'évaporer rapidement les solvants et de figer ainsi la couche avant d'effectuer les différents traitements thermiques. Ou encore par ajout de ligands dans la résine afin de contrôler le potentiel zeta de la solution et ainsi de diminuer l'angle de contact entre la solution et le substrat afin d'améliorer la mouillabilité.

Cependant cette étude prospective montre qu'il est possible de synthétiser les phases V_2O_3 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pures par la méthode Pechini et donne une preuve de principe quant à la réalisation de couches minces d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par ces méthodes de chimie en solution.

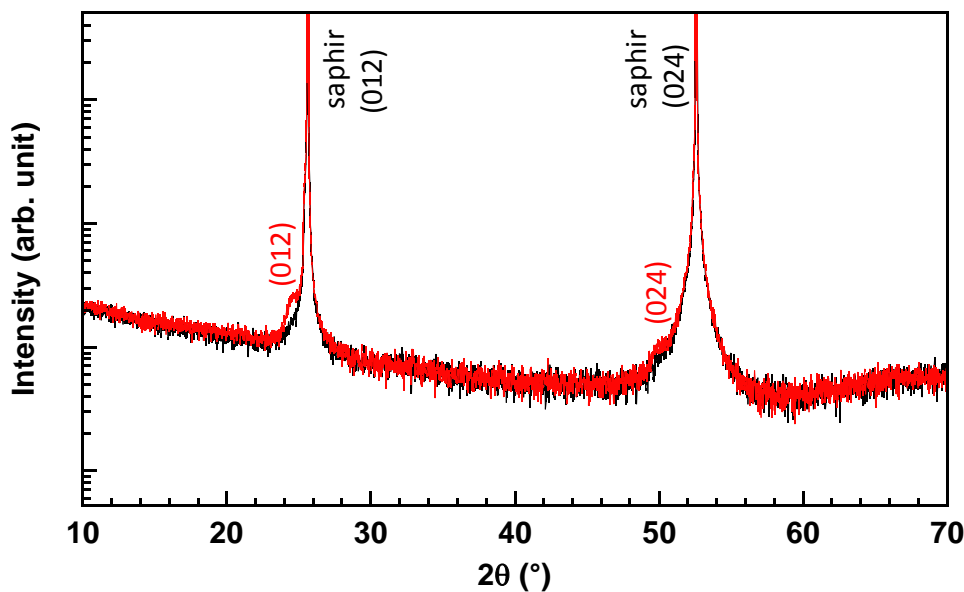


figure III.62 Diagramme de diffraction X d'une couche mince de $(V_{0.95}Cr_{0.05})_2O_3$ déposée par spin-coating sur substrat de saphir orienté R.

III.4 Conclusion sur le dépôt de couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

Lors de ce chapitre nous avons décrit la synthèse de couches minces de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ par trois techniques de dépôts différentes.

Dans un premier temps nous avons utilisé la PLD afin d'obtenir rapidement des couches de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Pour cela nous avons du mettre en place la stratégie adéquat, avec le dépôt sous vide sans ajout de gaz à partir d'une cible composite V_2O_5/Cr_2O_3 que nous avons synthétisée. L'étude des différents paramètres de dépôt (fréquence d'impulsion laser, temps de dépôt, température, etc...) nous a permis de trouver les conditions nécessaire à la synthèse de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pur et assez denses pour être utilisée en structure MIM, nécessaires pour la réalisation de mémoires résistives de Mott.

Dans une seconde partie nous avons décrit la synthèse des couches minces par co-pulvérisation réactive magnétron. La première étape a consistée à caractériser finement les conditions de dépôt, ce qui était nécessaire pour obtenir les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Pour cela nous avons étudié les tensions de cible et les vitesses de dépôt en mode mono-cible et co-pulvérisation, en plasma neutre et en plasma réactif Ar/O₂. Ensuite nous avons étudié le dépôt de couches minces de V-Cr-O par co-pulvérisation réactive. Nous avons trouvé les conditions de dépôt permettant d'obtenir les couches minces d'isolant de Mott souhaitée avec un taux de chrome de 5%.

Nous avons au cours de cette étude développé une technique de recuit *ex situ* adapté à la synthèse de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pur et stœchiométrique. Pour cela nous avons utilisé un couple Fe/Fe₃O₄ permettant de piloter finement la pression partielle pendant l'étape de cristallisation, nécessaire à l'obtention de couches stœchiométrique. Par cette méthode nous avons obtenu des couches de V_2O_3 avec des propriétés électriques très proches de celles de monocristaux avec une transition PM-AFI de quasiment 7 ordres de grandeur, ce qui n'a jamais été référencé jusqu'ici dans la littérature.

Nous avons aussi, lors de cette étude, montré l'influence des différents paramètres de dépôt sur les transitions isolant-métal. Notamment, en combinant étude cristallographique, mesures électriques et EDXS nous avons réussi à montrer que l'épaisseur de nos couches avait une influence sur leurs propriétés électriques, de même que la légère non-stœchiométrie inhérente au recuit.

Dans la dernière partie de ce chapitre nous avons montré rapidement qu'il était possible par la méthode Pechini d'obtenir des poudres de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, mais aussi d'obtenir des couches minces. Même si ce travail n'a pas pu être approfondi, faute de temps, il constitue une preuve de principe.

Chapitre 4

Dispositifs de mémoires résistives de Mott - Etude des performances mémoires

Ce chapitre est dédié à la réalisation de micro-dispositifs de mémoires résistives de Mott à partir de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et à l'étude des performances mémoires associées à ces dispositifs. La première partie de ce chapitre consiste en une description des substrats patternés développés au laboratoire et utilisés pour notre étude. Ces dispositifs nous permettent de réaliser des cellules mémoires de Mott de dimensions latérales submicroniques (entre $2\mu m$ et $100nm$) à partir de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ que nous avons déposées soit par ablation laser soit par pulvérisation magnétron. La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux résultats obtenus sur les dispositifs à base de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de $880nm$ d'épaisseur obtenues par pulvérisation magnétron. Les protocoles utilisés sont ceux issus des travaux sur les mémoires de Mott à base de GaV_4S_8 et nous avons évalué les performances de ces dispositifs (amplitude de la transition, endurance, temps de rétention, effet de la diminution de la taille de cellule). La troisième partie est consacrée aux dispositifs à bases de couches minces PLD de $180nm$ d'épaisseur. Pour ces dispositifs, nous décrirons l'optimisation des protocoles de pulses pour le SET et le RESET, avec des mesures expérimentales, et à l'aide de modélisation numérique par la méthode des éléments finis.

Enfin, les performances mémoires de ces dispositifs seront comparées à celles des mémoires Flashs existantes et évaluées de manière à être en accord avec les objectifs ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) concernant les mémoires émergentes.

CHAPITRE 4 DISPOSITIFS DE MEMOIRES RESISTIVES DE MOTT – ETUDE DES PERFORMANCES MEMOIRES	177
IV.1 Réalisation et description des micro-dispositifs mémoires	179
IV.1.1 Choix du matériau d'électrode.....	179
IV.1.2 Description des substrats patternés	180
IV.1.3 Réalisation et caractérisation des dispositifs MIM TiN/(V _{1-x} Cr _x) ₂ O ₃ /TiN.....	181
IV.1.4 Circuit de mesure des dispositifs MIM TiN/(V _{1-x} Cr _x) ₂ O ₃ /TiN.....	185
IV.2 Transitions résistives non-volatiles dans les couches minces de (V _{1-x} Cr _x) ₂ O ₃ synthétisées par pulvérisation magnétron	185
IV.2.1 Transitions non-volatiles et cyclage.....	185
IV.2.2 Endurance en cyclage	186
IV.2.3 Evolution du rapport R _{OFF} /R _{ON} en fonction de la taille de cellule.....	188
IV.2.4 Rétention	189
IV.2.5 Conclusion sur les performances mémoires des dispositifs obtenus à partir de couches magnétron	190
IV.3 Transitions résistives non-volatiles dans les couches minces de (V _{1-x} Cr _x) ₂ O ₃ synthétisées par ablation laser pulsé	191
IV.3.1 Rappels théoriques sur le contrôle du SET et RESET.	191
IV.3.2 Optimisation expérimentale du protocole de pulses.....	192
IV.3.2.1 Création du filament : optimisation du 1 ^{er} SET	192
IV.3.2.1.A Modélisation thermique du 1 ^{er} SET : Etat natif (64kΩ) → Etat bas (6kΩ).....	193
IV.3.2.1.B Optimisation expérimentale du 1 ^{er} SET : Multi-pulse → Mono-pulse	195
IV.3.2.2 1 ^{er} RESET : Coupure partielle du filament.....	196
IV.3.2.3 Optimisation du 2 ^{ème} SET – Reformation du filament.....	196
IV.3.2.3.A Optimisation de la tension de 2 ^{ème} SET	196
IV.3.2.3.B Optimisation de la durée de 2 ^{ème} SET.....	197
IV.3.2.4 Optimisation du RESET	198
IV.3.2.4.A Modélisation thermique du RESET.....	198
IV.3.2.4.B Optimisation expérimentale du RESET.....	200
IV.3.3 Cyclages	200
IV.4 Résumé des performances mémoires	201
IV.5 Améliorations récentes et perspectives	203

Nous avons montré, dans le chapitre précédent, qu’il était possible de synthétiser des couches minces d’isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, bien contrôlées en termes de pureté, de qualité cristalline, de taux de chrome et de stœchiométrie en oxygène par deux techniques de dépôt : l’ablation laser pulsé et la co-pulvérisation cathodique magnétron sous gaz réactif. La dernière étape consiste à réaliser les dispositifs mémoires à partir de ces couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, afin de mettre en évidence l’existence de transitions résistives non-volatiles dans ces couches minces d’isolant de Mott.

IV.1 Réalisation et description des micro-dispositifs mémoires

Les micro-dispositifs de mémoires résistive de Mott que nous avons réalisés sont basés sur une architecture de type MIM (Métal/Isolant/Métal), dans laquelle la couche mince du matériau actif, ici en l’occurrence l’isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, est située entre deux électrodes conductrices. Cette architecture extrêmement simple, est déjà utilisée dans de nombreux types de mémoires émergentes, en particulier dans la plupart des mémoires résistives ReRAM. L’avantage d’une telle architecture est justement sa simplicité de réalisation, qui permet notamment de diminuer facilement les dimensions de la cellule, ce qui n’est pas le cas pour les mémoires Flash composées de transistors.

IV.1.1 Choix du matériau d’électrode

Nous avons, dans un premier temps, étudié les dépôts de V_2O_3 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ sur différents matériaux d’électrodes, tels que Pt, Au/Ti, Mo ou encore TiN. Nous avons montré dans le chapitre 3 pour les dépôts par PLD, que le Pt n’était pas adapté aux températures de cristallisation de V_2O_3 , et amenait la formation de cloques au niveau de la couche mince active. Pour les dépôts sur Au, nous avons observé le même type de phénomènes avec un délaminage de l’électrode, et l’apparition de cloques lors d’un recuit à $T=500^\circ C$ (voir figure IV.1), ce qui rend ce matériau inutilisable. Dans le cas du Molybdène, nous avons rencontré des problèmes de réactivité vis-à-vis des couches de V_2O_3 et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Cette couche joue alors le rôle de réservoir à oxygène. Celui-ci diffuse au niveau du Molybdène pour former une couche intermédiaire d’oxyde de molybdène MoO_3 , et rend la couche de V_2O_3 ou $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, sous-stœchiométrique en oxygène. Or nous souhaitons absolument éviter la présence d’électrodes actives dans un processus RedOx, de manière à ne pas mettre en jeu à la fois des mécanismes de transition de type Mott et de type VCM (voir chapitre I, section I.2.1.3).

C’est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à TiN, matériau métallique relativement neutre vis-à-vis de l’oxygène et stable à la température de recuit ($500^\circ C$). Avec ce type d’électrode, nous n’avons pas observé de réaction à l’interface ou de délamination.

Nous avons ainsi validé l'utilisation du TiN en tant que matériau d'électrode, pour les micro-dispositifs de type structure MIM TiN/(V_{1-x}Cr_x)₂O₃/TiN.

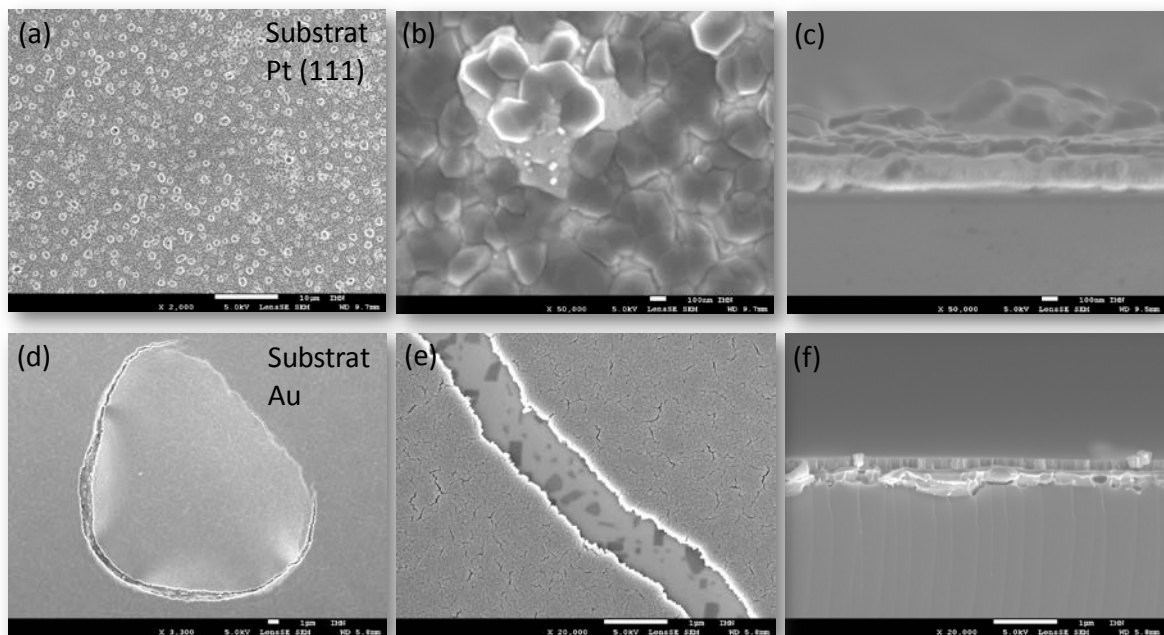


figure IV.1 Exemples de délaminations, de craquelures, et de cloques, liées au matériau de l'électrode inférieure de Pt (a), (b) et (c) et d'Au (d),(e) et (f) après recuit de la couche mince de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ à 500°C.

IV.1.2 Description des substrats patternés

Durant cette thèse, nous avons travaillé sur des dispositifs mémoire miniaturisés basés sur des substrats patternés. Ces derniers ont été conçus à l'IMN par Julien Tranchant (ingénieur Ouest valorisation) dans le cadre d'un programme de maturation et réalisés à l'IETR à Rennes. Au cours de ses travaux, les étapes technologiques pour la réalisation de démonstrateurs miniaturisés, avec des cellules mémoires de dimensions latérales submicroniques (taille entre 10 µm et 100 nm), ont été développées. Ainsi, plusieurs types de substrats étaient disponibles pour réaliser des dispositifs miniaturisés, à base de couches minces de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃, et tester ainsi, les propriétés de nos couches minces.

Ces dispositifs mémoires miniaturisés se présentent sous la forme d'une puce de 8×8mm², sur laquelle se trouvent 20 lignes de TiN (voir figure IV.2), qui correspondent aux électrodes inférieures de la structure MIM. Chacune des lignes a ses extrémités découvertes, alors que le reste est recouvert de Si₃N₄ isolant. Cependant, un trou de diamètre bien contrôlé est gravé dans le Si₃N₄, au centre de chaque ligne, jusqu'au niveau du TiN de l'électrode inférieure, comme on peut le voir sur le schéma figure IV.3 (a), et sur le cliché MEB figure IV.2. Dans cet exemple, le trou qui délimitera la cellule mémoire a pour dimension : 1.6×1.6µm².

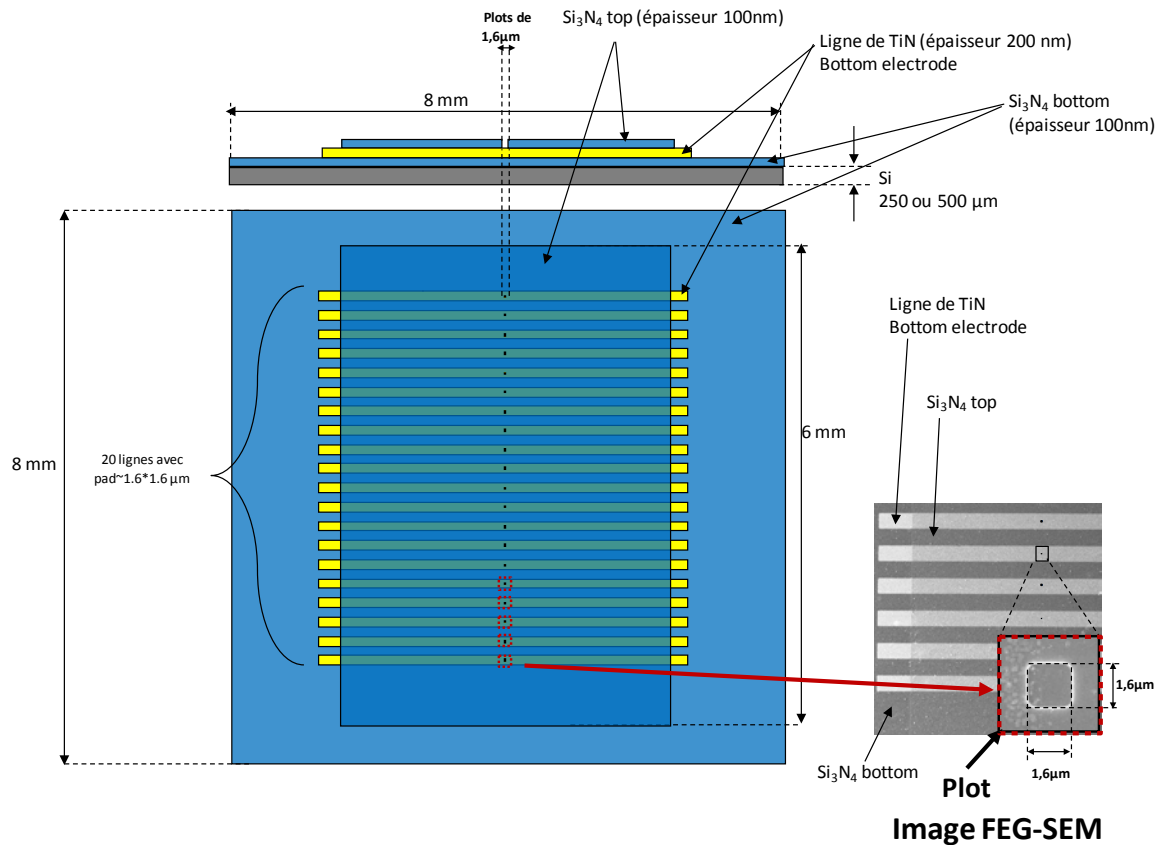


figure IV.2 Schéma en vue du dessus d'une puce utilisée pour réaliser les structures MIM $\text{TiN}/(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3/\text{TiN}$, on voit en jaune les 20 lignes correspondant aux électrodes inférieures de TiN. Au centre de chaque ligne se trouve un trou qui correspondra à la cellule mémoires une fois réalisé le dépôt de $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ ainsi que le dépôt de l'électrode supérieure de TiN. En insert se trouve un cliché MEB montrant le trou correspondant à la cellule.

IV.1.3 Réalisation et caractérisation des dispositifs MIM $\text{TiN}/(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3/\text{TiN}$

Le dépôt de la couche mince de $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ est effectué directement sur la puce, à l'aide d'un masque solide permettant de remplir les plots, tout en gardant les parties extérieures des lignes de TiN intactes, afin de réaliser les reprises d'électrodes inférieures après dépôt. Après dépôt, un recuit *ex situ* à 500°C est réalisé afin de cristalliser la couche mince de $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$. Une dernière étape est ensuite nécessaire : le dépôt de l'électrode supérieure de TiN. Celui-ci est réalisé par pulvérisation magnétron réactive de Ti sous Ar/N_2 toujours à l'aide d'un masque solide. Une fois ces différentes étapes réalisées, on obtient notre structure MIM $\text{TiN}/(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3/\text{TiN}$, comme on peut le voir figure IV.3.

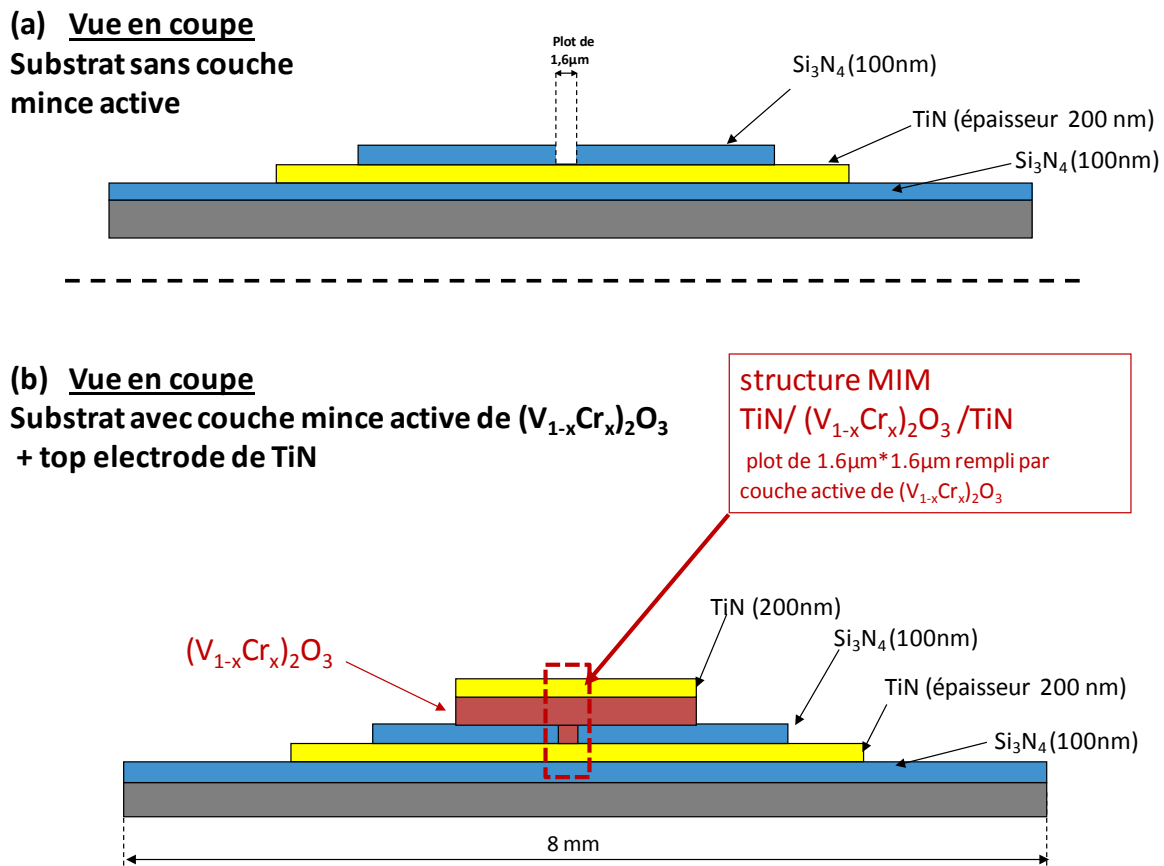


figure IV.3 Schéma selon une vue en coupe correspondant au substrat patterné (a) nu, avant les différents dépôts et (b) après dépôt de la couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et de l'électrode supérieure de TiN via des masques solides. La couche mince remplit la zone vide du plot, ce qui correspondra ensuite à notre cellule mémoire en structure MIM TiN/ $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ /TiN ici d'un diamètre de $1.6\mu\text{m}$

Lors de notre étude, nous avons mesuré des dispositifs MIM TiN/ $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ /TiN avec des couches minces obtenues soit par PLD, soit par pulvérisation magnétron. La figure IV.4 montre des clichés MEB d'un dispositif MIM, correspondant à une couche de 880nm d'épaisseur de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, obtenue par pulvérisation magnétron. On peut voir figure IV.4 (a),(b) et (c), en vue du dessus, des lignes horizontales qui correspondent aux lignes de TiN de l'électrode inférieure (de $100\mu\text{m}$ de large). Au centre de la ligne, on distingue le trou rempli, correspondant à la cellule mémoire, ici d'un diamètre de $1.6\mu\text{m}$. La figure IV.4 (d) montre une vue en coupe élargie, de la structure MIM. Les figure IV.4 (e) et (f) représentent l'équivalent de notre structure MIM TiN/ $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ /TiN, et la vue MEB correspondante (cependant sur la vue MEB on ne distingue pas la cellule mémoire de $1.6\mu\text{m}$). La figure IV.5 montre une coupe FIB, correspondant à une cellule mémoire, réalisée avec une couche de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 180nm, obtenue par ablation laser (dans ce cas l'électrode supérieure est une électrode d'or).

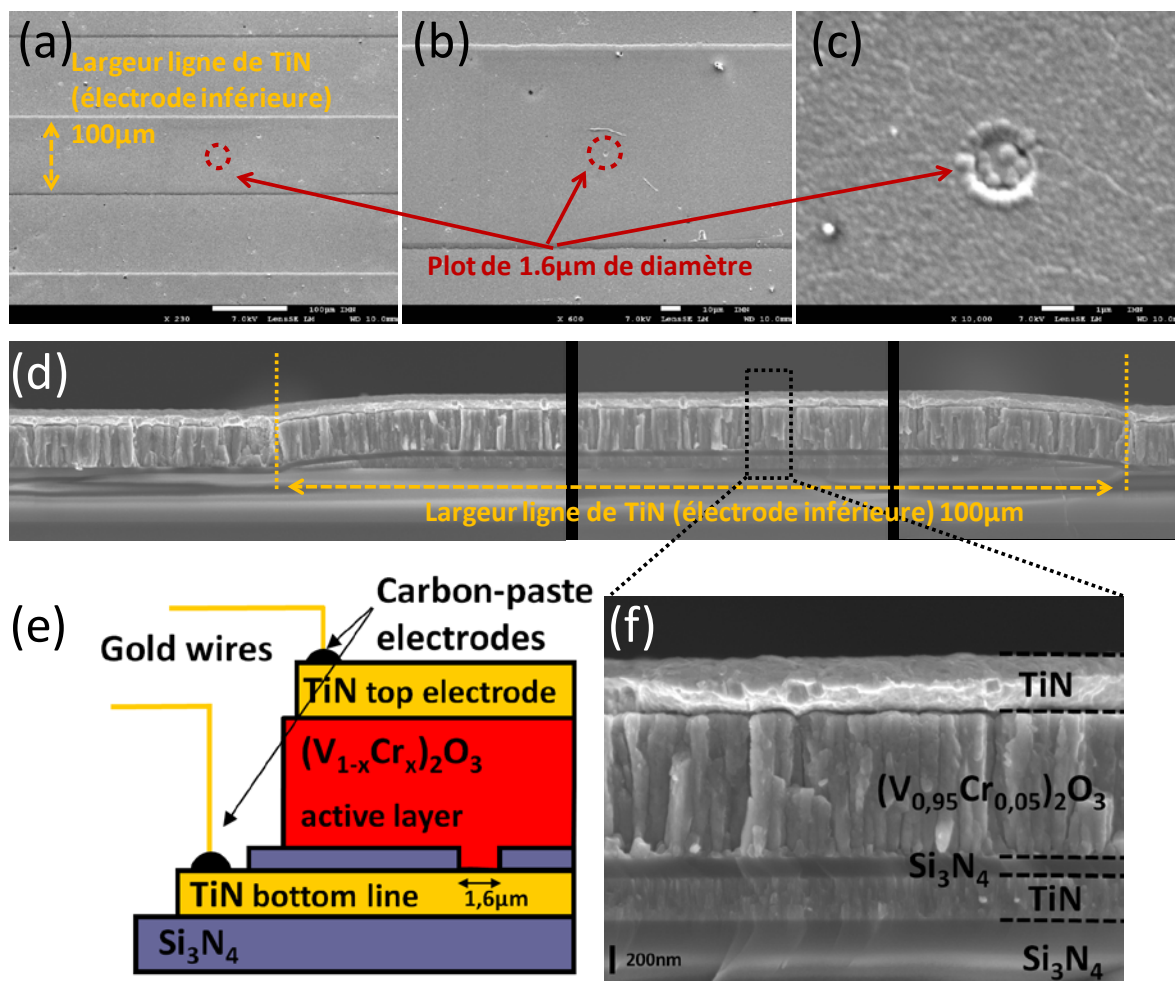


figure IV.4 Clichés MEB (a) (b) et (c) en vue du dessus d'une cellule mémoire de $1.6\mu\text{m}$ de diamètre, on aperçoit en (a) et (b) le léger bombement correspondant à l'électrode inférieure de TiN ; (d) Cliché MEB en vue de coupe de la cellule mémoire finalisée, la vue est réalisée selon la largeur d'une ligne inférieure de TiN ; (e) Schéma simplifié qui représente l'architecture de la cellule mémoire et (f) vue correspondante d'un cliché MEB d'une cellule avec couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 880nm d'épaisseur déposée par pulvérisation magnétron.

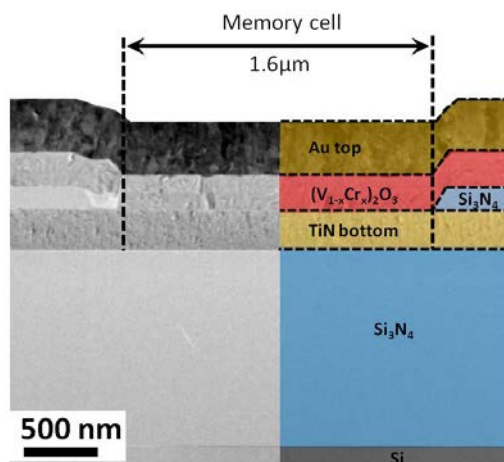


figure IV.5 Image TEM d'une coupe FIB d'une cellule mémoire de Mott, réalisée à partir d'une couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 180nm d'épaisseur, obtenue par ablation laser pulsé.

Une fois l'ensemble des dépôts réalisés, on obtient une puce constituée de 20 cellules mémoires en structure MIM $\text{TiN}/(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3/\text{TiN}$ (une cellule par ligne de TiN). Afin de mesurer l'ensemble de ces cellules, l'électrode supérieure, ainsi que les extrémités de lignes correspondant à l'électrode inférieure de TiN, sont contactées à l'aide de fils d'or de $40\mu\text{m}$ de diamètre, et de laque de carbone (Electrodag PR406), comme on peut le voir—schématisé figure IV.4 (e), mais aussi sur une puce entière figure IV.6 (a). Ensuite, l'ensemble est fixé sur un support commercial, contenant des reprises de contacts reliées à des pattes (figure IV.6 (b)). Ceci nous permet de réaliser des mesures sur l'ensemble des cellules sans manipulation mécanique, et d'éviter au maximum les branchements/débranchement, qui peuvent créer des impulsions de tension parasites, susceptibles d'induire de manière accidentelle des transitions non-volatiles dans les cellules mémoires. La puce est ensuite connectée sur un boîtier de mesure blindé, et l'ensemble est relié aux différents appareils, par des câbles coaxiaux. Le choix la cellule mémoire à connecter aux appareils est piloté depuis un ordinateur qui commande des relais contenus dans le boîtier.

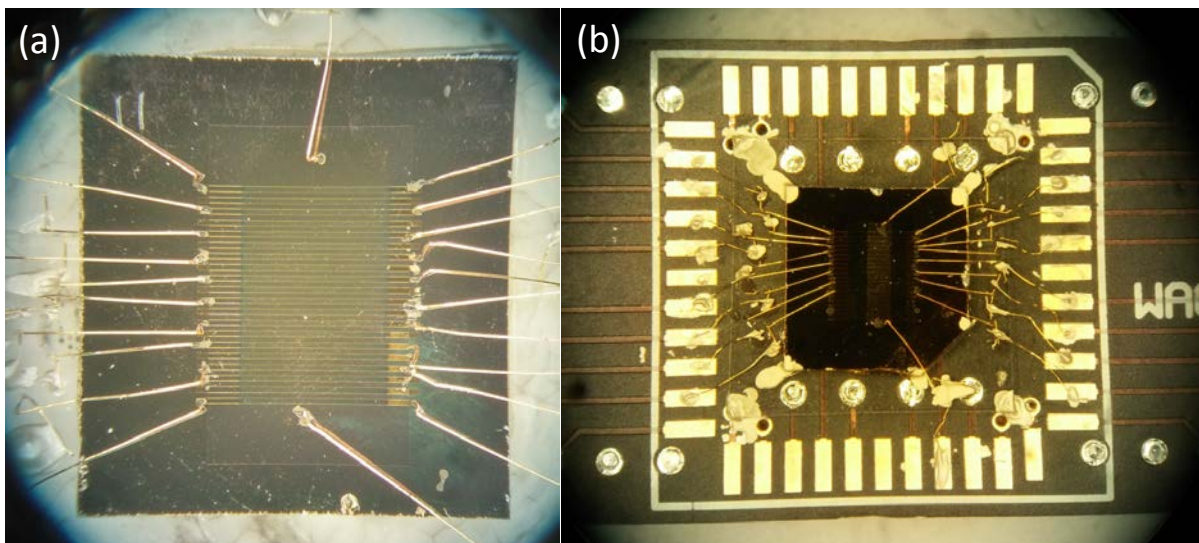


figure IV.6 Photos d'une puce mémoire. En (a) on peut voir à gauche et à droite les fils d'or de diamètre $40\mu\text{m}$ contactés à la laque de carbone au bout de chaque ligne de TiN (électrode inférieure) et en haut et en bas les fils contactés au niveau de l'électrode supérieure. En (b) la puce est contactée à son support, ce qui permet le choix des cellules mémoires de manière informatisée.

IV.1.4 Circuit de mesure des dispositifs MIM TiN/(V_{1-x}Cr_x)₂O₃/TiN

Le circuit utilisé est constitué du dispositif MIM, placé en série avec une résistance R_{load} et le générateur d'impulsions électriques, comme on peut le voir dans la 0. La résistance R_{load} a deux fonctions : d'une part elle sert de limiteur de courant pour le dispositif MIM, lors de l'application des impulsions de tension (ce qui peut permettre notamment d'éviter des effets thermiques lors du SET), et d'autre part, elle permet la mesure du courant et donc l'évaluation de la résistance du dispositif MIM grâce à la mesure simultanée des tensions V_{load} et V_{Sample} (voir 0).

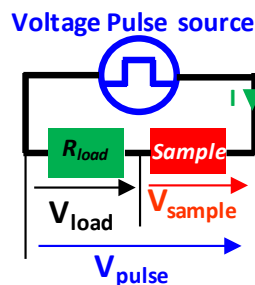


figure IV.7 Configuration du montage électrique, utilisé pour l'application d'impulsions électriques sur l'échantillon, ce dernier est mis en série avec une résistance de charge R_{load} et un générateur d'impulsions électriques.

IV.2 Transitions résistives non-volatiles dans les couches minces de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ synthétisées par pulvérisation magnétron

Les premières couches de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ stœchiométriques, sur lesquelles nous avons pu réaliser des transitions résistives non-volatiles, sont des couches de 880nm d'épaisseur avec 5% de chrome, déposées par pulvérisation magnétron, et cristallisées après recuit *ex situ*, en présence du couple Fe/Fe₃O₄ (voir chapitre 3 partie III.2.3.2).

IV.2.1 Transitions non-volatiles et cyclage

Le protocole d'impulsions électriques que nous avons utilisés sur les premières couches minces de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ stœchiométriques, a été directement inspiré par les travaux précédents réalisés sur les mémoires de Mott à base de GaV₄S₈ (voir chapitre 1 partie I.3). Nous avons adapté ce protocole aux couches minces de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ en changeant notamment la tension des impulsions.

Le protocole retenu est le suivant :

- application d'une série de 10 impulsions identiques de forte tension (10V) et de temps courts (15 μ s), appelé multi-pulse, afin de permettre la transition de SET ($R_{OFF} \rightarrow R_{ON}$)
- application d'une impulsion unique de temps long (500ms) et de tension moins élevée (6V) afin de permettre la transition de RESET ($R_{ON} \rightarrow R_{OFF}$).

En utilisant ce protocole il est possible d'induire une transition non-volatile réversible, alternant entre un état de haute résistance (R_{OFF}) de 12k Ω et un état de basse résistance (R_{ON}) de 5k Ω , comme on peut le voir figure IV.8.

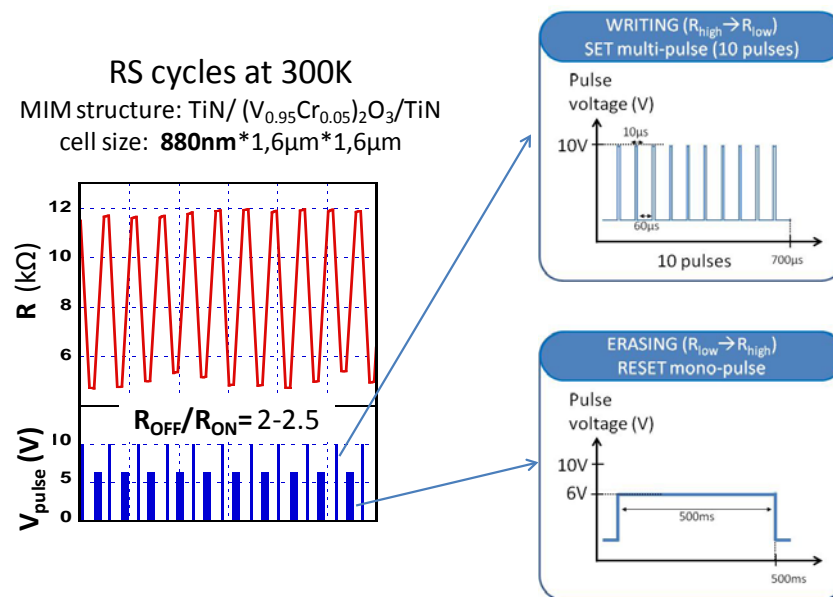


figure IV.8 Transitions résistives non volatiles, et réversibles, dans des couches minces d'isolant de Mott ($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$ en structure MIM symétrique TiN/($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$ /TiN.

On constate qu'il est possible d'obtenir une transition non-volatile réversible sur une dizaine de cycles ($R_{OFF} \rightarrow R_{ON} \rightarrow R_{OFF}$) avec une amplitude $R_{OFF}/R_{ON}=2.5$.

Ces premiers résultats sont particulièrement intéressants, puisque les transitions SET et RESET ont été obtenues sans inverser la polarité des pulses électriques. Cela prouve clairement que le mécanisme lié à ces transitions n'est pas de type VCM dans nos dispositifs symétriques TiN/($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$ /TiN (voir chapitre I, partie I.2.1.3). A l'inverse, l'utilisation d'un protocole de pulse très similaire à celui employé dans l'isolant de Mott GaV $_4$ S $_8$ renforce l'idée d'un mécanisme commun de type Mott.

IV.2.2 Endurance en cyclage

Après avoir montré la possibilité d'induire des transitions non-volatiles et réversibles dans ($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$, nous avons étudié l'endurance en cyclage de la cellule. Pour cela, nous avons conservé le même protocole que celui décrit en partie IV.2.1.

Avec ce protocole, nous avons réalisé plus de 5000 cycles sur la même cellule. La figure IV.9 montre 150 de ces cycles, où l'on constate que les deux états R_{OFF} (rouge) et R_{ON} (bleu) sont bien distincts, malgré un rapport $R_{OFF}/R_{ON} = 2.5$ peu élevé.

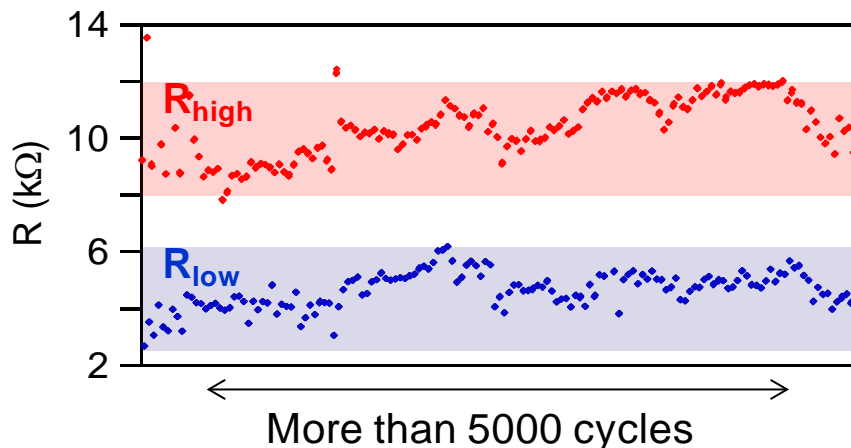


figure IV.9 Exemple d'endurance en cyclage (ici 150 cycles) obtenus sur une série d'environ 5000 cycles sur une couche de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenue par pulvérisation magnétron (épaisseur 880nm et taille de cellule $1,6\mu m \times 1,6\mu m$)

Ce résultat est encourageant, sachant qu'à ce stade le protocole d'impulsions n'a pas été optimisé. On obtient néanmoins un nombre de cycles consécutifs avec une très bonne reproductibilité (très peu d'erreurs d'écriture/effacement sur l'ensemble de la mesure).

Après 5000 cycles, on observe tout d'abord une dispersion des niveaux R_{OFF} et R_{ON} plus importante (figure IV.10 (b) et (c)), puis la cellule reste « bloquée » dans un état bas autour de 5-6 kΩ (figure IV.10 (d) et (e)). Néanmoins, en appliquant une impulsion de tension plus élevée pour le RESET, il a été possible de la « réinitialiser » la cellule et de restaurer un cyclage équivalent à celui de départ avec le même protocole de pulse que celui utilisé initialement (figure IV.10 (f)).

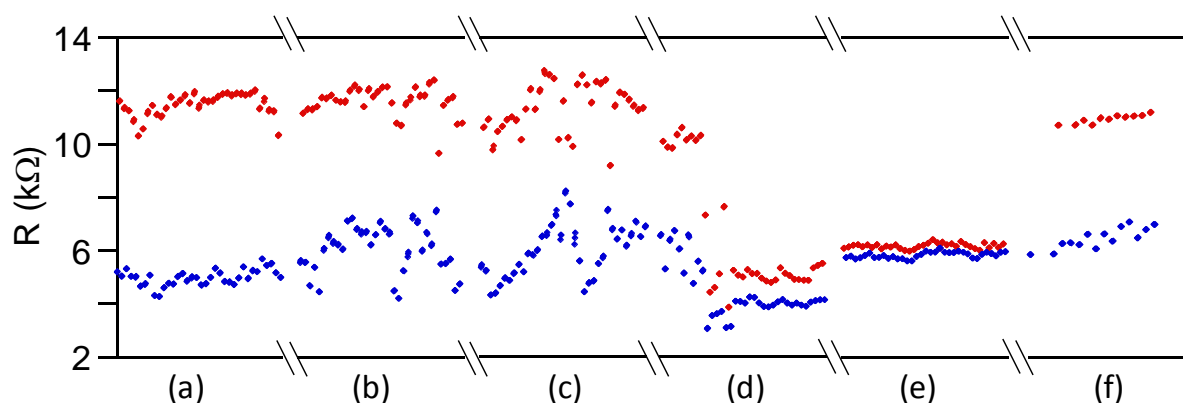


figure IV.10 Evolution des états hauts R_{OFF} et bas R_{ON} après plus de 5000 cycles. (a) R_{OFF} et R_{ON} bien définis, (b) et (c) dispersion des états R_{OFF} et R_{ON} , (d) et (e) la cellule se « bloque » dans un état bas, (f) possibilité de « réinitialiser la cellule ».

IV.2.3 Evolution du rapport R_{OFF}/R_{ON} en fonction de la taille de cellule

Pour étudier les propriétés liées à la diminution de taille de cellule, nous avons réalisé le même type de dispositifs MIM que précédemment, avec les couches de 880nm, obtenues par pulvérisation magnétron, mais sur des cellules de taille nanométrique de 330nm×330nm.

En appliquant le même protocole qu'en partie IV.2.1, on obtient une transition résistive non-volatile et réversible, avec une forte amplitude entre $R_{OFF} \approx 200k\Omega$ et $R_{ON} \approx 11k\Omega$, soit un rapport $R_{OFF}/R_{ON} \approx 20$. En diminuant la taille de cellule de $1.6 \times 1.6 \mu m$ à $330 \times 330 nm$, le rapport R_{OFF}/R_{ON} a donc augmenté de manière significative en passant de 2 à 20.

Ce résultat peut facilement être expliqué en considérant le modèle filamentaire décrit dans le chapitre 1, partie I.2.3.2. En effet, si l'on considère que les cycles correspondent à la création, puis à la dissolution totale d'un unique filament conducteur dans une matrice isolante, la valeur de R_{ON} dépend alors uniquement de la résistance du filament, et est constante quelle que soit la taille de la cellule, alors que la valeur de R_{OFF} varie comme l'inverse de la surface d'électrode ($1/S$). En conséquence, le ratio R_{OFF}/R_{ON} devrait augmenter en fonction de $1/S$.

Ce type de tendance est tout à fait en accord avec ce qui a été observé dans les mémoires de Mott à base de GaV_4S_8 [1,2]. Un tel rapport R_{OFF}/R_{ON} est bien supérieur aux valeurs cibles requises pour des applications mémoires, puisque les spécifications de l'ITRS [3] donnent une limite $R_{OFF}/R_{ON} > 10$ pour la commercialisation. En effet, les tailles de cellules sont encore ici relativement importantes, par rapport aux types de mémoires intégrées en microélectronique, dont la taille est de l'ordre de $10 \times 10 nm$ en architecture cross-bar. De tels dispositifs de mémoires de Mott à base de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pourraient donc avoir une valeur de $R_{OFF}/R_{ON} \gg 10$.

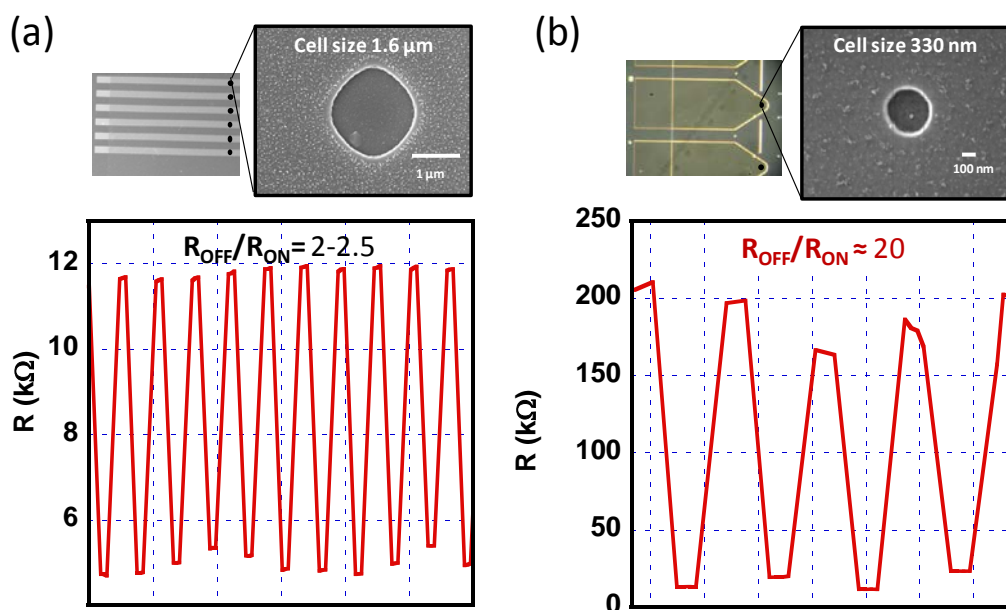


figure IV.11 Effet de la diminution de la taille de cellule, sur l'amplitude de cyclage R_{OFF}/R_{ON} , avec des tailles de cellules de (a) $1,6 \mu m$ où $R_{OFF}/R_{ON}=2$ et (b) $330 nm$ où $R_{OFF}/R_{ON}=20$, sur une structure MIM $TiN/(V_{1-x}Cr_x)_2O_3/TiN$

IV.2.4 Rétention

Les mémoires résistives de Mott sont des mémoires de types non-volatiles. Ceci implique que le stockage de l'information (état de résistance R_{OFF} ou R_{ON}), est maintenu, même en l'absence d'alimentation. La rétention correspond à la stabilité dans le temps des différents états de résistance de la mémoire ReRAM. Cette stabilité est essentielle, car elle permet le maintien de l'information dans le temps. Les spécifications pour la commercialisation de mémoires non-volatiles correspondent à un temps de rétention de 10 ans (valeurs ITRS [3]).

Nous avons mesuré le temps de rétention de nos dispositifs de mémoires de Mott à base de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, à température ambiante. L'extrapolation à 10 ans des valeurs de R_{OFF} et R_{ON} sont visibles figure IV.12. Comme on peut le voir, la valeur de R_{ON} est extrêmement stable au cours du temps (avec une dérive de seulement 6% en 10^6 s), tandis que la valeur de R_{OFF} , elle, augmente sensiblement. Le rapport R_{OFF}/R_{ON} est donc conservé, voir légèrement augmenté avec le temps. Les deux états de résistances restent donc bien distincts dans le temps, ce qui est très prometteur en vue d'applications mémoires.

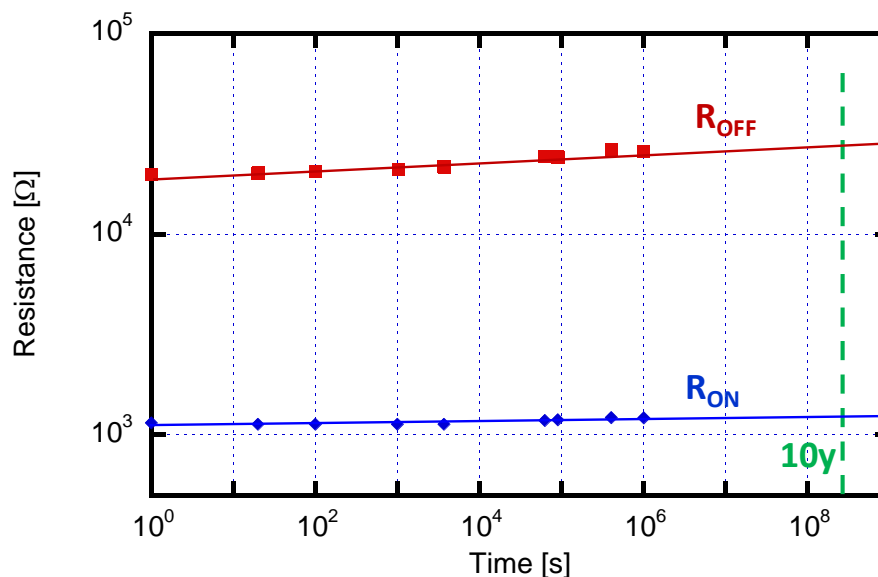


figure IV.12 Evolution des valeurs de R_{ON} et de R_{OFF} en fonction du temps à température ambiante, avec extrapolation du temps de rétention à 10 ans (objectifs ITRS).

IV.2.5 Conclusion sur les performances mémoires des dispositifs obtenus à partir de couches magnétron

En appliquant les protocoles d'impulsions électriques développés précédemment pour les mémoires de Mott à base de GaV_4S_8 , avec l'application d'un multi-pulse de temps court et de forte tension pour le SET, et un mono-pulse long et de tension plus faible pour le RESET, nous avons obtenu des transitions résistives non-volatiles de manière contrôlée. De plus, nous avons réussi avec ce protocole à réaliser plus de 5000 cycles sur une même cellule, ce qui est un résultat préliminaire très prometteur. Nous avons montré que la diminution des dimensions des cellules mémoires, permettait d'augmenter fortement le rapport $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$. Nous avons obtenu un rapport $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} = 20$, pour des cellules nanométriques de 330nm, qui est déjà une valeur largement supérieure aux objectifs ITRS, qui fixent cette valeur à $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} > 10$. Ce résultat montre que ce rapport $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ pourrait être encore plus élevé, pour des mémoires en architecture cross-bar, avec des tailles de cellules autour de 10nm. Nous avons montré la très bonne stabilité dans le temps des deux états de résistance, et l'extrapolation du temps de rétention à 10 ans et tout à fait en accord avec les objectifs ITRS.

déstabilisé n'est plus favorable énergétiquement et la cellule peut alors passer dans un état plus stable qui correspond à l'état métal corrélé ; (d) En absence de champ électrique, la cellule dans l'état métal corrélé métastable tend à revenir vers son état stable isolant de Mott selon une loi activée en passant la barrière d'énergie notée $E_B - E_M$. [4]

Dans GaV_4S_8 , la stratégie consiste à appliquer un multi-pulse de tension élevée pour le SET. Le multi-pulse permet d'induire pour la première impulsion, une transition volatile lié à la formation d'un filament métallique. Les impulsions suivantes permettent l'accumulation de sites métalliques, et l'augmentation de la taille du filament, jusqu'à atteindre une taille critique induisant la transition non-volatile (voir partie I.2.3.2). L'application d'un multi-pulse doit permettre de favoriser un effet purement électronique, et donc l'augmentation du nombre de sites métalliques, tout en évitant d'engendrer des effets thermiques qui induisent le retour des sites métalliques à un état isolant et empêchent la croissance du filament. A l'inverse, le RESET est réalisé grâce à un mono-pulse long, favorisant une élévation de température par effet Joule, permettant le retour des sites métalliques vers un état isolant, et la dissolution du filament.

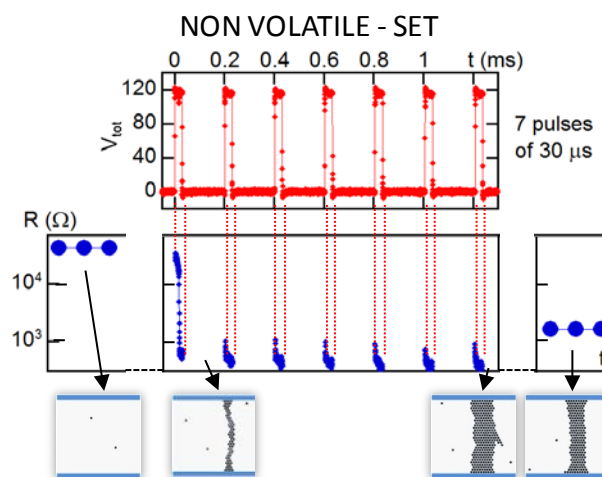


figure IV.14 Variation de la résistance d'un cristal de GaV_4S_8 , avant, pendant et après avoir appliqué un ensemble de 7 impulsions de mêmes valeurs et de période $200\mu s$ entraînant une transition non-volatile.

IV.3.2 Optimisation expérimentale du protocole de pulses

IV.3.2.1 Création du filament : optimisation du 1^{er} SET

Afin de diminuer le temps total de SET, nous avons cherché à savoir si l'application d'un mono-pulse de temps court, et de tension plus élevée que pour le multi-pulse, permettrait d'obtenir une transition non-volatile. En effet, comme on peut le voir figure IV.13, le passage de phase isolante à métallique est directement lié au champ électrique appliqué. L'augmentation de la tension favorise donc le passage à l'état métallique. Cependant, l'utilisation d'impulsion de tensions plus élevées tend à augmenter les effets thermiques

(chauffage par effet Joule), qui vont s'opposer à la création d'un filament stable, nécessaire à la transition non-volatile.

Nous avons donc voulu déterminer si l'application d'un mono-pulse de tension élevée sur nos dispositifs de mémoires de Mott à base de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ engendrerait réellement un effet thermique plus important qu'un multi-pulse. Dans le cas contraire l'application d'un mono-pulse pourrait être envisagée à la place du multi-pulse. Pour cela nous avons modélisé ce type de SET à l'aide d'un logiciel de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis (COMSOL)

IV.3.2.1.A Modélisation thermique du 1^{er} SET : Etat natif (64k Ω) \rightarrow Etat bas (6k Ω)

Afin de pouvoir modéliser le SET, nous avons recréé l'architecture de notre cellule mémoire. Comme on peut le voir figure IV.15, nous avons construit une structure MIM équivalente à celle utilisée avec les couches de PLD, en termes de dimensions. La partie gauche de la figure IV.15 correspond à une image TEM de l'empilement constituant la cellule mémoire (voir figure IV.5) et la partie de droite correspond à la modélisation de cette structure MIM (la zone bleue correspond à la couche « isolante » de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$). Dans la partie centrale de la partie active de cellule se situe la zone permettant de modéliser (ou non) le filament créé après le SET.

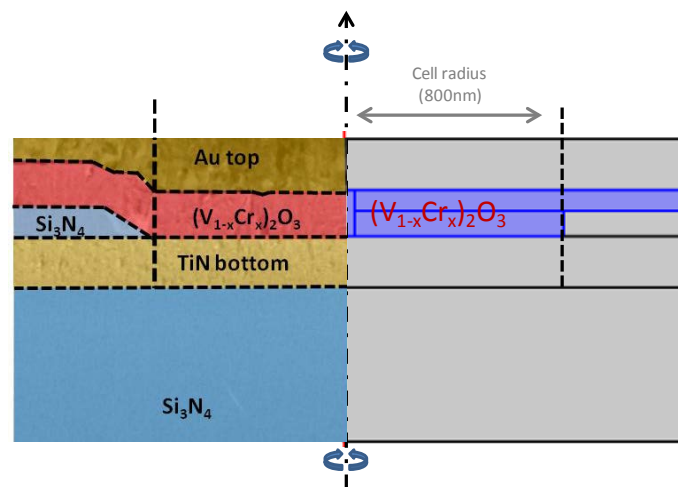


figure IV.15 A gauche, image TEM de la cellule mémoire et à droite géométrie définie pour la modélisation de nos cellules mémoires dans le logiciel COMSOL. On voit l'ensemble de la cellule avec en bleu la couche mince du matériau actif $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Nous avons modélisé une cellule avec une résistance native de 64k Ω , correspondant à la résistance des cellules testées expérimentalement. Nous avons donc adapté la valeur de conductance du matériau afin de mesurer une résistance de cellule de 64k Ω . Lors de la modélisation visible figure IV.16, la valeur de conductance de la couche est fixée à 1.35S/m et le courant mesuré à travers la cellule est de 145 μ A ce qui fait une résistance de 64k Ω pour une impulsion de 9.28V. On peut voir figure IV.16 les lignes de courant à travers les électrodes de TiN et la couches active de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

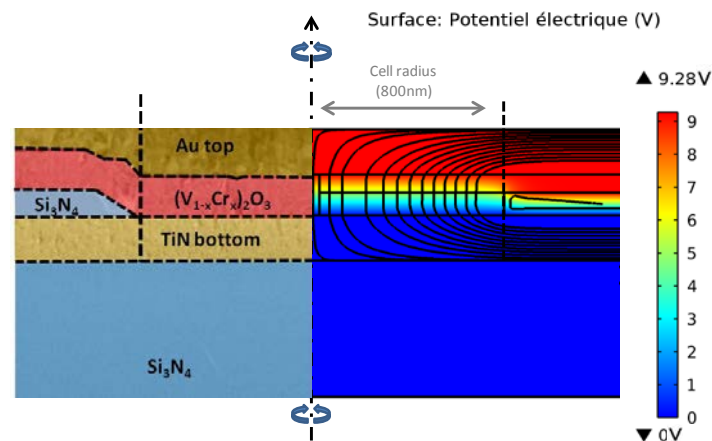


figure IV.16 Modélisation des lignes de courant et du potentiel électrique lors de l'application du pulse correspondant au SET d'une tension de 9.28V. Le courant est injecté dans la partie droite au niveau des lignes de TiN.

Nous avons alors modélisé l'échauffement sur l'ensemble de la cellule, lié à l'application du pulse de 9.28V (figure IV.17 (a)), puis nous avons tracé l'évolution de la température maximale du point le plus chaud de la cellule en fonction du temps (figure IV.17 (b)). On constate que l'échauffement de la cellule est limité avec un $\Delta T=13K$ maximal atteint dès 200ns.

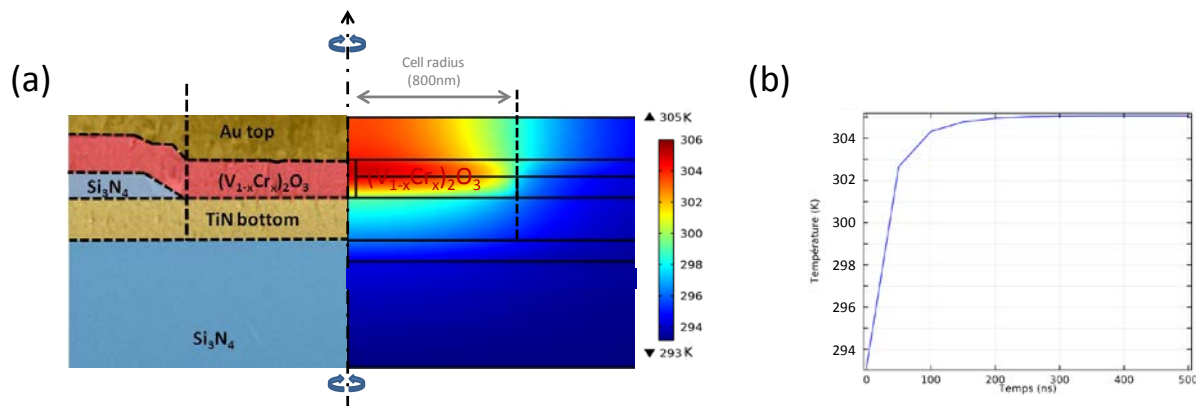


figure IV.17 (a) Modélisation de l'échauffement de la cellule lors d'un mono-pulse pour le SET (b) Evolution de la température maximale atteinte dans la cellule au point le plus chaud en fonction du temps.

Cette simulation du SET met en exergue que la cellule atteint très rapidement sa température maximale (ici en 200ns environ), et que les effets d'échauffement de la cellule, sont très limités. Elle remet donc en question l'intérêt de l'utilisation d'un multi-pulse pour éviter les effets thermiques.

Cette modélisation nous permet donc d'envisager de remplacer le multi-pulse, par un mono-pulse, de tension plus élevée pour réaliser le SET.

IV.3.2.1.B *Optimisation expérimentale du 1^{er} SET : Multi-pulse → Mono-pulse*

Suite à la modélisation, nous avons testé le passage du multi-pulse au mono-pulse. Comme on peut le voir figure IV.18, nous avons réussi à obtenir la transition non-volatile avec une amplitude quasiment équivalente à ce que l'on obtient dans le cas d'un multi-pulse de 10 impulsions de 10V et 15 μ s (figure IV.18 (a)), avec un mono-pulse de tension plus élevée, de 11V, mais pour un temps de seulement 15 μ s pour le SET(figure IV.18 (b)), au lieu des 600 μ s précédentes pour l'ensemble du multi-pulse.

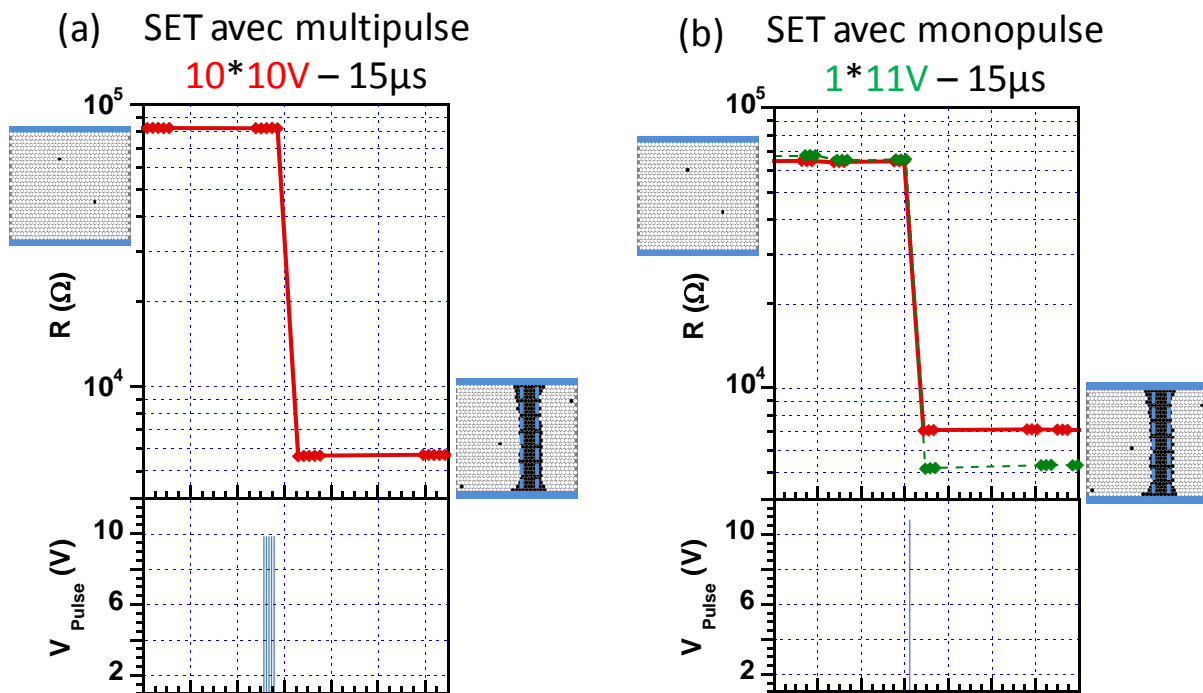


figure IV.18 Optimisation du protocole de SET : le passage d'un multi-pulse de 10*10V-15 μ s (a) à un mono-pulse de 11V-15 μ s (b), permet la transition non-volatile avec une amplitude R_{OFF}/R_{ON} équivalente.

Cette optimisation nous a permis de diminuer le temps de SET par un facteur 40 entre le multi-pulse et le mono-pulse, tout en conservant une amplitude assez forte $R_{OFF}/R_{ON} \approx 11$, entre un état haut autour de 64k Ω et un état bas de 4-5k Ω . Nous avons réalisé la transition avec mono-pulse sur deux cellules mémoires différentes (points verts et bleus figure IV.18 (b)), possédant un état de résistance initiale similaire. Dans les deux cas, la transition apparaît pour la même valeur de tension (11V) avec une amplitude comparable ce qui suggère une bonne reproductibilité.

L'ensemble de ces résultats sur la transition SET donne une information importante quant à la nature du mécanisme de la transition résistive. En effet, la faible élévation de température ($\Delta T=13$ K), déduite des simulations exclut clairement un mécanisme de transition piloté par la température. La transition résistive dans nos couches de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ ne peut donc en aucun cas correspondre au mécanisme de type TCM qui apparaît par exemple dans le composé NiO (voir chapitre 1, partie I.2.1.3).

IV.3.2.2 1^{er} RESET : Coupure partielle du filament

Après avoir réalisé la transition non-volatile de SET, nous avons cherché les conditions de tension d'impulsion permettant le RESET. Comme nous l'avons décrit précédemment (voir figure IV.13), la transition de RESET est un mécanisme thermiquement activé. L'application d'une unique impulsion de faible tension (3V) et de temps long (500ms), nous a permis de revenir à un état $R_{OFF} \approx 30k\Omega$, comme on peut le voir figure IV.19. Cette valeur de résistance correspond à une valeur intermédiaire, par rapport à celle de la cellule mémoire dans son état natif, où $R_{OFF} = 64k\Omega$. Cette observation suggère que l'impulsion de RESET ne permet pas la dissolution complète du filament créé lors du SET comme le montre la figure IV.19.

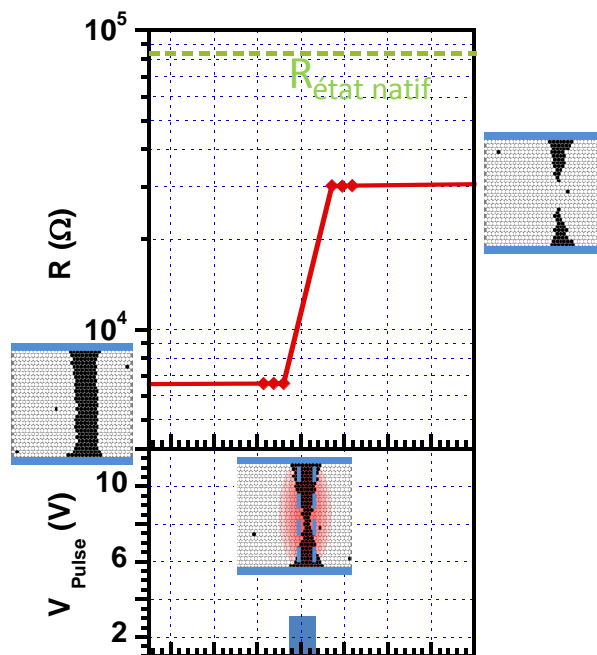


figure IV.19 1^{er} RESET obtenu par application d'un monopole long (500ms) et de tension faible (3V).

IV.3.2.3 Optimisation du 2^{ème} SET – Reformation du filament

Après le 1^{er} RESET l'ensemble du filament créé lors du 1^{er} SET n'est pas totalement dissout. Nous avons donc cherché à optimiser le 2^{ème} SET, qui est radicalement différent du 1^{er} SET, car il ne sert pas à créer le filament, mais uniquement à le reformer.

IV.3.2.3.A Optimisation de la tension de 2^{ème} SET

La transition de SET est liée au mécanisme d'avalanche électronique, qui apparaît au dessus d'un champ électrique seuil. Lors du premier RESET, le filament n'est pas complètement dissout, ce qui permet d'imaginer que la tension à appliquer pour le deuxième SET, peut être inférieure à celle du premier SET. Nous avons donc cherché à optimiser cette tension de 2^{ème} SET. Nous avons ainsi réussi à obtenir une transition non-volatile entre 30kΩ et 6kΩ pour le

2^{ème} SET avec une tension de 6.5V ce qui représente un abaissement de 40% par rapport à la valeur du 1^{er} SET.

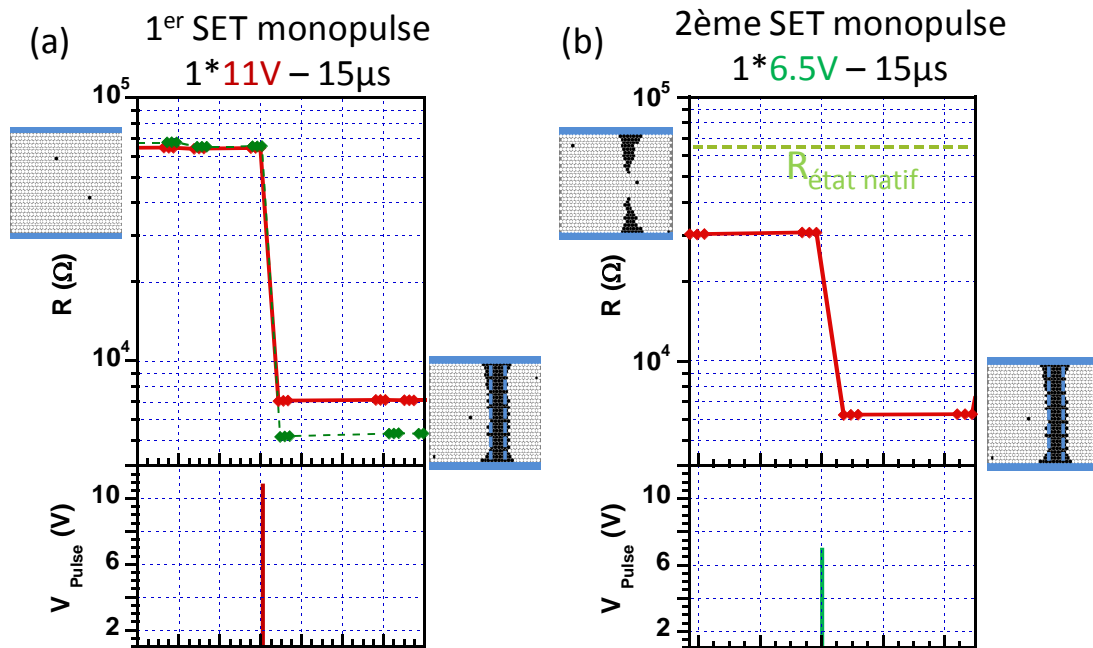


figure IV.20 Optimisation de la tension de 2^{ème} SET. (a) 1^{er} SET de 11V-15 μ s pour transition résistive non volatile lié à la création du filament. ; (b) 2^{ème} SET de 6.5V 15 μ s pour transition non-volatile liée à la reformation du filament.

IV.3.2.3.B Optimisation de la durée de 2^{ème} SET

Après avoir optimisé la tension de 2^{ème} SET, nous avons cherché à diminuer la durée du mono-pulse, permettant la transition non-volatile. En effet, ce mono-pulse est trop long (15 μ s), pour être utilisé dans des applications mémoires, la limite ITRS étant de 1-5 μ s pour le temps d'écriture. Nous avons donc optimisé ce temps de SET, tout en essayant de cycler avec la même amplitude $R_{OFF}/R_{ON} \approx 5$. Pour cela, nous avons gardé la même tension de 6.5V et joué uniquement sur le temps de pulse. Comme on peut le voir figure IV.24, nous avons pu réduire le temps du pulse pour le SET à 500ns, soit 30 fois moins qu'initialement, tout en gardant une bonne amplitude de cyclage.

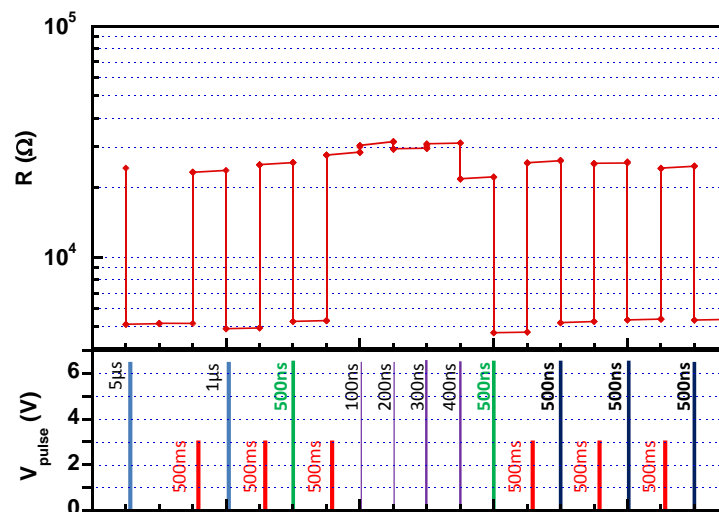


figure IV.21 Optimisation de la durée d'impulsion du 2^{ème} SET.

IV.3.2.4 Optimisation du RESET

Après avoir trouvé les conditions optimales pour le SET, nous avons optimisé le RESET. Le modèle présenté partie IV.3.1 (voir figure IV.13) décrit le RESET comme le retour des sites métalliques métastables dans leur état stable isolant de Mott. Selon le modèle présenté dans le premier chapitre, cette transition est régie par une loi d'activation thermique (équation (2) partie I.2.2.2). Le retour à l'état de haute résistance du système est donc lié au chauffage par effet Joule, lors de l'application du pulse de RESET.

Le protocole que nous avons utilisé jusqu'ici, est issu des travaux sur les mémoires de Mott à base de GaV_4S_8 . L'application d'une impulsion de temps long (500ms) et de faible tension (3V) nous a permis d'obtenir le RESET. Cependant, nous avons cherché à caractériser précisément la cinétique d'échauffement, dans nos cellules mémoires $\text{TiN}/(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3/\text{TiN}$, afin de pouvoir réduire au maximum la durée d'impulsion, nécessaire à la transition de RESET. Pour cela, nous avons modélisé le RESET, toujours grâce au logiciel COMSOL.

IV.3.2.4.A Modélisation thermique du RESET

Nous avons, tout d'abord, modélisé le même type d'impulsions que celles utilisées expérimentalement jusqu'ici: soit un mono-pulse de 3V – 500ms. Dans le cas du RESET, nous utilisons une très faible résistance de charge ($R_{load} = 3.3\Omega$), la tension vue par l'échantillon est donc identique à celle du générateur. Afin de représenter la cellule mémoire dans son état bas, nous avons modélisé un filament d'un diamètre de 40nm, et nous lui avons imposé une conductance de $5.4 \cdot 10^3 \text{S/m}$, afin de retrouver la résistance de l'état bas mesuré expérimentalement (6k Ω). On peut noter que la différence de conductance que l'on trouve entre la matrice isolante et le filament conducteur est de 3 ordres de grandeur, ce qui est cohérent avec l'amplitude des transitions résistives associées à la transition isolant de Mott – métal dans les couches minces de $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$.

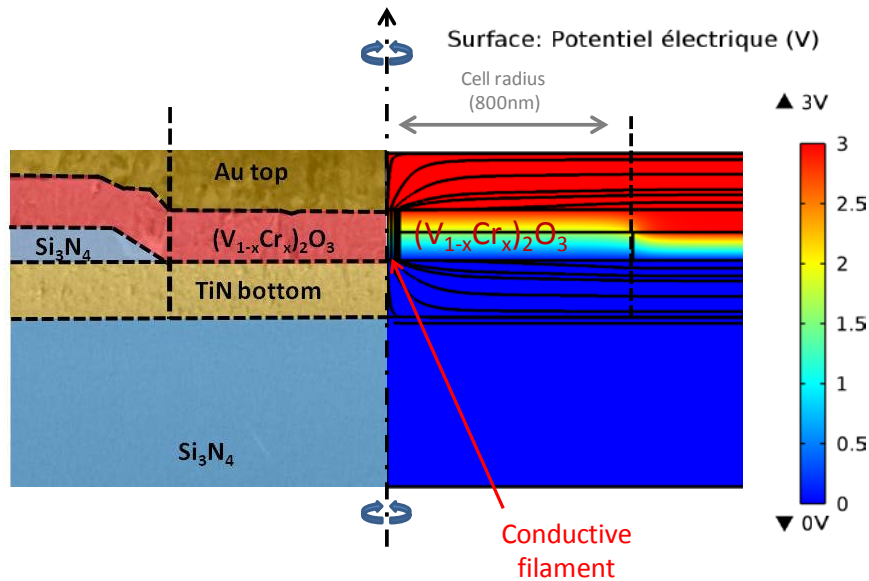


figure IV.22 Modélisation des lignes de courant et du potentiel électrique lors de l'application du pulse correspondant au RESET d'une tension de 3V. On constate que l'ensemble des lignes courant traversent la partie centrale de la cellule où se situe le filament conducteur.

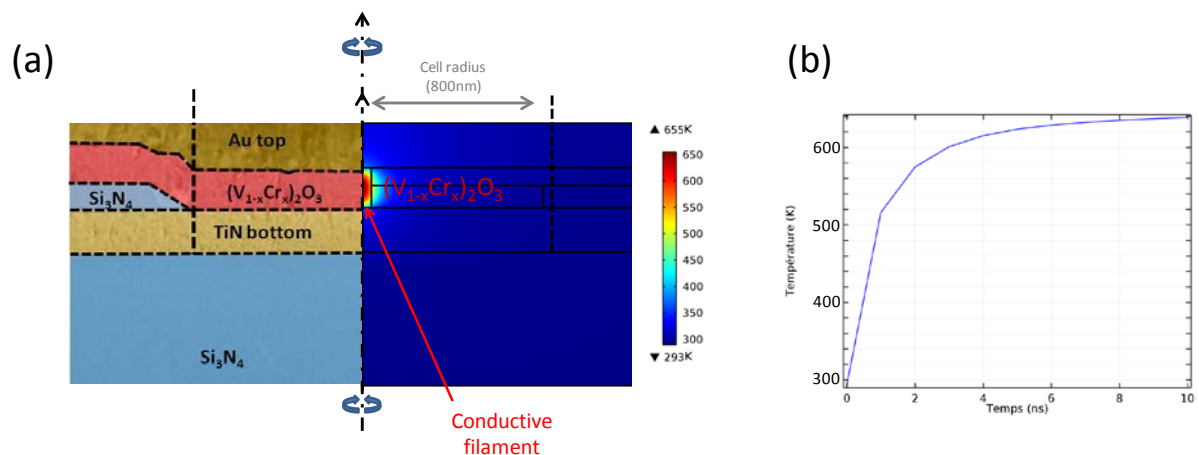


figure IV.23 (a) Modélisation de l'échauffement de la cellule lors du RESET. (b) Evolution de la température maximale atteinte dans la cellule au point le plus chaud en fonction du temps.

Lors du RESET, le courant passe principalement à travers le filament conducteur (voir figure IV.22). Nous avons modélisé les effets thermiques créés lors du RESET. La figure IV.23 (a), représente l'échauffement de l'ensemble de la cellule, lié à l'application du pulse de 3V après un temps de 50 μ s. On constate que l'échauffement est fort avec un $\Delta T=377K$ et est réellement localisé au niveau du filament (figure IV.23 (a)). La diffusion thermique est assez faible dans le reste de la couche et du dispositif.

On peut voir figure IV.23 (b) que l'échauffement de la cellule a lieu avec une cinétique extrêmement rapide. La température maximale est atteinte au bout de 6-8ns, puis la cellule atteint son état stationnaire. En raison du très petit volume du filament et de la conductivité thermique modérée de V_2O_3 , le temps de chauffage du filament est donc bien inférieur au temps d'impulsions imposé expérimentalement.

IV.3.2.4.B Optimisation expérimentale du RESET

Suite aux résultats de modélisation, nous avons tenté expérimentalement de diminuer le temps d'impulsion de RESET. Comme on peut le voir figure IV.24, nous avons réussi à obtenir la même amplitude de RESET (retour à un état $R_{OFF}=25k\ \Omega$) avec un temps réduit d'un facteur 10 000 en passant d'une impulsion de 50ms et 3V à une impulsion de même tension mais de 50 μ s.

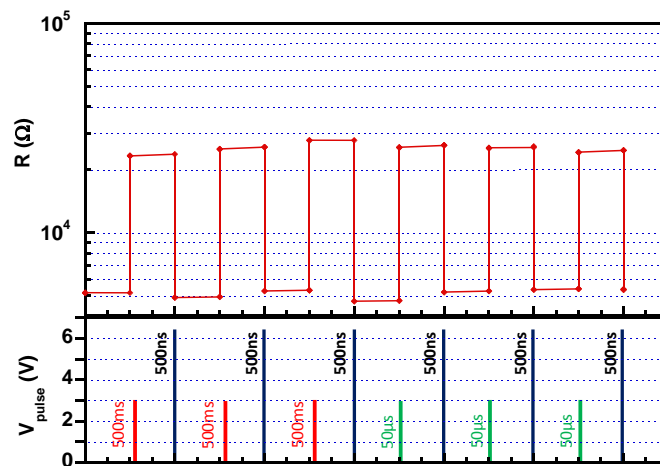


figure IV.24 Optimisation du temps d'impulsion pour le RESET, avec le passage de mono-pulse de 3V-500ms (en rouge) à des mono-pulses de 3V-50 μ s (en vert).

IV.3.3 Cyclages

Après avoir optimisé le SET et le RESET, nous avons pu appliquer le nouveau protocole de pulses, afin de faire cycliser la cellule. Ce protocole consiste à appliquer un mono-pulse de 6.5V et 500ns pour le SET et pour RESET un monopulse de 3V et 50 μ s. On obtient alors une transition résistive non-volatile et réversible avec une amplitude $R_{OFF}/R_{ON} \approx 5$ entre un $R_{OFF} \approx 25k\Omega$ et un $R_{ON} \approx 5k\Omega$, comme on peut le voir figure IV.24, avec ici une vingtaine de cycles.

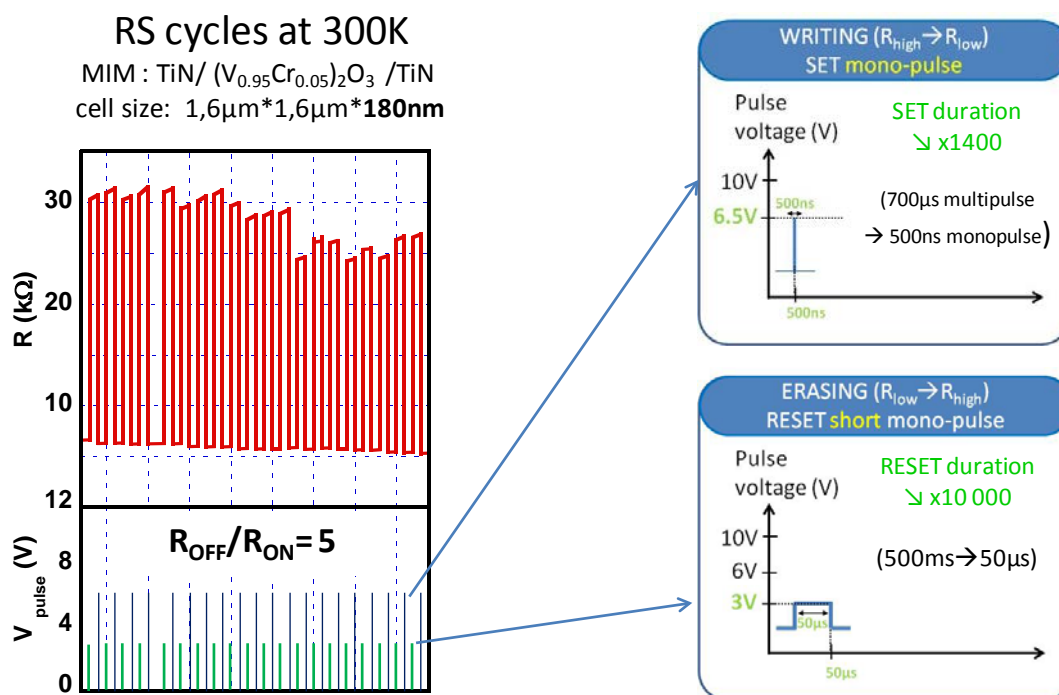


figure IV.25 Transitions résistives non volatiles et cyclage d'une cellule mémoire de Mott de $1.6\mu m \times 1.6\mu m$ à base d'une couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ déposée par ablation laser pulsé de 180 nm d'épaisseur. Le cyclage a été optimisé afin de réduire le temps de SET et de RESET tout en gardant la même amplitude $R_{OFF}/R_{ON} \approx 5$.

IV.4 Résumé des performances mémoires

Dans ce chapitre nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des transitions résistives non-volatiles et réversibles dans les dispositifs MIM à base d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Nous avons tout d'abord réalisé des dispositifs MIM symétriques TiN/ $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ /TiN à partir de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ synthétisées soit par pulvérisation magnétron (de 880nm d'épaisseur), soit par ablation laser pulsé (de 180nm). La plupart des cellules mémoires étudiées avaient une dimension micrométrique de $1.6 \times 1.6\mu m$.

Dans un premier temps, nous avons étudié les performances mémoires des dispositifs réalisés à partir des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, obtenues par pulvérisation magnétron.

Pour cela, nous avons utilisé les protocoles de pulses développés pour les mémoires de Mott à base de GaV_4S_8 . En appliquant un multi-pulse pour le SET et un mono-pulse pour le RESET, tous deux de même polarité, nous avons fait cycliser la cellule de manière contrôlée, avec un rapport $R_{OFF}/R_{ON} \approx 2$. Ces résultats obtenus sur des dispositifs symétriques TiN/ $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ /TiN suggère fortement un mécanisme de transition résistive de type Mott plutôt que de type VCM.

Nous avons montré qu'en diminuant la dimension des cellules en passant de $1.6\mu m$ à 330nm, il est possible d'augmenter fortement le rapport R_{OFF}/R_{ON} avec ici un facteur 10 entre les deux

types de cellules. Pour les cellules de 330nm, le rapport R_{OFF}/R_{ON} obtenu est de 20, ce qui est largement supérieur aux valeurs cibles ITRS qui donne un $R_{OFF}/R_{ON} >10$ pour les mémoires émergentes.

Finalement, nous avons mesuré la stabilité dans le temps des deux états de résistances R_{OFF} et R_{ON} pour ces cellules. Les deux états sont stables, et le rapport R_{OFF}/R_{ON} est conservé, voir légèrement augmenté avec le temps. L'extrapolation de la rétention à 10 ans est tout à fait en accord avec les objectifs ITRS.

Dans un second temps, nous avons étudié les dispositifs réalisés à partir de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par PLD. Ces couches sont plus fines (180nm), et se rapprochent plus de ce qui est utilisé pour des dispositifs industriels. Sur ces cellules, nous avons fait un travail important d'optimisation des protocoles de pulses.

Nous avons notamment montré que pour le SET, il est possible de remplacer le multi-pulse par une impulsion unique, de temps court et de tension légèrement plus élevée, sans engendré d'effets thermiques. Nous avons aussi réussi à diminuer d'un facteur 30 le temps de l'impulsion de SET, en passant de 15 μ s à 500ns. Cette valeur est d'ailleurs inférieure aux objectifs ITRS pour les mémoires émergentes, qui correspondent à un temps d'écriture de 1-5 μ s. Elle est aussi bien inférieure à celle des mémoires flashes actuellement commercialisées, pour lesquelles le temps d'écriture est de ~1ms.

En ce qui concerne le RESET, nous avons montré grâce à la modélisation, que le temps nécessaire au chauffage du filament est très court (~10ns). Dans nos dispositifs, nous avons réussi à diminuer le temps de RESET d'un facteur 10 000, en passant de 500ms à 50 μ s, tout en gardant une amplitude de RESET équivalente.

Après l'optimisation du SET et du RESET, nous avons appliqué le nouveau protocole de pulses optimisé, avec l'alternance pour le SET d'un mono-pulse de 6.5V-500ns et d'un mono-pulse de 3V-50 μ s pour le RESET.

L'amplitude de cyclage réalisée avec ce nouveau protocole, est tout à fait en accord avec les objectifs ITRS, puisqu'ici la valeur de $R_{OFF}/R_{ON} \approx 5$ est obtenue sur une cellule de taille micrométrique. Une cellule de taille nanométrique, comme pour les couches obtenues par pulvérisation magnétron, permettrait d'obtenir un rapport $R_{OFF}/R_{ON} \gg 10$.

L'ensemble des performances de nos mémoires de Mott, à base de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ sont regroupées dans le tableau IV.1, et sont comparées à celles des mémoires flash, ainsi qu'aux valeurs cibles pour les mémoires émergentes. Toutes les caractéristiques des mémoires de Mott à base de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, ont été obtenues sur des dispositifs expérimentaux relativement basiques. Ceci rend difficile la comparaison avec les autres technologies ReRAM développées par ailleurs (VCM, ECM...) et qui en sont déjà à l'étape de pré-industrialisation. Cependant, les caractéristiques déjà obtenues, permettent de considérer les mémoires ReRAM à base d'isolants de Mott, comme des candidats très prometteurs au sein des mémoires émergentes, dans le but de remplacer les mémoires Flash.

tableau IV.1 Liste des différentes caractéristiques mémoires, pour la technologie Flash , objectifs techniques pour les mémoires émergentes en remplacement des mémoires Flashs selon l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors)[3] et caractéristiques que nous avons mises en avant dans notre étude pour les mémoires de Mott à partir de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

	Flash	Objectifs ITRS mémoires émergente	Mémoires à base de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$
	NAND	Stockage	
Temps d'écriture	1 ms	1-10 μ s	500ns
Temps d'effacement	0,1 ms	1-10 μ s	50 μ s
Tension d'écriture	15 V	\approx 1V	6.5V (sur e=180nm)
Tension de lecture	2 V	0.1-0.5V	<0.1V
Ratio ROFF/RON		> 10	> 20
Endurance en écriture / lecture	10 ⁵ cycles	>10 ⁶ cycles	>5000 (à optimiser)
Temps de rétention	> 10 ans	> 10 ans	>10 ans
Scalabilité	Moyenne	/	très bonne
Limite de scalabilité	Oxyde tunnel	/	diamètre du filament

IV.5 Améliorations récentes et perspectives

Lors de notre étude, nous avons obtenu des performances très encourageantes, et pour la plupart, au dessus des objectifs ITRS. Plusieurs point restent cependant à améliorer (voir tableau IV.1). On peut citer :

- l'endurance en cyclage afin d'atteindre les 10⁶ cycles,
- le temps de rétention à 85°C et 150°C.
- le temps d'effacement ou de RESET.

A ce jour, pour aucun de ces points d'amélioration, les objectifs de l'ITRS ne semblent inatteignables. Des tests sont en cours pour atteindre ces objectifs. Ainsi, nous avons récemment développé une nouvelle stratégie, afin de réduire le temps de RESET. Ce nouveau RESET consiste à appliquer des tensions plus élevées que dans les RESET « classiques », afin de générer un effet thermique plus important, favorisant la dissolution du filament et permettant, de ce fait, de réduire la durée d'impulsion.

Nous avons modélisé ce type de RESET en appliquant à la cellule une tension de RESET de 4V, au lieu des 3V utilisés précédemment. Comme on peut le voir figure IV.26, l'effet

thermique, localisé au niveau du filament, est beaucoup plus important que celui généré à 3V avec un $\Delta T \approx 600K$ (au lieu de 377K).

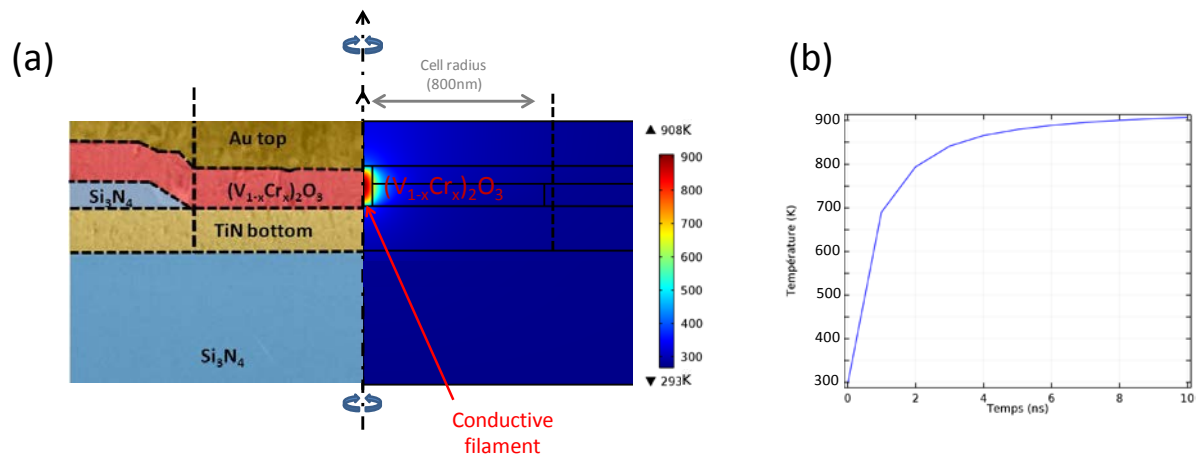


figure IV.26 (a) Modélisation de l'échauffement de la cellule lors du nouveau type de RESET. (b) Evolution de la température maximale atteinte dans la cellule au point le plus chaud en fonction du temps.

Nous avons testé expérimentalement ce nouveau type de RESET, sur des cellules de taille nanométriques (330nm). On peut voir figure IV.27, la différence entre les deux types de RESET. Nous avons tout d'abord effectué un RESET « classique » (figure IV.27 (a)), en appliquant mono-pulse de faible tension (2V) et de temps long (500ms), et nous avons pu faire cycliser la cellule avec une amplitude $R_{OFF}/R_{ON} \approx 20$. Le nouveau type de RESET, avec une impulsion de tension élevée 8V, nous a permis d'obtenir le cyclage, avec la même amplitude $R_{OFF}/R_{ON} \approx 20$, mais avec un temps beaucoup plus court de 250ns (soit un rapport 200 avec ce que nous avons précédemment obtenu). Cette valeur est bien en dessous des valeurs cibles de l'ITRS et ce résultat est donc très encourageant.

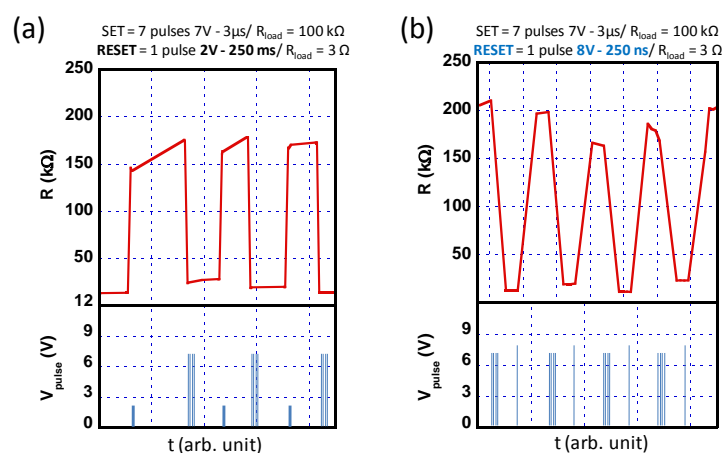


figure IV.27 Comparaison des deux types de RESET. (a) RESET « classique » avec temps long (250ms) et tension faible (2V) et (b) nouveau RESET avec tension élevée (8V) et temps très court (250ns)

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus, sur ces dispositifs de mémoires résistives de Mott à base de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, sont très prometteurs. La plupart des objectifs de l'ITRS pour les mémoires émergentes ont été validés durant cette thèse et laissent entrevoir des performances encore bien supérieures pour des dispositifs mémoires intégrables en microélectronique. Les résultats obtenus durant cette thèse ont constitué la base d'un programme de maturation financé par la SATT Ouest-valorisation. Grâce aux bonnes performances des dispositifs à base de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, cette phase de maturation devrait se prolonger via une collaboration avec le CEA-LETI, avec pour objectif une intégration de ce composé dans des dispositifs pré-industriels.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était la réalisation de mémoires résistives ReRAM à partir de couches minces du composé isolant de Mott canonique $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Des travaux antérieurs menés à l'IMN ont en effet montré la possibilité d'induire des transitions résistives par application de pulses électriques de manière universelle dans tous les isolants de Mott. Cette transition résistive a été étudiée en détail sur des monocristaux des composés AM_4Q_8 ($A = Ga, Ge$; $M = V, Nb, Ta$; $Q = S, Se$) et $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Le mécanisme associé est propre aux isolants de Mott et diffère complètement de ceux à l'œuvre dans les autres classes de mémoires résistives ReRAM. Ces matériaux sont depuis considérés dans la feuille de route internationale des semi-conducteurs (ITRS 2011) comme des candidats prometteurs pour le remplacement des mémoires Flash. L'intérêt applicatif de cette nouvelle classe de mémoires ReRAM a été validé en 2010, lors de la thèse d'Emeline Souchier, avec le dépôt en couches minces par pulvérisation magnétron du composé isolant de Mott GaV_4S_8 . Cependant, les mesures réalisées sur monocristaux ont suggéré que le composé $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pouvait présenter des performances mémoire supérieures à celles de GaV_4S_8 . Cette thèse visait donc à déposer le composé $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en couches minces et à tester ses performances mémoire. Pour cela nous avons développé trois techniques de dépôt différentes : deux méthodes physiques avec l'ablation laser pulsée et la co-pulvérisation réactive magnétron, et une méthode de chimie en solution par la technique Pechini.

Les dépôts par ablation laser ont été réalisés à l'ISCR. Nous avons tout d'abord synthétisé des cibles composites V_2O_5/Cr_2O_3 , qui ont été utilisées lors des dépôts sous vide secondaire. Nous avons ensuite optimisé les conditions de dépôt, notamment le temps de dépôt, la fréquence laser, la température du substrat, afin d'obtenir des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ cristallisées *in situ*. Pour l'ensemble des couches synthétisées nous avons étudié les propriétés structurales, morphologiques, chimiques et électriques. L'idée était de rationaliser l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés électriques de ces couches et notamment la transition PI-AFI autour de 175K. Nous avons montré que l'amplitude de cette transition est fortement impactée par les conditions de dépôt et notamment lorsque la couche se densifie, cette transition s'estompe, voir disparaît. L'ensemble de cette étude a été réalisée dans l'objectif de réaliser des micro-dispositifs mémoires en structure MIM. Finalement, nous avons trouvé une voie nous permettant de réaliser ces structures MIM à base d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, en réalisant deux dépôts successifs ($2 \times 4Hz / 20$ minutes) à l'aide de deux cibles composites de V_2O_5/Cr_2O_3 à température ambiante, suivi d'un recuit *ex situ* à $500^\circ C / 10h$ permettant de cristalliser $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. Toutes ces étapes nous permettent à la fois d'avoir une couche dense et suffisamment épaisse pour éviter les court-circuits après dépôt de l'électrode supérieure de la structure MIM, mais aussi de garantir une bonne stœchiométrie en oxygène et ce de manière bien contrôlée et reproductible. L'ensemble de ces critères réunis nous a donc permis ensuite la réalisation de dispositifs mémoires à base d'isolant de Mott $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Les dépôts par co-pulvérisation magnétron sous gaz réactif Ar/O₂ ont été effectués à l'IMN. Nous avons réussi à synthétiser de manière parfaitement contrôlée des couches minces de V₂O₃ et de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ pures en intégrant une étape de recuit *ex situ*. Une première étape a visé à contrôler les nombreux paramètres qui gouvernent les conditions de dépôts complexes en jeu dans la technique de co-pulvérisation réactive. A partir des couches minces amorphes de V-O ou de V-Cr-O ainsi obtenues, nous avons développé une stratégie nous permettant d'obtenir des couches minces cristallisées pures de V₂O₃ et de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃. Dans un premier temps, un recuit réducteur en four sous flux d'Ar/H₂ a été mis en œuvre. Cependant, ce type de recuit ne permet pas d'aboutir à des couches stœchiométriques et reste globalement peu reproductible. Une nouvelle technique de recuit *ex situ* originale a été développée en tube scellé sous vide, en présence d'un couple Fe/Fe₃O₄, permettant de contrôler finement la pression partielle en oxygène au sein du tube pendant l'étape de recuit. Cette méthode de recuit s'est avérée très efficace et surtout très reproductible. Elle nous a permis d'obtenir des couches minces de V₂O₃ et de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ quasi-stœchiométriques, avec une non-stœchiométrie estimée à $y \approx 0.016$ pour V_{2-y}O₃ et (V_{1-x}Cr_x)_{2-y}O₃. Cette très légère non-stœchiométrie génère un décalage vers les basses températures des transitions PM-AFI pour V₂O₃ et PI-AFI pour (V_{1-x}Cr_x)₂O₃. A l'avenir, ce problème de la légère non-stœchiométrie devrait pouvoir se solutionner en choisissant simplement un autre couple capable de générer des conditions plus réductrices que celles du couple Fe/Fe₃O₄. Au-delà des effets de non-stœchiométrie, notre étude combinant affinement structural et mesures électriques a montré l'importance des contraintes sur les propriétés électriques des couches minces de V₂O₃ et de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃. Ce travail a permis de distinguer l'influence séparée de chacun des deux paramètres, non-stœchiométrie et contrainte, sur la position de la ligne de Mott et des transitions vers la phase antiferromagnétique dans le diagramme de phase. La maîtrise de ces deux paramètres est cruciale, en particulier pour les couches les plus minces (épaisseur < 200 nm), avant d'envisager leur utilisation en tant que matériaux actifs pour mémoires résistives de Mott.

L'étude par voie chimique en solution avec le procédé Pechini, réalisée à l'ISCR, a été abordée, mais faute de temps n'a pu être menée à son terme. Cependant, nous avons validé la possibilité d'obtenir par cette technique des poudres de V₂O₃ et de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃, mais aussi des couches minces. Même si ce travail n'a pas pu être approfondi, il constitue une preuve de principe.

En résumé, nous avons donc réussi par ces trois techniques à synthétiser des couches minces d'isolant de Mott (V_{1-x}Cr_x)₂O₃.

Dans le dernier chapitre consacré aux mémoires résistives de Mott, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des transitions résistives non-volatiles et réversibles dans les dispositifs MIM à base d'isolant de Mott (V_{1-x}Cr_x)₂O₃. Nous avons tout d'abord réalisé des dispositifs MIM symétriques TiN/(V_{1-x}Cr_x)₂O₃/TiN à partir de couches minces de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ synthétisées soit par pulvérisation magnétron (de 880nm d'épaisseur), soit par ablation laser

pulsé (de 180nm). La plupart des cellules mémoires étudiées avaient une dimension micrométrique de $1.6 \times 1.6 \mu\text{m}$.

Dans un premier temps, nous avons étudié les performances mémoires des dispositifs réalisés à partir des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par pulvérisation magnétron. Pour cela, nous avons utilisé les protocoles de pulses développés pour les mémoires de Mott à base de GaV_4S_8 . Le succès de cette approche, *i.e.* la possibilité de cycliser entre deux états de résistance R_{OFF} et R_{ON} sans inverser la polarité des pulses électriques, suggère fortement que le mécanisme en jeu dans les transitions résistives est bien de type Mott et n'est pas lié à de l'électro-migration de lacunes d'oxygène comme dans les mémoires OxRAM. En appliquant une séquence de multi-pulses pour le SET, et un pulse unique pour le RESET, nous avons fait cycliser la cellule de manière contrôlée, avec un rapport $R_{OFF}/R_{ON} \approx 2$. L'endurance de ces cellules a été testée et nous avons réussi à obtenir plus de 5000 cycles stables, ce qui est très prometteur. Nous avons montré qu'en diminuant la dimension des cellules de $1.6 \mu\text{m}$ à 330nm, le rapport R_{OFF}/R_{ON} augmente d'un facteur 10 entre les deux types de cellules. Pour les cellules de 330nm, le rapport R_{OFF}/R_{ON} obtenu est de 20, ce qui est supérieur aux valeurs cibles de l'ITRS ($R_{OFF}/R_{ON} > 10$) pour les mémoires émergentes. Enfin, la stabilité dans le temps des deux états de résistances R_{OFF} et R_{ON} est très bonne et l'extrapolation de la rétention à 10 ans est tout à fait en accord avec les objectifs de l'ITRS.

Dans un second temps, nous avons étudié les dispositifs réalisés à partir de couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par PLD. Ces couches sont plus fines (180nm), et se rapprochent plus de ce qui est utilisé pour des dispositifs industriels. Sur ces cellules, nous avons fait un travail important d'optimisation des protocoles de pulses. Nous avons notamment montré que la transition SET pouvait se simplifier, en remplaçant le multi-pulse par une impulsion unique, de temps court et de tension légèrement plus élevée, sans engendrer d'effets thermiques. Nous avons ainsi réussi à diminuer d'un facteur 30 le temps de l'impulsion de SET, en passant de $15 \mu\text{s}$ à 500ns. Cette valeur est meilleure que les valeurs cibles de l'ITRS (1 - $5 \mu\text{s}$). En ce qui concerne le RESET, nous avons montré grâce à la modélisation que le temps nécessaire au chauffage du filament est très court ($\sim 10\text{ns}$). Dans nos dispositifs, nous avons réussi à diminuer le temps de RESET d'un facteur 10 000, en passant de 500ms à $50 \mu\text{s}$, tout en gardant une amplitude de RESET équivalente. Ce temps d'effacement est bien inférieur à celui des mémoires Flash, qui atteint ~ 1 ms. Après cette optimisation du SET et du RESET, nous avons appliqué le nouveau protocole de pulses optimisé, avec l'alternance pour le SET d'un mono-pulse de 6.5V-500ns et d'un mono-pulse de 3V- $50 \mu\text{s}$ pour le RESET. L'amplitude de cyclage réalisée avec ce nouveau protocole, est tout à fait en accord avec les objectifs de l'ITRS, puisqu'ici la valeur de $R_{OFF}/R_{ON} \approx 5$ est obtenue sur une cellule de taille micrométrique. Une cellule de taille nanométrique, comme pour les couches obtenues par pulvérisation magnétron, permettrait d'obtenir un rapport $R_{OFF}/R_{ON} \gg 10$.

Les performances des mémoires de Mott à base de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, développées durant cette thèse, sont largement supérieures à celles des mémoires Flash actuellement commercialisées. De plus, elles sont pour la plupart supérieures à celles des valeurs cibles définies par l'ITRS

pour les mémoires émergentes. Toutes les caractéristiques des mémoires de Mott à base de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ ont été obtenues sur des dispositifs expérimentaux relativement basiques. Ceci rend difficile la comparaison avec les autres technologies ReRAM développées par ailleurs (VCM, ECM...) et qui en sont déjà à l'étape de pré-industrialisation. Cependant, les caractéristiques déjà obtenues, permettent de considérer les mémoires ReRAM à base d'isolants de Mott comme des candidats très prometteurs au sein des mémoires émergentes, dans le but de remplacer les mémoires Flash. Les avancées réalisées durant cette thèse ont été à la base d'un programme de maturation soutenu par la SATT (Société d'Accélération du Transfert Technologique) Ouest-Valorisation visant à intégrer des mémoires résistives de Mott à base de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ dans des dispositifs pré-industriels de mémoires non-volatiles.

Plus généralement, ce travail de thèse amène une nouvelle contribution à un domaine aux frontières de la recherche et de la technologie, celui de la Mottronique. Il s'agit d'utiliser les propriétés électroniques non-conventionnelles des matériaux fortement corrélés pour de nouvelles applications de rupture en micro-électronique. Or, malgré un effort de recherche conséquent dédié aux composés corrélés depuis un quart de siècle, les applications basées sur ce type de matériaux restent rare. Dans ce contexte, ce travail ouvre une intéressante perspective d'utilisation de matériaux à forte corrélation électronique, les isolants de Mott, dans des applications à grandes échelles, les mémoires non-volatiles de Mott.

Production Scientifique

I.1 Articles dans des revues disposant d'un comité de lecture

- 1- M. Querré, B. Corraze, E. Janod, M.P. Besland, J. Tranchant, M. Potel, S. Cordier, V. Bouquet, M. Guilloux-Viry and L. Cario, *Electric Pulse Induced Resistive Switching in the Narrow Gap Mott Insulator $GaMo_4S_8$* , Key Eng. Mater. 617 (2014) 135–140. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.617.135.
- 2- E. Janod, J. Tranchant, B. Corraze, M. Querré, P. Stoliar, M. Rozenberg, T. Cren, D. Roditchev, V. Ta-Phuoc, M.-P. Besland and Laurent Cario, *Resistive Switching in Mott Insulators and Correlated Systems*, Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 6287–6305. doi:10.1002/adfm.201500823.
- 3- M. Querré, E. Janod, L. Cario, J. Tranchant, B. Corraze, V. Bouquet, S. Deputier, S. Cordier, M. Guilloux-Viry and M.-P. Besland, *Metal-insulator transitions in $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ thin films deposited by reactive direct current magnetron co-sputtering*, Thin Solid Films. (n.d.). doi:10.1016/j.tsf.2015.12.043.
- 4- P. Diener, E. Janod, B. Corraze, M. Querré, M. Guilloux-Viry, S. Cordier, M.-P. Besland and Laurent Cario, *How DC-Electric Field Drives Mott Insulators Out of Equilibrium*, (en préparation).
- 5- M. Querré, M.-P. Besland, E. Janod, J. Tranchant, B. Corraze, V. Bouquet, S. Deputier, S. Cordier, M. Guilloux-Viry and L. Cario, *Non volatile resistive switching on Mott insulator $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ crystals and thin films*, (en préparation)

I.2 Communications dans des congrès

Présentations internes

- 1- « New materials for RRAM memories » **Journées communication des doctorants 2^{ème} année de l'IMN**, 18 Avril 2014, devant personnel du laboratoire
- 2- « Deposition of $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ Mott insulator thin films by magnetron sputtering and pulsed laser deposition for ReRAMs applications » **Séminaire équipe Plasma et Couches Minces IMN, 7 Mai 2015**, devant les personnes de l'équipe et autres membres de l'IMN.

Présentations de poster(s)

- 3- « Volatile and non-volatile resistive switching in crystals of the Mott Insulator compound $GaMo_4S_8$ », *Autrans, France, 7-10 Avril 2013*, **Workshop “oxydes fonctionnels pour intégration en micro- et nano-électronique” du GdR OXYFUN** M. Querré^{1,2}, V. Bouquet¹, S. Cordier¹, J. Tranchant², E. Janod², B. Corraze², L. Cario², M.-P. Besland², M. Potel¹, M. Guilloux-Viry¹

¹ *Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Univ. Rennes 1, UMR CNRS 6226, 35042 Rennes*

² *Institut de Matériaux Jean Rouxel (IMN), Univ. Nantes, UMR CNRS 6502, 44322 Nantes*

- 4- « Resistive Switching in Narrow gap Mott Insulators compounds », **Ecole GdR MICO (Groupement de Recherche Matériaux et Interactions en Compétition)**, 25-31 Mai 2014 Institut Laue Langevin, Grenoble,
M. Querré^{1,2}, B. Corraze¹, L. Cario¹, M.-P. Besland¹, J. Tranchant¹, M. Potel², S. Cordier², V. Bouquet², M. Guilloux-Viry², E. Janod¹

¹ *Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Univ. Rennes 1, UMR CNRS 6226, 35042 Rennes*

² *Institut de Matériaux Jean Rouxel (IMN), Univ. Nantes, UMR CNRS 6502, 44322 Nantes*

- 5- « Investigation of bipolar resistive switching in Cr-doped Vanadium Oxides », **E-MRS 2015**, France, 11-15 Mai 2015, **Symposium AA “Non volatile memories: materials, nanostructures and investigation approaches”**

J.Rupp¹, D.J. Wouters¹, M. Querré², E. Janod², M.P. Besland², R. Dittmann³, R. Waser^{1,3}

¹ *Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik II, Aachen GERMANY*

² *Institut de Matériaux Jean Rouxel (IMN), Univ. Nantes, UMR CNRS 6502, Nantes France*

³ *Peter Grünberg Institute (PGI-7), 52428 Jülich, GERMANY*

Communications à des colloques/congrès avec actes

1- « Electric-pulse-induced resistive switching in the narrow gap Mott Insulator GaMo_4S_8 », (Communication par poster) **2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials**, 27-31 Octobre 2013 Rennes FRANCE,

(Best poster award session Functional Materials)

M. Querré^{1,2}, B. Corraze¹, E. Janod¹, M.-P. Besland¹, J. Tranchant¹, M. Pote^{1,2}, S. Cordier², V. Bouquet², M. Guilloux-Viry², L. Cario¹

¹ *Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Univ. Rennes 1, UMR CNRS 6226, 35042 Rennes*

² *Institut de Matériaux Jean Rouxel (IMN), Univ. Nantes, UMR CNRS 6502, 44322 Nantes*

2- « Resistive switching in the AM_4Q_8 Mott insulators: from phenomenology to Mott memory nano-devices » **Journées C'Nano Nord-Ouest, Rennes**, 14 Novembre 2013

J. Tranchant¹, L. Cario¹, B. Corraze¹, P. Stoliar¹, M.-P. Besland¹, E. Janod¹, M. Querré^{1, 2}, M. Potel², V. Bouquet², S. Cordier², M. Guilloux-Viry² ; ¹ *Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)* ; ² *Institut Sciences Chimiques Rennes (ISCR)*

3- « An introduction to Mott Metal-Insulator Transitions physics and Mott memories » **Workshop " Electronic Transport in ReRAM Systems"**, *Sestri Levante, 15 Mai 2014*

E. Janod, L. Cario, B. Corraze, P. Stoliar, J. Tranchant, M. Querré, M.P. Besland, *Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes (France)*

V. Ta Phuoc,^b V. Dubost,^c T. Cren,^c D. Roditchev,^c and M. Rozenberg^d

^b *GREMAN, Tours- France* ; ^c *Institut des Nanosciences de Paris, Paris, France* ; ^d *Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France*

4- « New materials for Mott-Resistive Random Access Memories » **Séminaire invité au IWE II group meeting, équipe du Pr. Rainer WASER**, 21 Janvier 2015, Aachen, au cours d'un séjour de 2 semaines au sein du laboratoire.

M. Querré, E. Janod, L. Cario, B. Corraze, J. Tranchant, M.P. Besland, *Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes (France)*

M. Guilloux-Viry, V. Bouquet, S. Deputier, S. Cordier, *Institut des Sciences Chimiques de Rennes (France)*

5- « Deposition of $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ Mott insulator thin films by magnetron sputtering and pulsed laser deposition for ReRAMs applications », **E-MRS 2015**, France, 11-15 Mai 2015, **Symposium N "Synthesis, processing and characterization of nanoscale multi functional oxide films"**

M. Querré^{1,2}, E. Janod¹, L. Cario¹, B. Corraze¹, J. Tranchant¹, V. Bouquet², S. Deputier², S. Cordier², M. Guilloux-Viry² and M.P. Besland¹

¹ IMN - *Institut des Matériaux Jean Rouxel*, Nantes (France) ;

² ISCR - *Institut des Sciences Chimiques de Rennes* (France)

6- « Resistive Switching on thin films of the canonical Mott insulator $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ »
E-MRS 2015, France, 11-15 Mai 2015, **Symposium M “Multifunctional binary and complex oxides films and nanostructures for nanoelectronics and energy applications” (E-MRS Young Scientist Award Symposium M)**

M. Querré^{1,2}, E. Janod¹, L. Cario¹, B. Corraze¹, J. Tranchant¹, V. Bouquet², S. Deputier², S. Cordier², M. Guilloux-Viry² and M.P. Besland¹

¹ IMN - *Institut des Matériaux Jean Rouxel*, Nantes (France) ;

² ISCR - *Institut des Sciences Chimiques de Rennes* (France)

7- « SET and RESET mechanisms of resistive switching in narrow gap Mott insulators »
E-MRS 2015, France, 11-15 Mai 2015, **Symposium AA “ Non volatile memories : materials, nanostructures and investigation approaches”**

B. Corraze,¹ J. Tranchant,¹ M. Querré,¹ M.P. Besland,¹ M.G. Viry,³ P. Stoliar,^{1,2} M. Rozenberg,² D. Lorcy,³ M. Fourmigue,³ L. Cario,¹ and E. Janod ¹ ;

¹ *Institut des Matériaux Jean Rouxel*, Nantes (France) ;

² *Laboratoire de Physique des Solides*, Orsay (France)

³ *Institut des Sciences Chimiques*, Rennes (France)

8- « From resistive switching mechanisms in AM_4Q_8 Mott insulators to Mott memories »
IMW 2015, Monterey, CA, USA, 19 Mai 2015,

J. Tranchant, E. Janod, B. Corraze, M.P. Besland, M. Querré and L. Cario ; *Institut des Matériaux Jean Rouxel*, Nantes (France)

9- “Electronic avalanche in narrow gap Mott insulators” **Workshop "Electron transport and correlation effects in oxides and higher chalcogenides"**, Sorrento, 21-24 Mai 2015

E. Janod, L. Cario, B. Corraze, P. Diener, J. Tranchant, M. Querré, P. Stoliar*, M.-P. Besland
Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Nantes, France,

* now at NanoGune, San Sebastian, Spain

M. Rozenberg¹, V. Ta Phuoc², T. Cren³, D. Lorcy⁴, M. Fourmigué⁴

¹ LPS Orsay, France ; ² GREMAN Tours, France ; ³ INSP, Paris, France ; ⁴ ISCR, Rennes, France ;

10- “Resistive switching in Mott insulators and Mott-driven RRAM” *RRAM Workshop, IMEC-STANFORD, Leuven, September 25th, 2015*

L. Cario, J. Tranchant, M. Querré, P. Diener, M.P. Besland, B. Corraze, E. Janod
Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes (France)

Autres

Poste d’enseignement en monitorat à l’Université de Nantes, département de physique.
Enseignement en L1 Physique et L1 Biologie cours d’optique et cours d’électrostatique.

Annexe A

Techniques de dépôt

A.1 Avantages et inconvénients des différentes techniques de dépôt

A.1.1 Dépôt par voie chimique

Les dépôts par voie chimique sont liés à des réactions en phase gazeuse ou liquide et sont nommées respectivement voie CVD pour « Chemical Vapor Deposition » et voie CSD pour « Chemical Solution Deposition ». Lors de cette thèse nous avons utilisé une voie CSD basée sur le procédé Pechini (méthode des précurseurs polymères). La voie CSD est le nom générique décrivant les techniques d'élaboration de couches minces à partir de précurseurs en solution. Le principe du dépôt par CSD consiste à obtenir un produit sous forme solide à partir de précurseurs liquides et se déroule en trois étapes. La première, consiste à synthétiser la solution à déposer à l'aide des précurseurs adéquats. Les précurseurs les plus couramment utilisés sont, par exemple, des sels inorganiques (nitrates, chlorures,...), ou des précurseurs moléculaires (acétates). Après mise en solution et mélange des différents précurseurs on obtient soit une suspension colloïdale, soit la formation d'une résine polymère, ou d'un gel. La solution à déposer est donc plus ou moins visqueuse. Dans la seconde étape, cette solution est déposée sur le substrat par méthode de dip-coating ou de spin-coating permettant d'obtenir un film précurseur. La dernière étape consiste en l'obtention d'une couche mince cristallisée du matériau souhaité en appliquant au film différents traitements thermiques adaptés.

Les principaux avantages de la voie CSD est qu'elle nécessite un dispositif de dépôt relativement simple et donc peu onéreux et permet des dépôts sur de grandes surfaces. Les précurseurs utilisés sont aussi généralement peu chers et la méthode étant dite de chimie douce, les traitements thermiques associés se font à des températures relativement basses par rapport notamment aux méthodes physiques, ce qui la rend donc moins consommatrice d'énergie. Tout ceci permet finalement un faible coût de production des couches minces en utilisant ce type de méthode. D'un point de vue synthèse, cette technique permet un très bon contrôle de la stoechiométrie et de l'homogénéité chimique des couches minces obtenues du fait de la mise en solution préalable des précurseurs. Cependant la méthode CSD nécessite généralement le dépôt de plusieurs couches successives (les couches étant fines et poreuses), ainsi que plusieurs traitements thermiques post-dépôt, ce qui multiplie le nombre d'étapes lors du processus. De plus cette technique bien que transférable dans une technologie de microélectronique, a du mal à s'imposer face aux méthodes de dépôt physique car elle donne parfois des films de moins bonne qualité cristalline. Il est à noter que des progrès considérables ont été réalisés depuis une cinquantaine d'année dans la synthèse de couches minces de matériaux inorganiques via ce type de procédés, de plus en plus attractif pour des industriels. Un premier exemple d'application industrielle concerne le matériau PZT [1].

A.1.2 Dépôt par voie physique

Les dépôts par voie physique se font tous à partir de précurseurs sous forme solide, qui sont ensuite transférés sur un substrat généralement sous forme de vapeur ou de plasma, par l'action d'un procédé physique. Ces techniques sont appelées techniques PVD pour « Physical Vapor Deposition ». Les deux techniques que nous avons investiguées lors de cette thèse sont l'ablation laser pulsé ou PLD (pour « Pulsed Laser Deposition ») ainsi que la pulvérisation cathodique magnétron ou «sputtering ».

A.1.2.1 *L'ablation laser pulsé - PLD*

Pour la méthode PLD, un faisceau laser (la plupart du temps un laser excimère KrF $\lambda=248\text{nm}$) est focalisé sur une cible du matériau, correspondant généralement à la phase que l'on souhaite déposer sur le substrat. La PLD, du fait des hautes énergies du laser, permet un bon transfert de la stœchiométrie de la cible vers la couche mince et ce même pour des matériaux complexes. Généralement le dépôt se fait sur un substrat chauffé permettant une cristallisation *insitu*. La méthode PLD est de plus en plus utilisée pour le dépôt de céramiques et permet notamment la réalisation de couches minces d'un grand nombre de matériaux complexes, avec une bonne maîtrise de la composition chimique ainsi que de la qualité cristalline. Du fait des énergies importantes mises en jeu, l'ablation laser génère des réactions hors équilibre thermodynamique et ouvre la voie à la synthèse de phases métastables impossibles à obtenir par d'autres techniques de dépôt [2], en faisant une technique de choix pour l'exploration de nouvelles phases notamment dans le milieu de la recherche fondamentale. Cependant cette méthode, du fait de vitesses moyennes de dépôt réduites mais surtout des limitations de surfaces déposées (liées à des problèmes d'uniformité en épaisseur), n'est pas facilement industrialisable. Par contre, la PLD est très intéressante pour des applications en recherche, car elle permet assez aisément d'obtenir des couches minces de matériaux multi-éléments de bonne qualité. De plus, le système expérimental étant relativement simple (trois composants principaux : le laser, l'enceinte sous vide, ainsi que les optiques afin de focaliser le laser).

A.1.2.2 *La pulvérisation cathodique*

La pulvérisation cathodique consiste à éroder une (ou plusieurs) cible(s) constituée(s) du matériau à déposer ou d'un ou plusieurs éléments constitutifs de la phase que l'on souhaite déposer, à l'aide d'ions. Généralement les ions utilisés sont des ions neutres Ar^+ . Ces ions peuvent être générés de différentes manières. Dans le cas de la pulvérisation cathodique classique, les ions sont issus d'un plasma froid basse pression généré par l'application d'une tension entre la cible (anode) et le substrat (cathode) qui ionise l'argon présent sous forme gazeuse dans l'enceinte. Les espèces pulvérisées issues de la cible vont alors être accélérées grâce à la différence de potentiel appliquée entre l'anode (cible) et la cathode (substrat) et vont se condenser à la surface du substrat créant ainsi une couche mince. L'avantage de cette technique est le fait de pouvoir réaliser des dépôts sur de grandes surfaces (uniformité en

épaisseur) avec une bonne reproductibilité et ce de manière relativement rapide du fait de vitesses de dépôt assez élevées. Cette méthode est d'ailleurs utilisée en R&D mais aussi dans l'industrie de la microélectronique depuis quelques années avec notamment l'avantage d'être compatible avec les procédés CMOS. Cependant cette technique nécessite une étape relativement longue d'optimisation des conditions de dépôt, préalablement à l'obtention des couches minces du matériau souhaité, pour contrôler en particulier la composition. C'est pour cette raison notamment que nous avons décidé dans un premier temps d'utiliser la PLD afin d'obtenir rapidement des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ et de développer en parallèle le dépôt par pulvérisation cathodique et par voie chimique en solution, qui demandent toutes deux un travail conséquent préalablement au dépôt en couche mince du matériau souhaité.

La comparaison des différentes techniques mises en œuvre, ainsi que leurs domaines d'application est résumée dans le tableau A.1.

tableau A.1 Comparaison des différentes techniques de dépôt utilisées durant cette thèse avec leurs avantages et inconvénients respectifs.

Procédé	Méthode	Avantages	Inconvénients	Domaines d'application
Chimique	CSD	<ul style="list-style-type: none"> -Dispositif de dépôt simple -Peu onéreux -Grandes surfaces de dépôt -Contrôle de la stœchiométrie et de l'homogénéité chimique -Traitements thermiques à basses températures 	<ul style="list-style-type: none"> -Procédé avec de nombreuses étapes de dépôt et de traitement thermiques exsitu -Effets de bord -Temps de manipulation longs -Apparition possible de fissures lors des recuits 	<p>Recherche</p> <p>Présent dans les procédés de microélectronique (notamment photolithographie)</p>
	Physique	PLD	<ul style="list-style-type: none"> -Bon transfert de la stœchiométrie -Mise en œuvre simple -Optimisation des conditions de dépôt relativement rapide -Technique versatile -Très bonne qualité cristalline des couches minces (technique reconnue pour l'obtention de couches épitaxiées) -Cristallisation in situ -Procédé hors équilibre Thermodynamique -Obtention de phases métastables 	<ul style="list-style-type: none"> -Possible présence de gouttelettes en surface -Vitesse de dépôt moyenne -Problème d'uniformité en épaisseur -Limitation des surfaces de dépôt (faibles)
		Pulvérisation Cathodique	<ul style="list-style-type: none"> -Bonne qualité des couches minces -Uniformité en épaisseur -Dépôt sur de grandes surfaces -Bonne reproductibilité -Vitesses de dépôt élevées -Compatible filière CMOS 	<ul style="list-style-type: none"> -Phase importante d'optimisation des conditions plasma -Nécessite des cibles de grande taille -Technologie relativement couteuse

A.2 Dépôt par ablation laser pulsé (PLD)

A.2.1 Description du procédé de dépôt et du bâti de dépôt

L'ablation laser pulsé ou PLD pour « Pulsed Laser Deposition », est une technique de dépôt physique qui s'est développée depuis l'apparition des lasers, il y a une cinquantaine d'années. Les premiers dépôts assistés par laser référencés dans la littérature ont été réalisés par Smith et al. en 1965 et concernaient le dépôt de semi-conducteurs tels que CdTe, PbTe, ZnTe [3]. Les lasers utilisés à cette époque étaient des lasers rubis permettant uniquement des impulsions de longue durée, de l'ordre de la milliseconde (donc de faible puissance), les couches étaient alors de qualité assez médiocre par rapport aux autres techniques de dépôt physique développées à l'époque, comme le dépôt cathodique. En 1968, sont réalisés les premiers dépôts d'oxydes tels que la perovskite BaTiO₃. Dans les années 70, les progrès de la technologie laser permettent d'atteindre des impulsions de courtes durées (quelques nanosecondes) et donc des puissances instantanées très élevées de l'ordre du megawatt (voir figure A.1). Ce sont ces avancées technologiques sur les puissances laser qui ont réellement permis l'essor de cette technique dans les années 80 avec le dépôt de couches minces de matériaux complexes. Le fait marquant qui a réellement popularisé cette technique est l'obtention pour la première fois de couches minces du matériau supraconducteur YBa₂Cu₃O₇ de grande qualité en 1987 par Dijkkamp et al. [4]. Depuis les années 80, l'utilisation de l'ablation laser s'est largement répandue, et cette méthode de dépôt est maintenant reconnue comme une technique de choix pour l'obtention de couches minces de bonne qualité cristalline, notamment de couches minces épitaxiées de matériaux multi-éléments.

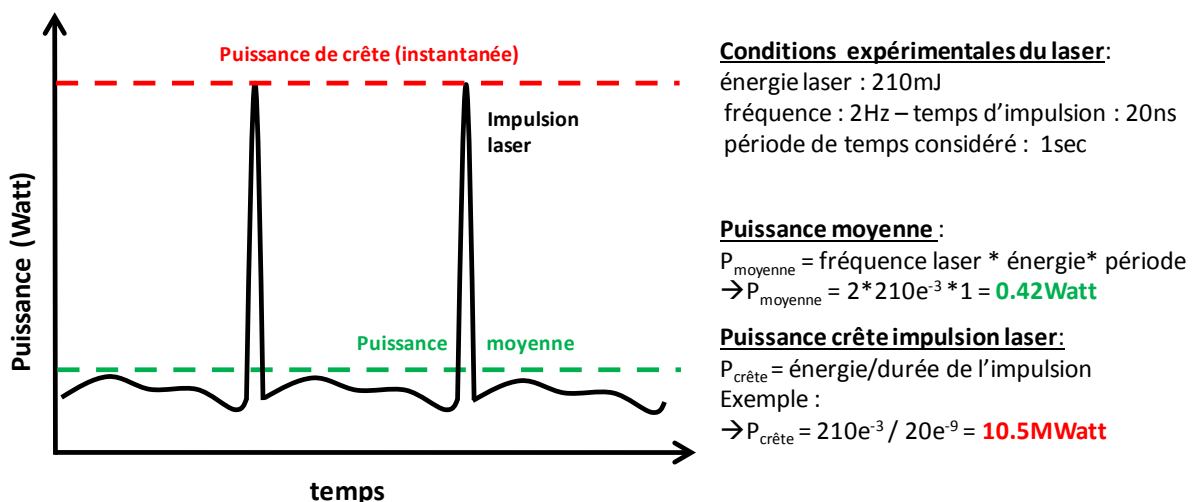


figure A.1 Description des paramètres laser dans le cas de lasers pulsés – Influence de la durée de l'impulsion sur la puissance. Le laser a une puissance moyenne très faible : autour du Watt, cependant le fait d'avoir un temps d'impulsion laser très court permet d'obtenir des puissances instantanées (puissance crête) très élevées de plusieurs dizaines de mégawatts.

A.2.1.1 Description du procédé de dépôt

Le principe de l'ablation laser pulsé est relativement simple. Il consiste à utiliser un faisceau laser de haute énergie, focalisé à l'aide d'un dispositif optique (lentilles convergentes, miroirs..) avec un angle d'incidence de 45° sur une cible constituée généralement du matériau que l'on souhaite déposer. La cible est placée dans une enceinte sous vide. Le laser, en traversant un hublot en silice, vient frapper la cible par de brèves impulsions de l'ordre de la dizaine de nanosecondes ce qui engendre des interactions avec la matière. Ces différents phénomènes amènent à la formation d'une plume plasma (plasma intermittent) qui éjecte la matière perpendiculairement à la cible, qui va ensuite se condenser sur le substrat positionné en face de la cible (voir figure A.2).

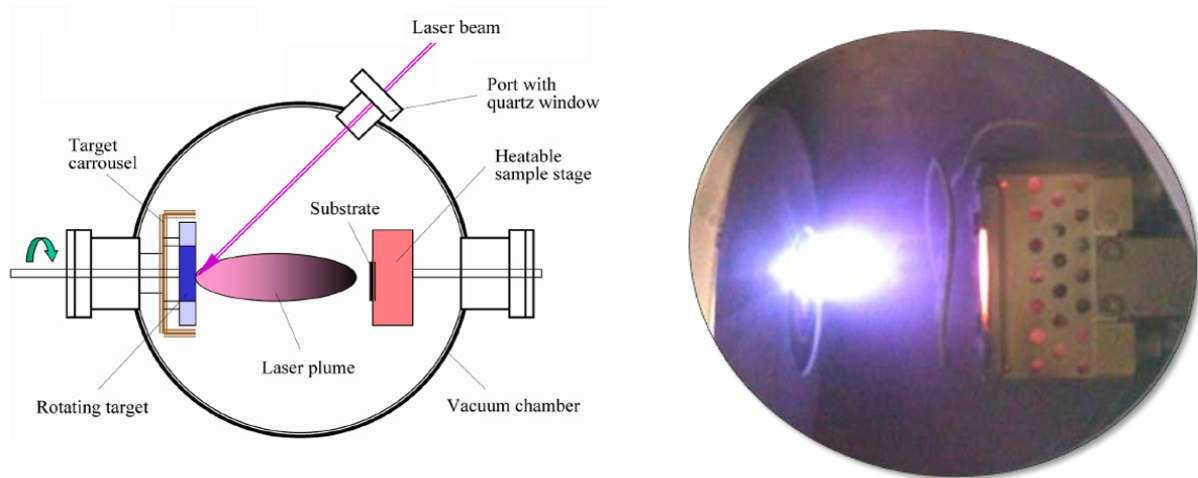


figure A.2 (a) Schéma représentatif du principe de dépôt de couches minces par technique d'ablation laser pulsé, (b) Photographie pendant un dépôt de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ où l'on voit la plume d'ablation pendant l'impulsion laser sur la cible (à gauche). En vis-à-vis ce trouve le substrat (à droite) qui est ici rougeoyant, le dépôt se faisant à haute température.

Les interactions entre le laser et la matière sont relativement complexes et plusieurs phénomènes physiques interviennent alors successivement dans un temps très court (de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes). Le premier phénomène est lié à l'absorption, par la cible, des photons issus du laser qui crée des interactions de type photons-phonons. Le laser étant très énergétique, rapidement la cible n'arrivant pas à dissiper cette énergie voit sa température de surface augmenter très fortement, jusqu'à amener la fusion de la matière à sa surface (température de l'ordre de 1000K à quelques milliers de Kelvin). On observe ensuite une vaporisation brutale de la cible, liée à la rupture des liaisons de valence et à l'ionisation des espèces issues de la cible, ce qui crée un plasma au niveau de la cible. L'énergie du laser étant très importante et celle-ci ne pouvant être dissipée totalement sous forme de chaleur, les espèces présentes dans le plasma acquièrent une énergie cinétique très importante (10-100eV en comparaison des 0.1eV de la MBE par exemple), qui va amener à une projection brutale de la matière perpendiculairement à la cible formant ce qu'on appelle une « plume » plasma (du fait de sa forme). La matière va alors se condenser sur le substrat qui est placé en vis-à-vis de la cible et de la plume, et ainsi former la couche mince. Du fait du rayonnement très énergétique les espèces présentes dans la plume plasma peuvent être de nature très

différentes : ions, radicaux, atomes, particules, agglomérats du matériau de cible. Il est important de noter que lors de l'éjection de matière, il existe alors aussi des interactions entre espèces au sein même de la plume plasma (ex. recombinaisons), mais aussi avec le gaz présent dans l'enceinte. Certaines espèces chimiques sont plus sensibles que d'autres à ces effets et leur transport dans la plume est donc peu favorable. C'est le cas notamment avec des espèces volatiles telles que le zinc, le bismuth ou le potassium, mais aussi avec le soufre et l'oxygène. Dans ce cas on observe un écart à la stœchiométrie, dans la couche mince déposée. Cet écart peut être corrigé, dans la plupart des cas, par un excès de l'élément en question dans la composition de la cible, ou par ajout de gaz réactif (soufre ou oxygène) dans l'enceinte lors du dépôt. Les fortes énergies mises en jeu permettent le dépôt de la plupart des matériaux à partir de cibles multiéléments.

L'ablation laser pulsé offre une grande souplesse au niveau des conditions de dépôt, ces dernières étant relativement indépendantes. Les paramètres modulables sont, au niveau du laser : sa puissance, sa longueur d'onde, sa fréquence, et au niveau de l'échantillon : la température du substrat, la distance cible-substrat, mais aussi la pression dans l'enceinte de dépôt. En effet, l'ablation laser pulsé permet de travailler dans une large gamme de pression allant du vide secondaire dynamique ($P < 10^{-8}$ mbar) l'enceinte étant reliée à une pompe turbo-moléculaire, jusqu'à des pressions élevées de l'ordre de quelques dixièmes de millibars atteignables par ajout de gaz dans l'enceinte lors du dépôt. Il est possible d'ajouter des gaz de natures très différentes, soit des gaz neutres tels que de l'argon afin d'augmenter simplement la pression dans l'enceinte, mais aussi des gaz réactifs, comme de l'oxygène, de l'azote ou du sulfure d'hydrogène afin de former des oxydes des nitrures ou des sulfures.

A.2.1.2 Description du bâti de dépôt

Le bâti de dépôt utilisé durant cette thèse se trouve à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226) et a été mis en place par le groupe « couches minces » de l'équipe CSM (Chimie du Solide et des Matériaux) depuis les années 90. Le bâti est composé d'une enceinte en acier inoxydable (MECA 2000). Le porte-substrat est composé d'un bloc four et d'une plaque en acier inoxydable amovible, sur laquelle est collé le substrat à l'aide de laque d'argent (recouvrant l'ensemble de la partie inférieure du substrat de manière homogène), afin de le maintenir à la verticale pour le dépôt mais aussi surtout afin de réaliser un contact thermique entre le chauffage et le substrat. Le porte substrat est situé en face de la cible et peut être translaté dans les trois directions de l'espace. Il est donc possible d'ajuster la distance cible-substrat, la position horizontale et la position verticale du substrat vis-à-vis de la plume plasma (voir figure A.3). Le porte-échantillon possède un système de chauffage composé d'une résistance en graphite protégée par une couche de nitrure de bore (afin d'éviter l'oxydation du carbone). La zone de chauffage est homogène sur un diamètre de 15 mm environ et est contrôlée par un thermocouple NiAl/NiCr placé à l'arrière du porte-substrat (sa position éloignée de l'échantillon amène un fort gradient entre la température mesurée et la température réelle à la surface du substrat). Cependant la température à la surface du substrat,

pendant le chauffage, a pu être mesurée de façon relativement précise grâce à des mesures au pyromètre optique (les valeurs de température qui seront données dans la suite du manuscrit pour la partie PLD correspondent à ces valeurs mesurées au pyromètre optique). Le porte-cible et la cible sont en rotation lors du dépôt, afin de réduire l'usure de la cible, mais aussi de minimiser l'échauffement local en changeant la zone d'impact du laser (ceci évite fortement la formation de gouttelettes sur le substrat). Le porte cible étant constitué d'un carrousel, il est possible d'introduire dans l'enceinte quatre cibles simultanément. L'utilité de ce carrousel est double, d'une part il permet de placer dans l'enceinte des cibles de différentes natures afin de réaliser un dépôt multicouches in-situ sans ouverture de l'enceinte et remise à l'air (par exemple KTN/BZN [5]), mais cela peut aussi permettre de palier à la chute de la vitesse de dépôt observée le plus souvent. Il est en effet possible en utilisant plusieurs cibles du même matériau successivement à l'aide du carrousel, de déposer des épaisseurs supérieures à celles en dépôt mono-cible.

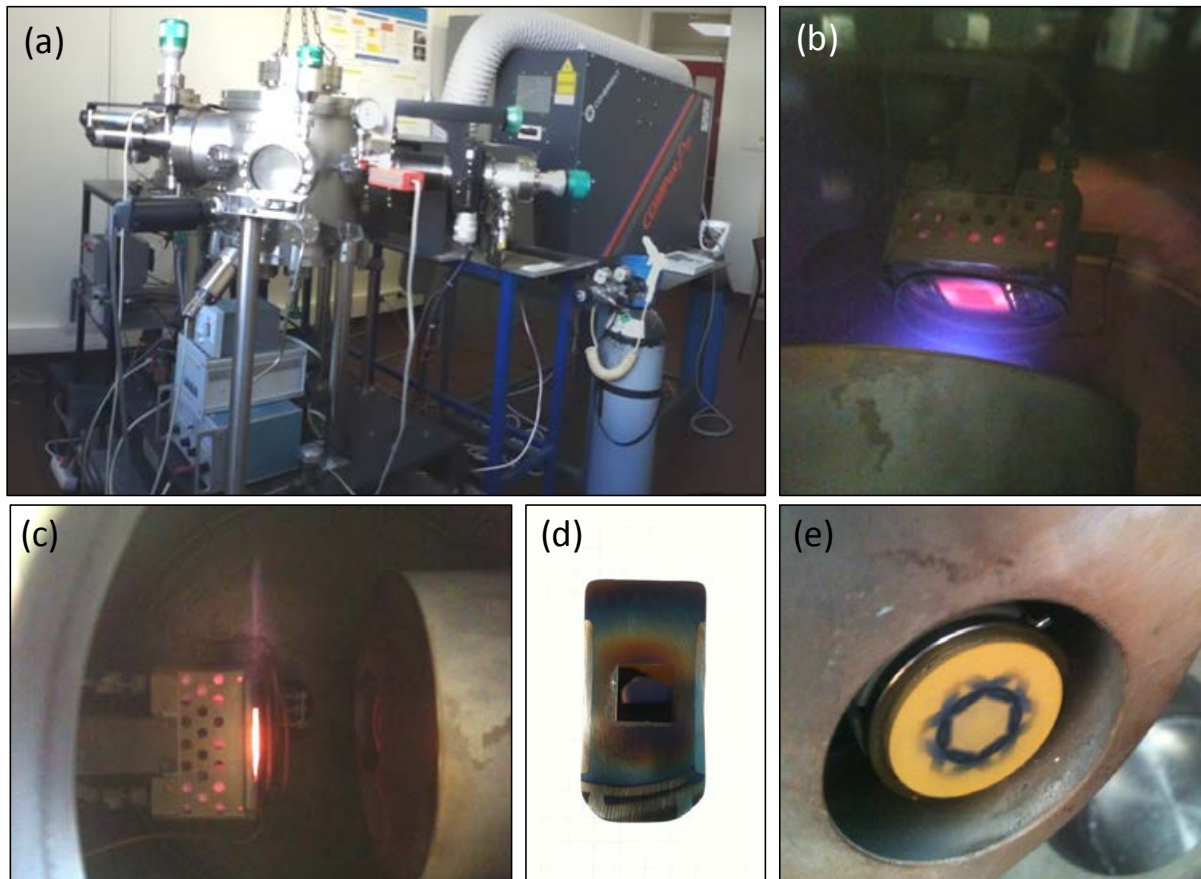


figure A.3 Illustration du dispositif de dépôt d'ablation laser pulsé utilisé au cours de la thèse ; (a) Photo de l'installation avec le bâti de dépôt à gauche et le laser en arrière plan à droite ; (b) Photo du porte échantillon pendant un dépôt à chaud, on aperçoit le carré au centre correspondant au substrat, la couleur bleutée correspond au plasma de la plume ; (c) Position du porte substrat (à gauche) en vis-à-vis de la cible (à droite) ; (d) Porte substrat utilisé avec ici un substrat de SiO_2/Si de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, collé à la laque d'argent après un dépôt de $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$; (e) Cible utilisée pour le dépôt de $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ placée dans le carrousel (les autres cibles sont masquées), la cible a subi quelques impulsions lasers à sa surface (marques noires) pendant sa rotation.

Le laser utilisé est un laser de type excimère KrF, *CompexPro 102F*, de la marque *Coherent*. Le laser est constitué d'une cavité, contenant un mélange, situé entre 2 électrodes, des gaz Kr et F₂ dilués dans du néon. Une décharge électrique entraîne la formation de molécules diatomiques exciplexes KrF, espèces très instables qui vont avoir tendance à se dissocier. Au moment de cette dissociation on a alors l'émission de photons de longueur d'onde $\lambda=248\text{nm}$. Les impulsions ont une durée de 20 ns et peuvent être générées avec une fréquence allant de 1 à 20 Hz. L'énergie du faisceau peut être ajustée entre 160 mJ et 250 mJ. Lors de cette étude nous avons fixé l'énergie à 210mJ, dans ce cas le faisceau atteint la cible avec une fluence de 2 J/cm².

A.2.2 Synthèse des cibles pour le dépôt de V₂O₃ et (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ par ablation laser pulsé

Comme nous l'avons expliqué précédemment nous souhaitons réaliser deux types de cible : une cible de V₂O₅ pour le dépôt de V₂O₃ pur et une cible composite V₂O₅/Cr₂O₃ pour le dépôt de (V_{1-x}Cr_x)₂O₃. Pour les couches substituées au chrome il a été décidé de déposer des couches avec 5% de chrome, afin d'avoir une couche mince dans la phase isolant de Mott. L'utilisation de l'oxyde de chrome Cr₂O₃ qui possède un degré d'oxydation différent de celui de V₂O₅ n'est pas un problème, en effet seul le ratio cationique a une importance dans ce cas. Nous avons donc réalisé une cible composite avec un ratio molaire [V :Cr]=[95 :5]. Les cibles ont été réalisées par frittage céramique « classique ». Dans un premier temps la poudre de V₂O₅ ou du mélange V₂O₅/Cr₂O₃ est broyé finement avant l'ajout d'un liant (iso-propanol) afin d'avoir une cible bien compacte après frittage (des essais sans liant conduisent à une cible qui s'effrite facilement). Ensuite la poudre est placée dans une matrice de 24mm de diamètre avant l'étape de frittage dans un four à moufle. Dans ce cas le degré d'oxydation de la cible étant déjà le plus élevé, le recuit ne nécessite pas d'atmosphère contrôlée et peut être réalisé simplement sous air. Cependant l'utilisation de l'oxyde de vanadium V₂O₅ impose une température de frittage peu élevée de 600°C (plutôt autour de 1000°C pour de nombreux autres oxydes) afin de rester en-dessous du point de fusion de V₂O₅ (676°C). Afin de pallier cette température relativement faible, le frittage est réalisé sur un temps relativement long de 72 heures afin d'obtenir la meilleure compacité possible. Après frittage, les deux cibles sont analysées par diffraction des rayons X et une mesure de leur compacité est réalisée. Après frittage, la cible de V₂O₅ est toujours constituée de poudre de V₂O₅ pur. Concernant la cible composite V₂O₅/Cr₂O₃, on constate toujours, après frittage, la présence des deux oxydes mais aussi l'apparition d'une troisième phase constituée des deux éléments V et Cr à savoir la phase Cr₂V₄O₁₃. La présence de cette phase n'est pas surprenante, en effet il a été montré notamment par Patwe et al. que cette phase peut être obtenue par synthèse à basse température (optimale à 630°C) entre V₂O₅ et Cr₂O₃ sous air [6].

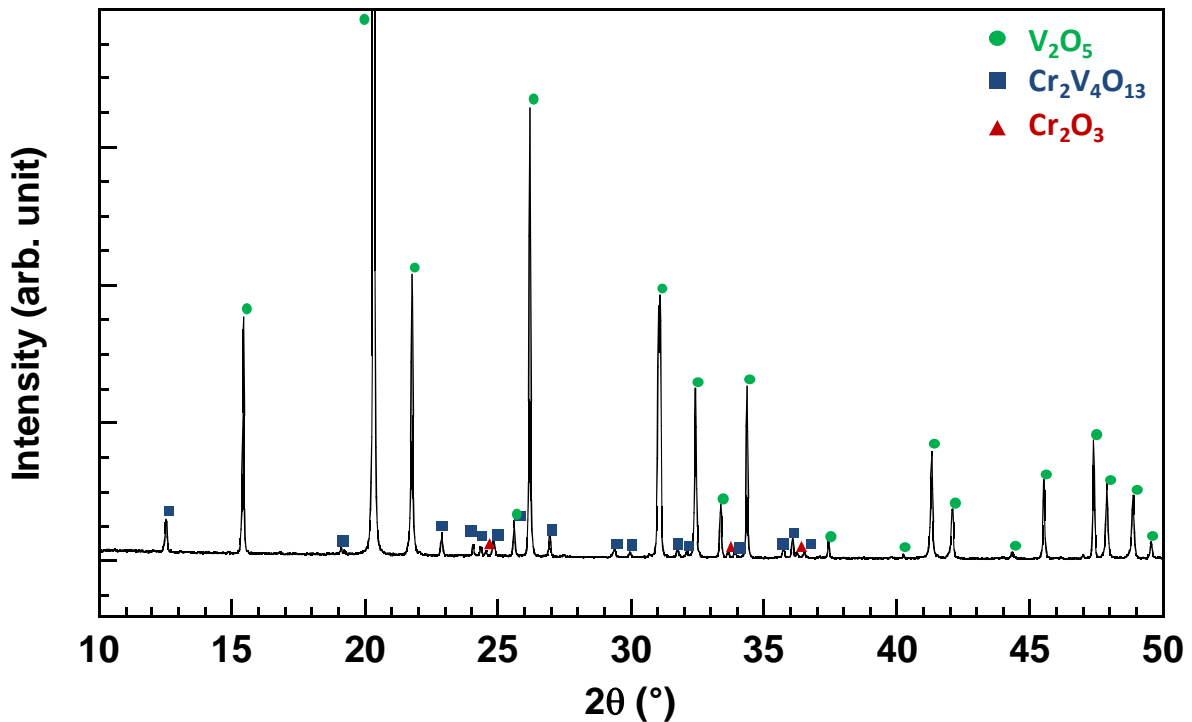


figure A.4 Diagramme de diffraction X de la cible composite V_2O_5/Cr_2O_3 après frittage à $600^\circ C$ pendant 72h.

Cependant bien que cette phase soit présente, cela ne gêne en aucune manière le dépôt par ablation laser. Du fait des énergies élevées des tirs laser, les énergies de vaporisation des différentes phases ne rentrent alors plus en compte et quelle que soit la phase présente dans la cible, celle-ci est pulvérisée. La cible a été analysée par EDXS afin de vérifier le ratio cationique [V :Cr] après frittage. Comme on peut le voir en figure A.5 le ratio est toujours de [95 :5] sur l'ensemble de la cible (zone centrale ou externe). Les cibles présentent une relativement bonne tenue mécanique et ne présentent pas de fissures. La compacité des cibles a été mesurée et n'excède pas 70% ce qui est relativement faible pour des cibles d'ablation laser pulsé (généralement compacité supérieure à 85-90%). La compacité de la cible est un paramètre important qui permet d'éviter la formation de gouttelettes à la surface du substrat ou l'éjection d'agrégats qui vont venir bombarder la couche et s'incruster en surface. Cet effet est un défaut assez courant en PLD. Dans notre cas la cible étant constituée de V_2O_5 cette compacité n'a que peu d'influence sur la possible formation d'agrégats car le matériau devient liquide au-dessus de $676^\circ C$. Afin tout de même d'éviter au maximum cet effet et obtenir des couches minces de bonne qualité, le substrat a été placé à une distance relativement éloignée de la cible (50mm).

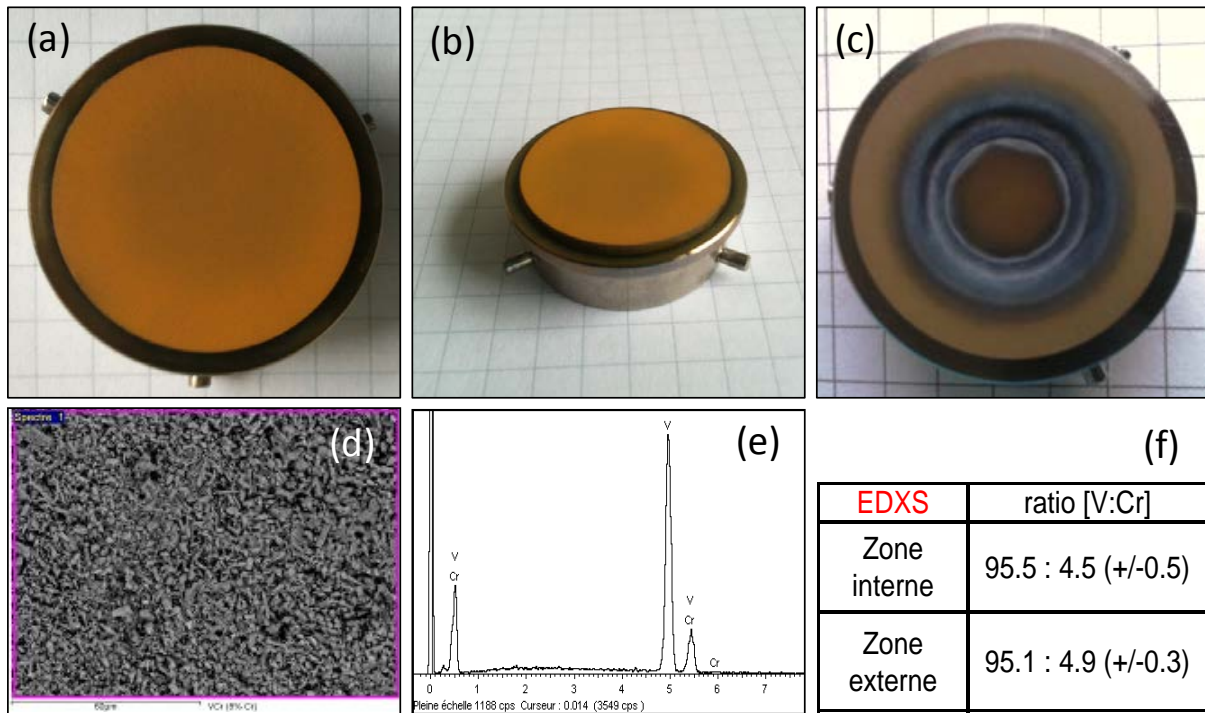


figure A.5 (a) Surface de la cible composite V_2O_5/Cr_2O_3 après frittage ; (b) cible fixée sur le porte cible nécessaire pour la rotation de la cible et le positionnement dans le carrousel ; (c) Cible après dépôt, on voit nettement la zone ablatée correspondant au cercle noir (dû au fait que la cible est en rotation selon un axe central) ; (d) cliché MEB de la surface de la cible ; (e) Spectre EDXS de la surface de la cible mesuré à 10kV (profondeur de pénétration équivalente à $1\mu m$) ; (f) Ratio [V:Cr] déduit de l'analyse EDXS vers le centre et sur les bords de la cible après frittage.

A.3 Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

A.3.1 Description du procédé de dépôt

A.3.1.1 *La pulvérisation cathodique*

Le dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique est un procédé de type physique en phase vapeur (ou PVD pour « Physical Vapor Deposition »). La technique de dépôt de couches minces par PVD consiste à éjecter des particules d'un matériau solide (cible), grâce à l'action d'un bombardement de particules très énergétiques. Les particules extraites de la cible vont alors se déposer sur le substrat que l'on aura placé sur la trajectoire d'extraction de ces espèces afin de former une couche mince. Le terme « pulvérisation » décrit le phénomène physique par lequel les atomes de la cible sont arrachés suite à la collision avec des particules de hautes énergies. Pour la technique de pulvérisation cathodique on utilise un plasma basse pression afin de générer ces particules énergétiques. Ce plasma est lui-même généré par ionisation d'espèces gazeuses et correspond à un plasma froid (énergie des espèces de quelques eV). L'ionisation de ces espèces gazeuses formant le plasma est obtenue par l'application d'une forte différence de potentiel entre deux électrodes (anode et cathode) qui crée alors une décharge électrique permettant l'ionisation du gaz présent entre l'anode et la cathode. Ce procédé est appelé le procédé diode. L'ionisation des molécules de gaz introduites dans l'enceinte de dépôt génère un mélange d'espèces de différentes natures : des ions, des électrons ainsi que des particules neutres, qui constituent le plasma.

La cathode est reliée à une alimentation électrique, qui peut être continue (DC pour « Direct Current ») ou alternative radiofréquence (RF) selon que le matériau de cible, placé au niveau de la cathode, est conducteur ou isolant. La cathode polarisée négativement permet grâce à la forte tension appliquée entre cathode et anode (l'anode est généralement reliée à la masse), d'accélérer les ions à son voisinage. La cible étant placée au niveau de la cathode, sa surface est soumise à un fort bombardement ionique. Lorsque les ions atteignent la cible plusieurs types d'interactions avec la matière peuvent avoir lieu comme on peut le voir figure A.6: les ions peuvent être neutralisés et/ou réfléchis à la surface de la cible, des phénomènes d'implantation ionique dans la cible peuvent avoir lieu ou encore les ions vont pulvériser des atomes de la cible. Ces interactions ions-matière s'accompagnent de l'émission d'électrons secondaires. Ces électrons secondaires jouent un rôle très important notamment pour le maintien de la décharge plasma. Grâce à des interactions de type inélastique, les électrons secondaires transfèrent leur énergie cinétique aux molécules de gaz présent dans l'enceinte sous forme d'énergie potentielle permettant l'ionisation des espèces gazeuse ce qui auto-entretient le plasma.

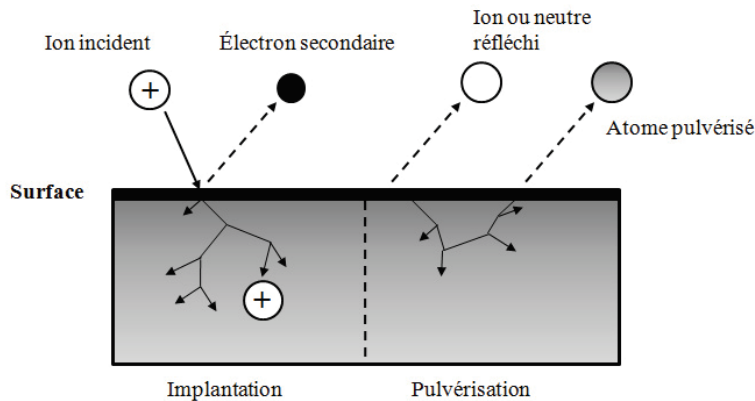


figure A.6 Différents types d'interactions ions-matériau de cible lors du procédé de pulvérisation cathodique.

Une fois qu'a eu lieu la pulvérisation des atomes de la cible, ceux-ci sont éjectés avec une énergie cinétique de quelques eV. L'enceinte de dépôt étant sous vide secondaire, les atomes diffusent dans l'enceinte de dépôt, leur libre parcours moyen est assez grand et dépend des collisions avec les molécules de gaz présent dans l'enceinte notamment. Un certain nombre de ces atomes va alors se déposer sur le substrat placé généralement en face de la cible, ce qui va conduire à la formation d'une couche mince.

Il existe plusieurs configurations de pulvérisation cathodique :

- **La pulvérisation cathodique simple** où le plasma est généré par l'ionisation d'un gaz neutre, qui est généralement de l'argon (Ar).
- **La pulvérisation réactive** où l'on mélange de l'Ar avec un autre gaz non neutre qui intervient dans la formation du film. Par exemple, un mélange Ar/N₂ pour déposer des nitrures à partir d'une cible métallique, un mélange Ar/H₂S pour former un sulfure ou encore un mélange Ar/O₂ pour former un oxyde.

La pulvérisation réactive, malgré un principe relativement simple est une technique qui fait intervenir simultanément de nombreux mécanismes complexes. Contrairement au dépôt sous atmosphère neutre d'Ar où les interactions sont uniquement de type physique (interactions inélastiques...), l'introduction d'un gaz réactif dans le plasma induit en plus des interactions physiques, des réactions de type chimique et peut amener à la modification de l'état de surface de la cible avec la formation d'une couche d'oxyde, de nitrure ou d'une autre nature autre en fonction du type de gaz réactif utilisé. Ce phénomène correspond à ce qu'on appelle communément un empoisonnement de la cible. Ce mécanisme dépend de la nature du gaz, mais aussi du matériau de cible et son affinité avec le gaz réactif. Il est important de noter que le régime d'empoisonnement de la cible évolue de manière non linéaire que ce soit en fonction du débit de gaz réactif ou de la puissance de la cible. Au-delà d'un certain seuil le régime de cible peut évoluer de manière brutale d'un mode métallique vers un mode oxydé ou nitruré par exemple. Cette transition se caractérise par un changement de la tension de décharge et une diminution brutale de la vitesse de dépôt [7–9].

A ces mécanismes complexes s'ajoutent aussi d'autres phénomènes qui ont lieu simultanément comme l'interaction directe entre le gaz réactif (ou les espèces réactives générées dans le plasma) et la surface du film en croissance qui induit généralement un changement de la nature chimique du film [7,10].

Pour le dépôt de matériaux complexes, il est possible de réaliser des dépôts par co-pulvérisation cathodique, à l'aide de deux ou plusieurs cibles de nature différente, que ce soit en mode simple mais aussi en mode réactif. Dans le cas de la co-pulvérisation réactive de nouveaux mécanismes peuvent s'ajouter à ceux précédemment mentionnés tels que la différence de réactivité des deux cibles avec le gaz réactif due à la nature chimique de la cible, mais aussi la puissance de chacune des cibles pendant le dépôt, ce qui augmente encore un peu plus la complexité des mécanismes mis en jeu lors de ce type de dépôt et donc finalement l'étude des paramètres de dépôt [11].

A.3.1.2 *Le procédé magnétron*

Le procédé de pulvérisation cathodique décrit précédemment correspond au procédé « basique » qui n'est est moins utilisé actuellement car il présente un grand nombre de contraintes du fait des hautes pressions nécessaires pour la décharge plasma (autour de 10^{-1} mbar). Notamment cela limite le libre parcours moyen des espèces, que ce soit celui des ions qui sont donc moins efficaces pour bombarder la cible (ce qui nécessite des tensions très élevées et/ou amènent à des vitesses de dépôt très faibles), mais aussi celui des atomes pulvérisés ce qui va drastiquement diminué les vitesses de dépôt. Une des améliorations apportée et qui est aujourd'hui couramment utilisée pour la pulvérisation cathodique est l'ajout d'un dispositif magnétron. Ce dispositif est constitué d'aimants permanents (FeNdB ou CoSm) de polarités inverses placés derrière la cible et qui permet d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible figure A.7. Ce procédé original a été développé par F.M. Penning en 1936 et adapté à la pulvérisation cathodique par Thornton [12].

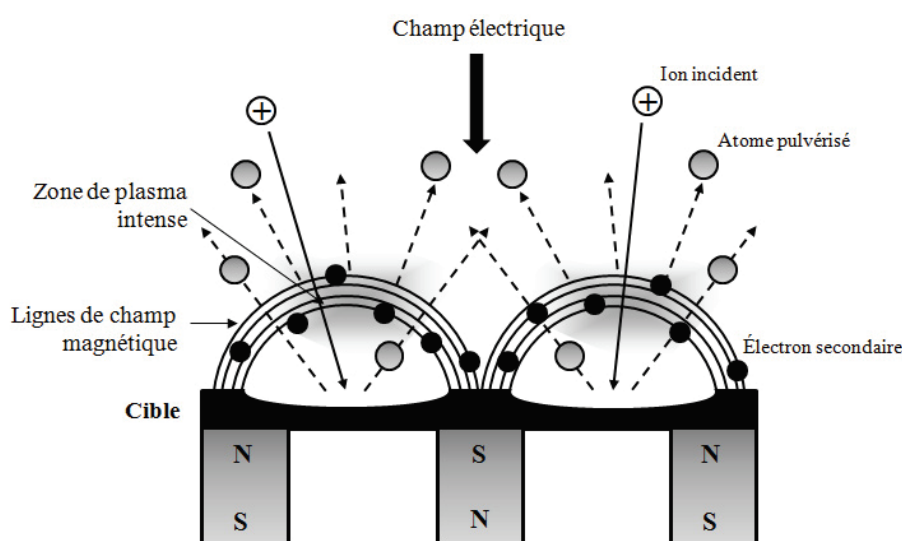


figure A.7 Schéma d'un dispositif magnétron. En bas se situe les trois aimants avec des polarités différentes permettant la création de lignes de champs paraboliques au voisinage de la cible et qui vont permettre d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible et favoriser le phénomène de pulvérisation.

Ces aimants du fait de leur configuration créent un champ magnétique parallèlement à la surface de la cible. Les lignes de flux magnétique vont s'orienter de façon à être orthogonales au champ électrique appliqué. La combinaison des deux champs donne naissance à des lignes (visibles figure A.7) qui piègent les électrons secondaires issus de la cible. En effet, le champ électrique et le champ magnétique vont interagir avec ces électrons ce qui a pour effet la création de forces de Lorentz qui imposent aux électrons secondaires un mouvement hélicoïdal autour des lignes de champ magnétique appelé précession de Larmor. Ce phénomène confine les électrons secondaires dans une gaine proche de la surface de la cible ce qui augmente fortement leur probabilité et donc leur efficacité à ioniser les espèces proches de la surface de la cible. Au contraire, dans le système diode classique où les électrons qui ne rencontrent pas d'atomes de gaz s'éloignent perpendiculairement à la cathode et se dirigent vers l'anode où ils sont neutralisés. Ce procédé magnétron permet donc d'entretenir la décharge plasma et de maintenir la stabilité du plasma à des pressions de gaz bien plus faibles, de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-2} mbar. Les tensions nécessaires sont donc de ce fait bien plus faibles et les vitesses de dépôt ainsi que la qualité des films généralement meilleures. Cependant il à noter que dans le cas de la pulvérisation cathodique magnétron (contrairement au procédé diode classique) l'érosion de la cible est inhomogène. Il se forme un anneau à la surface de la cible qui correspond à la zone où le piégeage des électrons est maximal (lorsque les champs électrique et magnétique sont perpendiculaires) et donc où le plasma est le plus intense et pulvérise plus la cible. Dans le procédé magnétron seul 40% de la cible est en réalité érodée. Il existe plusieurs configurations de magnétrons [13], dans notre cas celui-ci est de type déséquilibré de type 2 (voir figure A.8), ce qui permet un bon compromis entre confinement des particules chargés et diffusion des espèces vers le substrat. Dans cette configuration, les lignes de champ magnétique ne sont pas toutes fermées entre le centre et les parties externes de la cible et certaines sont dirigées vers le substrat ce qui permet une meilleure diffusion des électrons et une homogénéité du taux d'ionisation à travers l'ensemble de l'espace cible-substrat (et non plus seulement confiné au niveau de la cible).

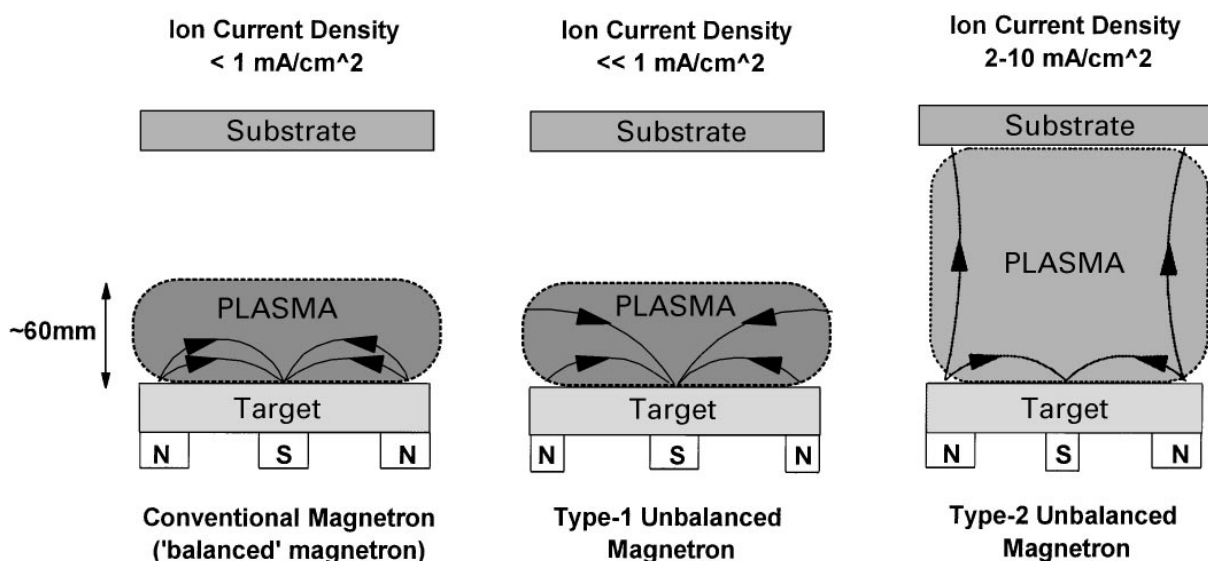


figure A.8 Schéma illustrant les différentes configurations magnétrons possibles pour la pulvérisation cathodique : (a) équilibré « conventionnel » ; (b) déséquilibré de type-1 et (c) déséquilibré de type-2 [13].

A.3.2 Description du bâti de dépôt de pulvérisation cathodique magnétron

Le réacteur de dépôt que nous avons utilisé durant cette thèse est un dispositif de pulvérisation cathodique magnétron de type AC-450 fabriqué par l'entreprise *Alliance Concept*. Il se situe à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel IMN (UMR 6502) et a été mis en place par l'équipe « Plasma et Couches Minces » (PCM). La chambre de dépôt a la particularité de contenir plusieurs cathodes. Elles sont au nombre de trois, avec une petite cible de 1 pouce de diamètre en position verticale excentrée dans l'enceinte (qui permet le dépôt d'électrodes métalliques), mais surtout deux cibles de 2 pouces en position confocale (voir figure A.9 (b)).



figure A.9 Photographies du réacteur de pulvérisation cathodique magnétron AC-450 de Alliance Concept. (a) Vue d'ensemble avec à gauche la console de contrôle des différents paramètres de dépôt ; (b) Vue du dessous de l'intérieur de l'enceinte où l'on distingue les 3 cibles, caches ouverts, la petite de 1 pouce en haut et les 2 grandes de 2 pouces en bas en position confocale ; (c) Vue de côté des 2 cibles en confocale pendant un dépôt par co-pulvérisation magnétron (on aperçoit en bas le porte échantillon).

La géométrie confocale, comme on peut le voir figures A.9 (b) et (c) et A.10, impose aux cibles un angle par rapport à la normale (ici de 30° pour chaque cible) afin d'être toutes deux centrées sur le porte substrat (porte substrat chauffant pouvant atteindre 600°C) et l'échantillon. Cette configuration permet de réaliser des dépôts en co-pulvérisation. La co-pulvérisation consiste à réaliser un dépôt, de manière simultanée, avec deux ou plusieurs cibles. Cette technique permet notamment de réaliser des dépôts de matériaux complexes tout en utilisant des cibles simples. Comme on peut le voir figure A.10 l'angle des cibles permet de « mélanger » les deux plasmas issus des deux cibles lors du dépôt. Dans notre bâti de dépôt, les deux cathodes sont reliées chacune à un générateur indépendant de type DC qui permet d'ajuster les valeurs de puissance de chacune des cibles, de 1 à 300W. En vis-à-vis se trouve le porte-échantillon rotatif qui permet de déposer des couches homogènes en composition.

L'ensemble de l'enceinte est relié à une pompe turbo-moléculaire et est donc sous vide secondaire dynamique avec une pression résiduelle habituellement autour de 5.10^{-7} mbar. Une vanne de laminage permet ensuite de réguler la pression de manière dynamique pendant la durée du dépôt (généralement entre 5.10^{-3} mbar et 5.10^{-2} mbar). L'enceinte possède un sas de transfert qui permet d'entrer/sortir les échantillons dans l'enceinte tout en évitant de la remettre à l'air. Le sas est relié à une ligne d'Ar et à une pompe primaire pour faire le vide avant introduction dans l'enceinte. Différentes lignes de gaz : Ar, O₂ et N₂, sont connectées à l'enceinte et qui permettent comme nous l'avons expliqué précédemment de réaliser des dépôts classiques mais aussi en pulvérisation réactive. Le contrôle des débits de gaz est réalisé à l'aide de débitmètres massiques commandés électroniquement, comme d'ailleurs l'ensemble des paramètres de dépôt, grâce à une console reliée au bâti de dépôt (à gauche figure A.9 (a)).

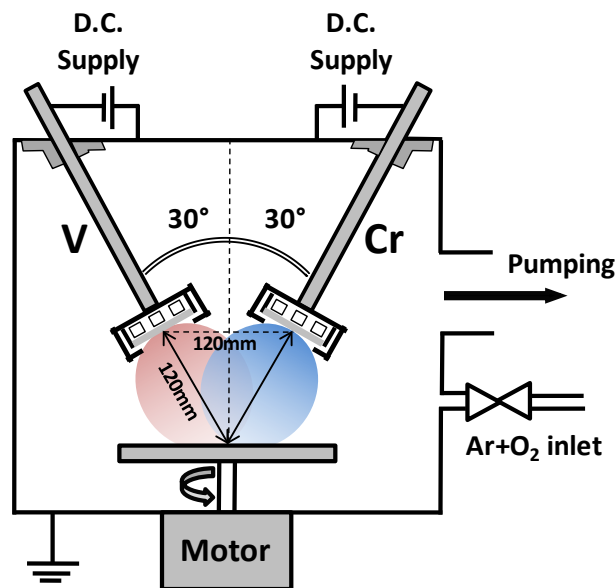


figure A.10 Description du bâti de dépôt AC-450 où l'on voit la configuration confocale des cibles. Celles-ci sont toutes deux décalées d'un angle de 30° par rapport à la normale, qui permet de réaliser des dépôts par co-pulvérisation.

De ce fait, l'ensemble des paramètres de dépôt peuvent être contrôlés finement. Ces paramètres sont :

- La pression de travail, qui correspond à la pression durant le dépôt (généralement comprise entre 5.10^{-3} mbar et 5.10^{-2} mbar).
- Le type de gaz introduit (Ar, O₂, N₂) et leurs proportions.
- Le débit des différents gaz (entre 0 et 100sccm)
- La puissance de chacune des deux cibles (de 1 à 300W) (il est aussi possible de travailler à tension ou courant constant)
- La vitesse de rotation du porte échantillon
- La température du porte échantillon
- Le temps de dépôt
- La distance cible substrat n'est, dans notre cas, pas un paramètre modifiable du fait de la configuration confocale des cibles.

A.4 Synthèse par voie chimique en solution par la méthode Pechini

La méthode Pechini est basée sur un mélange de précurseurs polymères [14]. Cette technique diffère des méthodes chimiques en solution traditionnelles telles que la voie sol-gel, du fait des précurseurs utilisés et des réactions mises en jeu. La particularité de ce procédé vient de la formation d'un complexe métallique par la chélation du cation métallique M^{n+} par un acide carboxylique, comme l'acide citrique, en solution aqueuse, puis de la polymérisation du complexe par un polyol, comme l'éthylène glycol, par élévation de la température. Le résultat est l'obtention d'un réseau polymère organique réticulé, qui se présente sous la forme d'une résine plus ou moins visqueuse (voir figure A.11). Il est possible d'ajuster ensuite la viscosité de cette résine afin d'obtenir une solution adéquat pour le dépôt en couches minces, tout simplement en ajoutant ou en enlevant de l'eau (ce polymère étant obtenu en milieu aqueux il est en effet soluble dans l'eau). Après ajustement de la viscosité, la solution est déposée par « spin-coating » sur un substrat. On applique ensuite au film précurseur, différents traitements thermiques dans le but de synthétiser une couche mince solide et cristallisée, correspondant à la phase souhaitée. Les poudres sont, quant à elles, synthétisées par traitements thermiques réalisés directement sur la résine, sans passer par une étape de dépôt. On trouve dans la littérature un certain nombre d'études utilisant cette méthode afin de synthétiser des oxydes sous forme de poudres très pures et fines mais aussi de couches minces [15,16]. Pour un matériau donné, les couches minces d'oxydes préparés par méthode Pechini présentent généralement une microstructure différente de celles synthétisées par méthode physique mais également par des techniques sol-gel plus couramment utilisées en méthode CSD [17]. La voie Pechini permet des traitements thermiques à des températures modérées, ce qui peut expliquer en partie ces différences de microstructure. Un exemple notable est la synthèse de la phase oxyde $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN), obtenue par méthode Pechini après une pyrolyse à $300^\circ\text{C}/4\text{h}$ afin d'éliminer la matière organique suivie d'une calcination à $600^\circ\text{C}/1\text{h}$ afin d'obtenir la phase souhaitée. Cette température de synthèse est inférieure d'une centaine de degrés à celles requises par des méthodes sol-gel plus classiques [18,19].

La synthèse par méthode Pechini est une méthode complexante qui permet la polymérisation de citrates métalliques. Dans ce procédé, tout produit chimique commercial qui permet de mettre en solution un élément métallique peut être utilisé. Pour la plupart des éléments le choix est vaste : oxydes, hydroxydes, carbonates, nitrates, etc... Pour la synthèse de V_2O_3 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, les précurseurs que nous avons choisis sont l'oxyde de vanadium V_2O_5 et le nitrate de chrome hydraté ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$). L'acide citrique (AC) $C_6H_7O_8$ est utilisé comme agent complexant, le rapport molaire [cation : acide citrique] fixé à [1 : 3].

La partie essentielle du procédé résulte dans l'obtention d'une phase aqueuse aussi stable que possible par dissolution à l'aide d'un solvant approprié (H_2O , HCl , HNO_3 , NH_4OH ,...), puis

complexation des cations par l'acide citrique. Ce ligand possède deux atomes donneurs d'électrons capables de former des liaisons de coordination très stables avec les cations permettant d'éviter leur précipitation sous formes d'hydroxydes, formant alors un citrate métallique. Dans un second temps, l'ajout d'éthylène glycol (EG) à la solution permet la formation de fonctions ester qui par chauffage amènent à la polymérisation de la solution et donc à l'obtention d'une résine visqueuse (voir figure A.11). Pour la synthèse de nos résines le rapport massique [acide citrique : éthylène glycol] a été fixé à [40 : 60]. Nous avons ainsi réussi à obtenir des résines stables à partir des précurseurs que nous avons choisis. Pour la synthèse de V_2O_3 pur, nous avons utilisé comme réactif l'oxyde de vanadium seul et pour la synthèse de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ nous avons mélangé les deux précurseurs : l'oxyde de vanadium V_2O_5 et le nitrate de chrome hydraté ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$) après leur dissolution respective dans une solution d'acide citrique à $80^\circ C$ sous agitation magnétique (voir figure A.12). Dans notre cas, l'intérêt de la méthode Pechini, est de pouvoir contrôler très facilement la substitution en chrome que l'on souhaite pour la phase $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ dès le départ en ajustant la quantité de réactif ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$) à ajouter lors de la préparation de la résine. De plus, la répartition du chrome vis-à-vis du vanadium sera très bonne car les deux éléments sont dissouts et ensuite mélangés dans une même solution.

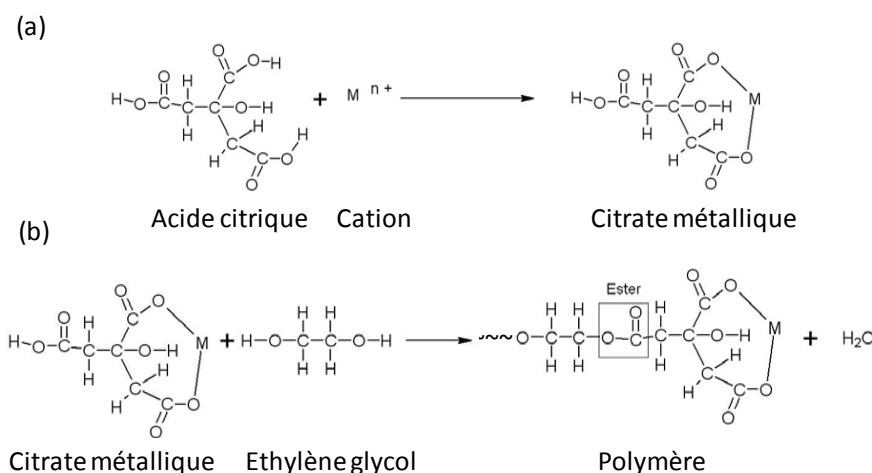


figure A.11 Réactions chimiques mises en jeu dans les différentes étapes du procédé Pechini, (a) Formation du citrate métallique à partir de l'acide citrique et du cation métallique dissout, (b) Réaction de polymérisation par ajout de l'éthylène glycol à la solution contenant les citrates métalliques

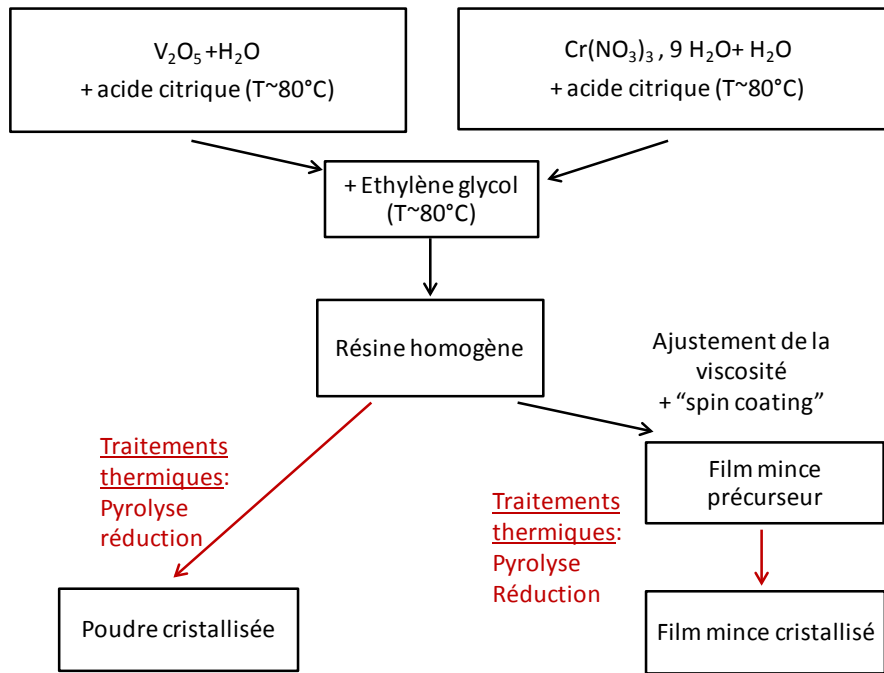


figure A.12 Stratégie de synthèse mise en place pour l'obtention de poudres ou de couches minces de V_2O_5 et de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$.

Annexe B

Problématique de la mesure précise du taux de chrome dans les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$

B.1 Mesure indirecte par diffraction des rayons X

Comme nous l'avons expliqué en préambule de ce chapitre nous souhaitons obtenir des couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ contenant 5% de chrome afin de se situer dans la zone isolant de Mott (voir diagramme de phase). Cette composition nous permet d'avoir une couche mince de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec le meilleur compromis possible, à savoir d'une part un gap le plus grand possible (c'est-à-dire une résistance du matériau la plus élevée possible) tout en restant assez proche de la ligne de Mott, ce qui nous permet ensuite de réaliser des transitions résistives sous impulsions électriques plus facilement. La différence entre les couches avec et sans chrome se voit assez clairement avec les décalages de pics de diffraction X (voir chapitre 3) en accord avec la déformation de la maille liée à l'insertion du chrome dans la structure et le passage de la phase V_2O_3 métallique à celle de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ isolant de Mott. Ceci est tout à fait cohérent avec la littérature et nous avons montré (chapitre 2) pour les poudres obtenues par méthode Pechini l'efficacité de cette méthode pour la détermination du taux de chrome. Cependant même si ce décalage est visible pour les couches minces en PLD et par pulvérisation magnétron, il est assez difficile du fait de la texturation forte des couches de déterminer les paramètres de maille et donc d'évaluer précisément le taux de chrome présent dans ces couches par cette méthode d'affinement des paramètres de maille, surtout quand la couche est fine (en dessous de 200nm).

B.2 Mesure directe par spectroscopie des rayons X dispersive en énergie (EDXS)

Une autre méthode assez commune consiste à mesurer directement ce taux de chrome par EDXS (ce que nous avons réalisé sur les poudres de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par méthode Pechini). Nous avons tenté d'utiliser pour nos couches minces cette technique facilement disponible au laboratoire. Comme on peut le voir en figure B.1 cette technique n'est pas nécessairement adaptée à la mesure du taux de chrome dans nos couche et notamment, comme c'est le cas ici, pour des couches fines d'une centaine de nanomètres. On constate qu'en mesurant avec une énergie 5keV, les énergies seuils des niveaux L correspondant au vanadium et au chrome sont très proches autour de 0.55keV (les deux éléments sont voisins dans le tableau périodique), mais aussi qu'elles sont superposées avec celle du niveau K de l'oxygène à 0.53keV. Ceci fausse la mesure du taux de chrome estimé à 24% mais avec une incertitude de 173% (figure B.1). Une des manières de bien doser le chrome serait d'augmenter l'énergie d'accélération à 10keV pour voir cette fois les niveaux K_α du V et du Cr situés autour de 5-6keV. Mais là encore la mesure n'est pas aisée car le niveau K_α du chrome (5.51keV) est superposé avec le niveau K_β du vanadium (5.43keV), mais le logiciel de mesure permet de dissocier les deux contributions en prenant en compte aussi la contribution de la K_α du V (4.95keV) et la K_β du chrome (5.95keV). Il est tout de même nécessaire

d'intégrer sur un temps long de plusieurs minutes afin d'avoir un signal assez important pour le calcul d'intégration d'aire sous la courbe (ce qui n'est pas le cas pour le spectre en figure B.1 (b) où l'on ne voit quasiment pas les raies du chrome ce qui amène à une sous-estimation du taux de chrome ici donné à 1.8% au lieu des 5% attendus).

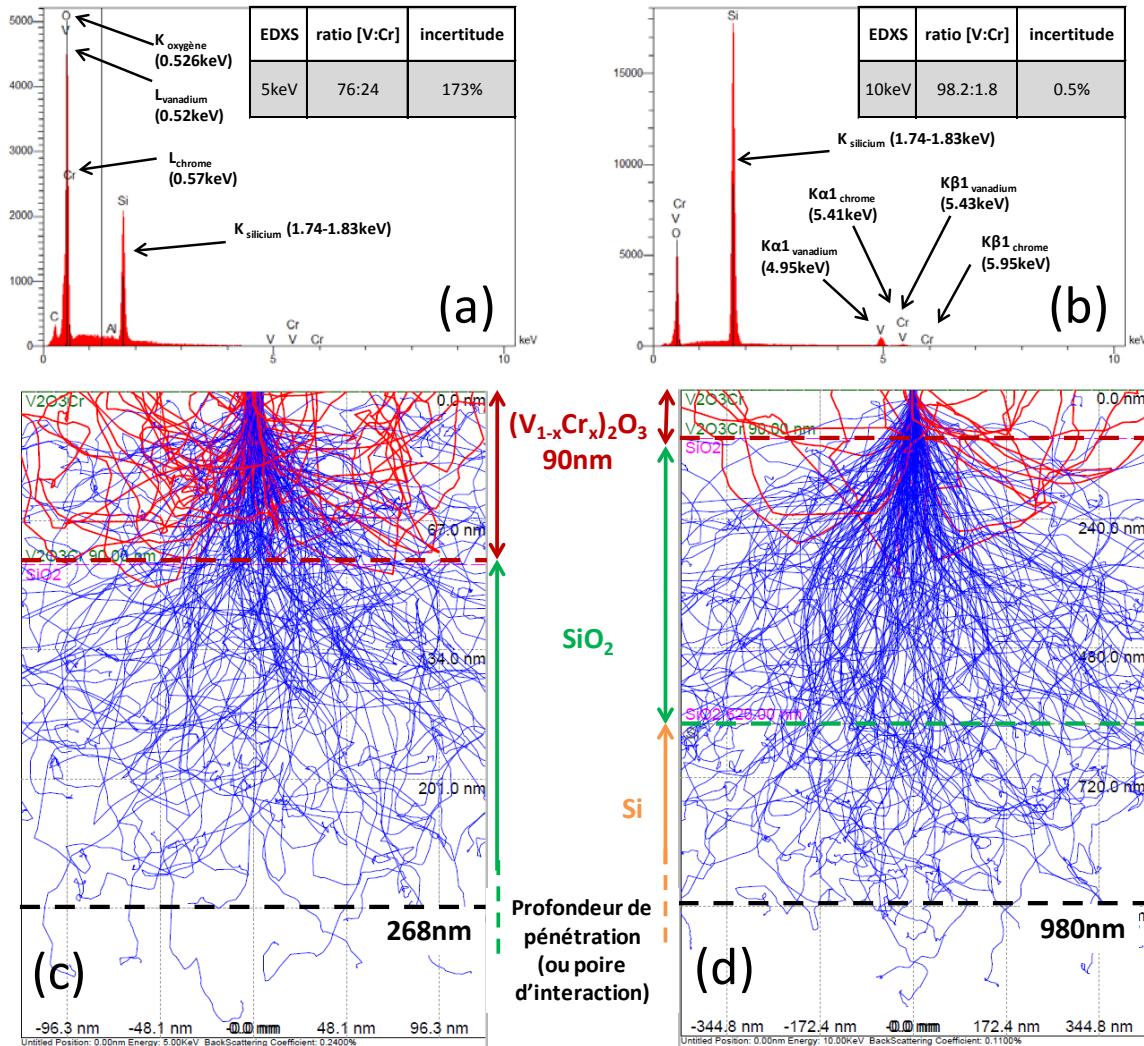


figure B.1 Estimation du taux de chrome présent dans les couches minces de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenues par PLD d'une épaisseur de 90nm par mesures EDXS (a) pour une accélération de 5keV avec mesure des niveaux seuils L du V et du Cr ; (b) pour une accélération de 10keV avec une mesure des niveaux seuils K du V et du C. Simulations Monte Carlo réalisée avec le logiciel Casino de la poire d'interaction lors de la mesure EDXS sur une couche de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 90nm d'épaisseur (c) pour une accélération de 5keV avec une profondeur de pénétration jusque 270nm environ et (d) pour une accélération de 10keV avec une profondeur de pénétration de 980nm environ.

Cependant, dans notre cas un autre problème se pose alors, si l'on travaille à cette énergie d'accélération de 10keV, la majorité de la zone mesurée correspond au substrat comme on peut le voir dans les simulations Monte Carlo que nous avons réalisées (avec le logiciel CASINO) on constate que la poire d'interaction pénètre jusqu'à quasiment 1 μ m d'épaisseur

pour une couche de 90nm de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$. On peut voir aussi sur le spectre en énergie obtenu expérimentalement qu'en effet on ne voit quasiment que la contribution du substrat de Si. Ceci créé là encore une grande incertitude sur la mesure du taux de chrome qui n'est déjà que de quelques pourcents. Finalement on constate avec la simulation visible figure B.2 que cette technique de détermination du chrome par EDXS dans les couches de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ n'est valable que pour des couches ayant une épaisseur de l'ordre de 500nm ou du micron (voir figure B.2). Nous avons modélisé une accélération de 7keV mais le même problème se pose qu'à 10keV avec tout de même une pénétration un peu moins importante de l'ordre de 500nm pour une couche de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de 90nm d'épaisseur.

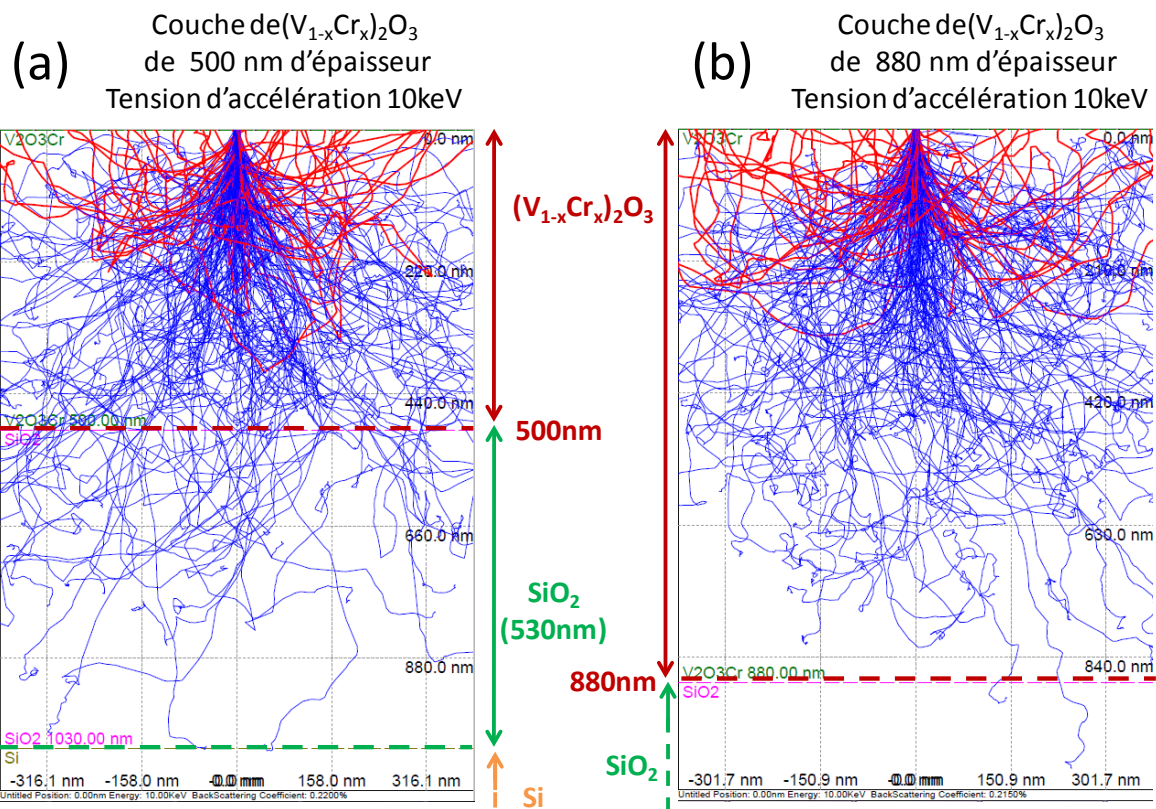


figure B.2 Simulation Monte Carlo de la poire d'interaction EDXS à l'aide du logiciel Casino pour une tension d'accélération de 10keV pour une couche de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ de (a) 500nm et (b) 880nm. On constate que lors de la mesure dans ces conditions la contribution de la couche est de plus de 80% du signal reçu par rapport à celle du substrat. Ceci permet une mesure correcte et limite les erreurs d'incertitudes qui pourraient être importantes dans notre cas avec une couche de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec seulement quelques pourcents de chrome et aux vues de la difficulté de la mesure du ratio $[V:Cr]$ par EDXS à 5keV.

D'autres méthodes directes plus précises existent et auraient sans doute pu donner de meilleurs résultats, comme par exemples des mesures par spectroscopie dispersive des rayons X en longueur d'onde WDS (ou encore appelé de manière abusive *sonde de Castaing*) plus précises pour séparer les différentes contributions du V et du Cr. Des mesures par NanoSIMS qui permettent directement de mesurer par spectrométrie de masse les proportions de chaque

élément avec une précision de l'ordre du ppm auraient aussi été intéressantes. Nous n'avons pas eu la possibilité de réaliser ce type de mesures et nous avons opté pour une méthode indirecte mais aussi plus facile à mettre en œuvre et plus pertinente dans notre étude des propriétés électriques des isolants de Mott à savoir la mesure de résistivité en température.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] Yole MEMS Janvier 2015 Emerging Non Volatile Memory.pdf, (n.d.). http://www.i-micronews.com/images/Reports/Power/Images_flyers/Yole_MEMS_Jan_2015_Emerging_Non_Volatile_Memory_web.pdf (accessed March 10, 2015).
- [2] C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, V. Dubost, T. Cren, et al., Electric-Pulse-driven Electronic Phase Separation, Insulator–Metal Transition, and Possible Superconductivity in a Mott Insulator, *Adv. Mater.* 20 (2008) 2760–2765. doi:10.1002/adma.200702967.
- [3] L. Cario, C. Vaju, B. Corraze, V. Guiot, E. Janod, Electric-Field-Induced Resistive Switching in a Family of Mott Insulators: Towards a New Class of RRAM Memories, *Adv. Mater.* 22 (2010) 5193–5197. doi:10.1002/adma.201002521.
- [4] C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, V. Dubost, T. Cren, et al., Electric-pulse-induced resistive switching and possible superconductivity in the Mott insulator GaTa₄Se₈, *Microelectron. Eng.* 85 (2008) 2430–2433. doi:10.1016/j.mee.2008.09.026.
- [5] Use of lacunar spinels with tetrahedral aggregates of a transition element of the of the AM₄X₈ type in an electronic data rewritable non volatile memory, and corresponding material, n.d. <http://www.google.com/patents/WO2008113734A1> (accessed April 8, 2015).
- [6] E. Souchier, L. Cario, B. Corraze, P. Moreau, P. Mazoyer, C. Estournès, et al., First evidence of resistive switching in polycrystalline GaV₄S₈ thin layers, *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.* 5 (2011) 53–55. doi:10.1002/pssr.201004392.
- [7] ITRS, Emerging Research Devices, Int. Technology Roadmap Semicond. (2011).
- [8] V. Guiot, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, V. Ta Phuoc, M. Rozenberg, et al., Avalanche breakdown in GaTa₄Se₈–xTex narrow-gap Mott insulators, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1722. doi:10.1038/ncomms2735.
- [9] Use of Centro symmetric Mott insulators in data storage memory based on a resistive switching, FIST SA. (n.d.). <http://www.fist.fr/catalogue-cnrs/use-of-centro-symmetric-mott-insulators-in-data-storage-memory-based-on-resistive-switching/> (accessed April 8, 2015).

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] A.H. Wilson, The Theory of Electronic Semi-Conductors, Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci. 133 (1931) 458–491. doi:10.1098/rspa.1931.0162.
- [2] A.H. Wilson, The Theory of Electronic Semi-Conductors. II, Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci. 134 (1931) 277–287. doi:10.1098/rspa.1931.0196.
- [3] N.F. Mott, R. Peierls, Discussion of the paper by de Boer and Verwey, Proc. Phys. Soc. 49 (1937) 72. doi:10.1088/0959-5309/49/4S/308.
- [4] G. Kotliar, D. Vollhardt, Strongly Correlated Materials: Insights From Dynamical Mean-Field Theory, Phys. Today. 57 (2004) 53–59. doi:10.1063/1.1712502.
- [5] J. Hubbard, Electron Correlations in Narrow Energy Bands, Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci. 276 (1963) 238–257. doi:10.1098/rspa.1963.0204.
- [6] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M.J. Rozenberg, Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions, Rev. Mod. Phys. 68 (1996) 13.
- [7] A. Georges, Enseignement à l’extérieur (2014-2015), (2014). <http://www.college-de-france.fr/site/antoine-georges/enseignement-a-l-exterieur.htm>.
- [8] W.F. Brinkman, T.M. Rice, Application of Gutzwiller’s Variational Method to the Metal-Insulator Transition, Phys. Rev. B. 2 (1970) 4302–4304. doi:10.1103/PhysRevB.2.4302.
- [9] R. Staudt, M. Dzierzawa, A. Muramatsu, Phase diagram of the three-dimensional Hubbard model at half filling, Eur. Phys. J. B. 17 (2000) 411–415. doi:10.1007/s100510070120.
- [10] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, Metal-insulator transitions, Rev. Mod. Phys. 70 (1998) 1039–1263. doi:10.1103/RevModPhys.70.1039.
- [11] H. Kajueter, G. Kotliar, Spectral functions of correlated electron systems in the local impurity self consistent approximation, J. Phys. Chem. Solids. 56 (1995) 1615–1617. doi:10.1016/0022-3697(95)00209-X.
- [12] Pruschke, Cox, Jarrell, Hubbard model at infinite dimensions: Thermodynamic and transport properties, Phys. Rev. B Condens. Matter. 47 (1993) 3553–3565.
- [13] APS Snapshot, (n.d.). <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.56.10145> (accessed December 13, 2015).
- [14] P.P. Edwards, T.V. Ramakrishnan, C.N.R. Rao, The Metal-Nonmetal Transition: A Global Perspective, J. Phys. Chem. 99 (1995) 5228–5239. doi:10.1021/j100015a002.
- [15] C.-H. Yee, L. Balents, Phase Separation in Doped Mott Insulators, Phys. Rev. X. 5 (2015). doi:10.1103/PhysRevX.5.021007.
- [16] H. Kuwamoto, J.M. Honig, J. Appel, Electrical properties of the $(V_{1-x}Cr_x)_{2}O_3$ system, Phys. Rev. B. 22 (1980) 2626–2636. doi:10.1103/PhysRevB.22.2626.
- [17] A. Georges, S. Florens, T.A. Costi, The Mott transition: Unconventional transport, spectral weight transfers, and critical behaviour, J. Phys. IV Proc. 114 (2004) 165–173. doi:10.1051/jp4:2004114040.
- [18] D. Jérôme, Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF–TCNQ to Superconducting (TMTSF) $_2$ PF $_6$, Chem. Rev. 104 (2004) 5565–5592. doi:10.1021/cr030652g.

- [19] A.J. Schultz, H.H. Wang, J.M. Williams, L.W. Finger, R.M. Hazen, C. Rovira, et al., X-ray diffraction and electronic band structure study of the organic superconductor κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂], *Phys. C Supercond. Its Appl.* 234 (1994). doi:10.1016/0921-4534(94)90577-0.
- [20] D. Faltermeier, J. Barz, M. Dumm, M. Dressel, N. Drichko, B. Petrov, et al., Bandwidth-controlled Mott transition in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br_xCl_{1-x}: Optical studies of localized charge excitations, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 165113. doi:10.1103/PhysRevB.76.165113.
- [21] F. Kagawa, T. Itou, K. Miyagawa, K. Kanoda, Transport criticality of the first-order Mott transition in the quasi-two-dimensional organic conductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 064511. doi:10.1103/PhysRevB.69.064511.
- [22] A. Fujimori, K. Mamiya, T. Mizokawa, T. Miyadai, T. Sekiguchi, H. Takahashi, et al., Resonant photoemission study of pyrite-type NiS₂, CoS₂ and FeS₂, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 16329–16332. doi:10.1103/PhysRevB.54.16329.
- [23] P.G. Niklowitz, P.L. Alireza, M.J. Steiner, G.G. Lonzarich, D. Braithwaite, G. Knebel, et al., Unconventional resistivity at the border of metallic antiferromagnetism in NiS₂, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 115135. doi:10.1103/PhysRevB.77.115135.
- [24] J.M. Honig, Correlation Effects in the NiS₂-xSex System, *J. Solid State Chem.* 147 (1999) 68–73. doi:10.1006/jssc.1999.8174.
- [25] T. Miyadai, M. Saitoh, Y. Tazuke, Metal-insulator transition in NiS₂-xSex system — volume effect, *J. Magn. Magn. Mater.* 104 (1992) 1953–1954. doi:10.1016/0304-8853(92)91619-5.
- [26] S. Sudo, Metal-insulator transition and magnetic properties in the NiS₂-xSex system, *J. Magn. Magn. Mater.* 114 (1992) 57–69. doi:10.1016/0304-8853(92)90332-1.
- [27] R. Pocha, D. Johrendt, R. Pöttgen, Electronic and Structural Instabilities in GaV₄S₈ and GaMo₄S₈, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2882–2887. doi:10.1021/cm001099b.
- [28] H. Müller, W. Kockelmann, D. Johrendt, The Magnetic Structure and Electronic Ground States of Mott Insulators GeV₄S₈ and GaV₄S₈, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2174–2180.
- [29] H. Benyaich, J. Jegaden, M. Potel, M. Sergent, A. Rastogi, R. Tournier, New Chalcogenides and Chalcohalogenides with Tetrahedral Nb₄ or Ta₄ Clusters, *J. -Common Met.* 102 (1984) 9–22.
- [30] A. Camjayi, C. Acha, R. Weht, M.G. Rodríguez, B. Corraze, E. Janod, et al., First-Order Insulator-to-Metal Mott Transition in the Paramagnetic 3D System GaTa₄Se₈, *Phys. Rev. Lett.* 113 (2014) 086404. doi:10.1103/PhysRevLett.113.086404.
- [31] V. Ta Phuoc, C. Vaju, B. Corraze, R. Sopracase, A. Perucchi, C. Marini, et al., Optical Conductivity Measurements of GaTa₄Se₈ Under High Pressure: Evidence of a Bandwidth-Controlled Insulator-to-Metal Mott Transition, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 037401. doi:10.1103/PhysRevLett.110.037401.
- [32] M.J. Rozenberg, G. Kotliar, H. Kajueter, G.A. Thomas, D.H. Rapkine, J.M. Honig, et al., Optical Conductivity in Mott-Hubbard Systems, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 105–108. doi:10.1103/PhysRevLett.75.105.
- [33] T.F. Qi, O.B. Korneta, S. Parkin, L.E. De Long, P. Schlottmann, G. Cao, Negative Volume Thermal Expansion Via Orbital and Magnetic Orders in Ca₂Ru_{1-x}Cr_xO₄ (0 < x < 0.13), *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 177203. doi:10.1103/PhysRevLett.105.177203.
- [34] V. Eyert, The metal-insulator transition of NbO₂: An embedded Peierls instability, *EPL Europhys. Lett.* 58 (2002) 851. doi:10.1209/epl/i2002-00452-6.
- [35] J.B. Torrance, P. Lacorre, A.I. Nazzari, E.J. Ansaldo, C. Niedermayer, Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites RNiO₃ (R=Pr,Nd,Sm,Eu) due to closing of charge-transfer gap, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 8209–8212. doi:10.1103/PhysRevB.45.8209.

- [36] H. Park, A.J. Millis, C.A. Marianetti, Site-Selective Mott Transition in Rare-Earth-Element Nickelates, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 156402. doi:10.1103/PhysRevLett.109.156402.
- [37] C. Weber, D.D. O'Regan, N.D.M. Hine, M.C. Payne, G. Kotliar, P.B. Littlewood, Vanadium Dioxide: A Peierls-Mott Insulator Stable against Disorder, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 256402. doi:10.1103/PhysRevLett.108.256402.
- [38] W.-P. Hsieh, M. Trigo, D.A. Reis, G.A. Artioli, L. Malavasi, W.L. Mao, Evidence for photo-induced monoclinic metallic VO₂ under high pressure, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 021917. doi:10.1063/1.4862197.
- [39] H. Wen, L. Guo, E. Barnes, J.H. Lee, D.A. Walko, R.D. Schaller, et al., Structural and electronic recovery pathways of a photoexcited ultrathin VO₂ film, *Phys. Rev. B.* 88 (2013) 165424. doi:10.1103/PhysRevB.88.165424.
- [40] J.P. Attfield, Charge ordering in transition metal oxides, *Solid State Sci.* 8 (2006) 861–867. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2005.02.011.
- [41] D.J. Wouters, R. Waser, M. Wuttig, Phase-Change and Redox-Based Resistive Switching Memories, *Proc. IEEE.* 103 (2015) 1274–1288. doi:10.1109/JPROC.2015.2433311.
- [42] R. Waser, M. Aono, Nanoionics-based resistive switching memories, *Nat. Mater.* 6 (2007) 833–840. doi:10.1038/nmat2023.
- [43] S.A. Wolf, J. Lu, M.R. Stan, E. Chen, D.M. Treger, The Promise of Nanomagnetism and Spintronics for Future Logic and Universal Memory, *Proc. IEEE.* 98 (2010) 2155–2168. doi:10.1109/JPROC.2010.2064150.
- [44] N. Locatelli, V. Cros, J. Grollier, Spin-torque building blocks, *Nat. Mater.* 13 (2014) 11–20. doi:10.1038/nmat3823.
- [45] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2632–2663. doi:10.1002/adma.200900375.
- [46] R. Waser, Electrochemical and thermochemical memories, in: *Electron Devices Meet. 2008 IEDM 2008 IEEE Int.*, 2008: pp. 1–4. doi:10.1109/IEDM.2008.4796675.
- [47] J. Li, C. Aron, G. Kotliar, J.E. Han, Electric-Field-Driven Resistive Switching in the Dissipative Hubbard Model, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015) 226403. doi:10.1103/PhysRevLett.114.226403.
- [48] F.A. Chudnovskii, A.L. Pergament, G.B. Stefanovich, P.A. Metcalf, J.M. Honig, Switching phenomena in chromium-doped vanadium sesquioxide, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2643–2646. doi:10.1063/1.368376.
- [49] F.A. Chudnovskii, A.L. Pergament, P. Somasundaram, J.M. Honig, Delay Time Measurements of NiS₂-xSex-Based Switches, *Phys. Status Solidi A.* 172 (1999) 131–136. doi:10.1002/(SICI)1521-396X(199903)172:1<131::AID-PSSA131>3.0.CO;2-I.
- [50] F.A. Chudnovskii, A.L. Pergament, G.B. Stefanovich, P. Somasundaram, J.M. Honig, N-Type Negative Resistance in M/NiS₂-xSex/M Structures, *Phys. Status Solidi A.* 161 (1997) 577–580. doi:10.1002/1521-396X(199706)161:2<577::AID-PSSA577>3.0.CO;2-1.
- [51] A. Zimmers, L. Aigouy, M. Mortier, A. Sharoni, S. Wang, K.G. West, et al., Role of Thermal Heating on the Voltage Induced Insulator-Metal Transition in VO₂, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 056601. doi:10.1103/PhysRevLett.110.056601.
- [52] J. Kim, C. Ko, A. Frenzel, S. Ramanathan, J.E. Hoffman, Nanoscale imaging and control of resistance switching in VO₂ at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 213106. doi:10.1063/1.3435466.
- [53] S. Kim, J. Park, J. Woo, C. Cho, W. Lee, J. Shin, et al., Threshold-switching characteristics of a nanothin-NbO₂-layer-based Pt/NbO₂/Pt stack for use in cross-point-type resistive memories, *Microelectron. Eng.* 107 (2013) 33–36. doi:10.1016/j.mee.2013.02.084.

- [54] F. Nakamura, M. Sakaki, Y. Yamanaka, S. Tamaru, T. Suzuki, Y. Maeno, Electric-field-induced metal maintained by current of the Mott insulator Ca_2RuO_4 , *Sci. Rep.* 3 (2013). doi:10.1038/srep02536.
- [55] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng, Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 83 (2014) 1–59. doi:10.1016/j.mser.2014.06.002.
- [56] J.S. Brockman, L. Gao, B. Hughes, C.T. Rettner, M.G. Samant, K.P. Roche, et al., Subnanosecond incubation times for electric-field-induced metallization of a correlated electron oxide, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 453–458. doi:10.1038/nnano.2014.71.
- [57] T. Burch, P.P. Craig, C. Hedrick, T.A. Kitchens, J.I. Budnick, J.A. Cannon, et al., Switching in magnetite: a thermally driven magnetic phase transition, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 1444.
- [58] A.A. Fursina, R.G.S. Sofin, I.V. Shvets, D. Natelson, The origin of hysteresis in resistive switching in magnetite is Joule heating, *Phys. Rev. B.* 79 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.79.245131.
- [59] M.-J. Lee, Y. Park, D.-S. Suh, E.-H. Lee, S. Seo, D.-C. Kim, et al., Two Series Oxide Resistors Applicable to High Speed and High Density Nonvolatile Memory, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3919–3923. doi:10.1002/adma.200700251.
- [60] S.-H. Bae, S. Lee, H. Koo, L. Lin, B.H. Jo, C. Park, et al., The Memristive Properties of a Single VO_2 Nanowire with Switching Controlled by Self-Heating, *Adv. Mater.* 25 (2013) 5098–5103. doi:10.1002/adma.201302511.
- [61] T. Driscoll, H.-T. Kim, B.-G. Chae, M. Di Ventra, D.N. Basov, Phase-transition driven memristive system, arXiv:0901.0899. (2009). <http://arxiv.org/abs/0901.0899> (accessed April 12, 2013).
- [62] R. Waser, Redox-based Resistive Switching Memories – the Mystery of Nanoionic Processes, in: *Electron Devices Meet. 2011 IEDM 2011 IEEE Int.*, 2011.
- [63] A. Sawa, Resistive switching in transition metal oxides, *Mater. Today.* 11 (2008) 28–36. doi:10.1016/S1369-7021(08)70119-6.
- [64] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, Y. Kawazoe, H. Akoh, Y. Tokura, Electrical properties and colossal electroresistance of heteroepitaxial $\text{SrRuO}_3/\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($0.0002 \leq x \leq 0.02$) Schottky junctions, *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 165101. doi:10.1103/PhysRevB.75.165101.
- [65] S.Q. Liu, N.J. Wu, A. Ignatiev, Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2749–2751. doi:10.1063/1.126464.
- [66] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, Y. Tokura, Hysteretic current–voltage characteristics and resistance switching at a rectifying $\text{TiPr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ interface, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4073–4075. doi:10.1063/1.1812580.
- [67] S. Park, M. Chu, J. Kim, J. Noh, M. Jeon, B.H. Lee, et al., Electronic system with memristive synapses for pattern recognition, *Sci. Rep.* 5 (2015). doi:10.1038/srep10123.
- [68] M.J. Rozenberg, M.J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, P. Levy, Mechanism for bipolar resistive switching in transition-metal oxides, *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 115101. doi:10.1103/PhysRevB.81.115101.
- [69] C. Acha, M.J. Rozenberg, Non-volatile resistive switching in the dielectric superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *J. Phys. Condens. Matter Inst. Phys. J.* 21 (2009) 045702. doi:10.1088/0953-8984/21/4/045702.
- [70] K. Kinoshita, T. Okutani, H. Tanaka, T. Hinoki, K. Yazawa, K. Ohmi, et al., Opposite bias polarity dependence of resistive switching in n-type Ga-doped-ZnO and p-type NiO thin films, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 143505. doi:10.1063/1.3380822.

- [71] D.C. Kim, S. Seo, S.E. Ahn, D.-S. Suh, M.J. Lee, B.-H. Park, et al., Electrical observations of filamentary conduction for the resistive memory switching in NiO films, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 202102. doi:10.1063/1.2204649.
- [72] K. Fujiwara, T. Nemoto, M.J. Rozenberg, Y. Nakamura, H. Takagi, Resistance Switching and Formation of a Conductive Bridge in Metal/Binary Oxide/Metal Structure for Memory Devices, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 6266. doi:10.1143/JJAP.47.6266.
- [73] T. Yajima, K. Fujiwara, A. Nakao, T. Kobayashi, T. Tanaka, K. Sunouchi, et al., Spatial Redistribution of Oxygen Ions in Oxide Resistance Switching Device after Forming Process, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 060215. doi:10.1143/JJAP.49.060215.
- [74] H. Shima, F. Takano, Y. Tamai, H. Akinaga, I.H. Inoue, Synthesis and Characterization of Pt/Co–O/Pt Trilayer Exhibiting Large Reproducible Resistance Switching, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) L57–L60. doi:10.1143/JJAP.46.L57.
- [75] S.B. Lee, S.C. Chae, S.H. Chang, C. Liu, C.U. Jung, S. Seo, et al., Resistance switching in electroformed Pt/FeOx/Pt structures, *J. Korean Phys. Soc.* 51 (2007). <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=19230526> (accessed January 22, 2016).
- [76] S. Zhang, S. Long, W. Guan, Q. Liu, Q. Wang, M. Liu, Resistive switching characteristics of MnO_x-based ReRAM, *J. Phys. Appl. Phys.* 42 (2009) 055112. doi:10.1088/0022-3727/42/5/055112.
- [77] K.M. Kim, D.S. Jeong, C.S. Hwang, Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook, *Nanotechnology.* 22 (2011) 254002. doi:10.1088/0957-4484/22/25/254002.
- [78] Y. Taguchi, T. Matsumoto, Y. Tokura, Dielectric breakdown of one-dimensional Mott insulators Sr₂CuO₃ and SrCuO₂, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 7015–7018. doi:10.1103/PhysRevB.62.7015.
- [79] S. Yamanouchi, Y. Taguchi, Y. Tokura, Dielectric Breakdown of the Insulating Charge-Ordered State in La_{2–x}Sr_xNiO₄, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 5555–5558. doi:10.1103/PhysRevLett.83.5555.
- [80] C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, V. Dubost, T. Cren, et al., Electric-Pulse-driven Electronic Phase Separation, Insulator–Metal Transition, and Possible Superconductivity in a Mott Insulator, *Adv. Mater.* 20 (2008) 2760–2765. doi:10.1002/adma.200702967.
- [81] L. Cario, C. Vaju, B. Corraze, V. Guiot, E. Janod, Electric-Field-Induced Resistive Switching in a Family of Mott Insulators: Towards a New Class of RRAM Memories, *Adv. Mater.* 22 (2010) 5193–5197. doi:10.1002/adma.201002521.
- [82] null Kumai, null Okimoto, null Tokura, Current-induced insulator-metal transition and pattern formation in an organic charge-transfer complex, *Science.* 284 (1999) 1645–1647.
- [83] F. Sabeth, T. Iimori, N. Ohta, Insulator-metal transitions induced by electric field and photoirradiation in organic Mott insulator deuterated κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 6984–6986. doi:10.1021/ja302725e.
- [84] T. Oka, R. Arita, H. Aoki, Breakdown of a Mott Insulator: A Nonadiabatic Tunneling Mechanism, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 066406. doi:10.1103/PhysRevLett.91.066406.
- [85] T. Oka, H. Aoki, Dielectric breakdown in a Mott insulator: Many-body Schwinger-Landau-Zener mechanism studied with a generalized Bethe ansatz, *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 033103. doi:10.1103/PhysRevB.81.033103.
- [86] T. Oka, H. Aoki, Ground-State Decay Rate for the Zener Breakdown in Band and Mott Insulators, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 137601. doi:10.1103/PhysRevLett.95.137601.

- [87] H. Aoki, N. Tsuji, M. Eckstein, M. Kollar, T. Oka, P. Werner, Nonequilibrium dynamical mean-field theory and its applications, *Rev. Mod. Phys.* 86 (2014) 779–837. doi:10.1103/RevModPhys.86.779.
- [88] F. Heidrich-Meisner, I. González, K.A. Al-Hassanieh, A.E. Feiguin, M.J. Rozenberg, E. Dagotto, Nonequilibrium electronic transport in a one-dimensional Mott insulator, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 205110. doi:10.1103/PhysRevB.82.205110.
- [89] M. Eckstein, T. Oka, P. Werner, Dielectric Breakdown of Mott Insulators in Dynamical Mean-Field Theory, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 146404. doi:10.1103/PhysRevLett.105.146404.
- [90] V. Dubost, T. Cren, C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, et al., Electric-Field-Assisted Nanostructuring of a Mott Insulator, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2800–2804. doi:10.1002/adfm.200900208.
- [91] C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, V. Dubost, T. Cren, et al., Electric-pulse-induced resistive switching and possible superconductivity in the Mott insulator GaTa₄Se₈, *Microelectron. Eng.* 85 (2008) 2430–2433. doi:10.1016/j.mee.2008.09.026.
- [92] V. Guiot, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, V. Ta Phuoc, M. Rozenberg, et al., Avalanche breakdown in GaTa₄Se₈-xTex narrow-gap Mott insulators, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1722. doi:10.1038/ncomms2735.
- [93] E. Janod, J. Tranchant, B. Corraze, M. Querré, P. Stoliar, M. Rozenberg, et al., Resistive Switching in Mott Insulators and Correlated Systems, *Adv. Funct. Mater.* (2015) n/a–n/a. doi:10.1002/adfm.201500823.
- [94] M.E. Levinshtein, J. Kostamovaara, S. Vainshtein, *Breakdown Phenomena in Semiconductors and Semiconductor Devices*, World Scientific, 2005.
- [95] J.L. Hudgins, G.S. Simin, E. Santi, M.A. Khan, An assessment of wide bandgap semiconductors for power devices, *IEEE Trans. Power Electron.* 18 (2003) 907–914. doi:10.1109/TPEL.2003.810840.
- [96] J.L. Hudgins, Wide and narrow bandgap semiconductors for power electronics: A new valuation, *J. Electron. Mater.* 32 (2003) 471–477. doi:10.1007/s11664-003-0128-9.
- [97] F. Klappenberger, K.F. Renk, R. Summer, L. Keldysh, B. Rieder, W. Wegscheider, Electric-field-induced reversible avalanche breakdown in a GaAs microcrystal due to cross band gap impact ionization, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 704–706. doi:10.1063/1.1595712.
- [98] H. Frohlich, On the Theory of Dielectric Breakdown in Solids, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 188 (1947) 521–532. doi:10.1098/rspa.1947.0023.
- [99] H. Frohlich, Theory of Electrical Breakdown in Ionic Crystals, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. - Math. Phys. Sci.* 160 (1937) 230–241. doi:10.1098/rspa.1937.0106.
- [100] F. Seitz, On the Theory of Electron Multiplication in Crystals, *Phys. Rev.* 76 (1949) 1376–1393. doi:10.1103/PhysRev.76.1376.
- [101] H. Eskes, M.B.J. Meinders, G.A. Sawatzky, Anomalous transfer of spectral weight in doped strongly correlated systems, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 1035.
- [102] M.B.J. Meinders, H. Eskes, G.A. Sawatzky, Spectral-weight transfer: Breakdown of low-energy-scale sum rules in correlated systems, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 3916–3926. doi:10.1103/PhysRevB.48.3916.
- [103] C. Ye, P. Cai, R. Yu, X. Zhou, W. Ruan, Q. Liu, et al., Visualizing the atomic-scale electronic structure of the Ca₂CuO₂Cl₂ Mott insulator, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1365. doi:10.1038/ncomms2369.
- [104] P. Stoliar, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, C. Guillot-Deudon, S. Salmon-Bourmand, et al., Universal Electric-Field-Driven Resistive Transition in Narrow-Gap Mott Insulators, *Adv. Mater.* (2013). <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201301113/full> (accessed October 24, 2013).
- [105] P. Stoliar, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, C. Guillot-Deudon, Salmon-Bourmand, et al., Universal electric field-driven insulator to metal transition in strongly correlated systems, in: Nantes, 2013.

- [106] P. Stoliar, M. Rozenberg, E. Janod, B. Corraze, J. Tranchant, L. Cario, Nonthermal and purely electronic resistive switching in a Mott memory, *Phys. Rev. B.* 90 (2014). doi:10.1103/PhysRevB.90.045146.
- [107] B. Corraze, E. Janod, L. Cario, P. Moreau, L. Lajaunie, P. Stoliar, et al., Electric field induced avalanche breakdown and non-volatile resistive switching in the Mott Insulators AM4Q8, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 222 (2013) 1046–1056.
- [108] M. Querré, B. Corraze, E. Janod, M.P. Besland, J. Tranchant, M. Potel, et al., Electric Pulse Induced Resistive Switching in the Narrow Gap Mott Insulator GaMo4S8, *Key Eng. Mater.* 617 (2014) 135–140. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.617.135.
- [109] ITRS, Emerging Research Devices, *Int. Technology Roadmap Semicond.* (2011).
- [110] J. Tranchant, E. Janod, B. Corraze, P. Stoliar, M. Rozenberg, M.-P. Besland, et al., Control of resistive switching in AM4Q8 narrow gap Mott insulators: A first step towards neuromorphic applications: Control of resistive switching in AM4Q8 narrow gap Mott insulators, *Phys. Status Solidi A.* 212 (2015) 239–244. doi:10.1002/pssa.201400158.
- [111] E. Janod, J. Tranchant, B. Corraze, M. Querré, P. Stoliar, M. Rozenberg, et al., Resistive Switching in Mott Insulators and Correlated Systems, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 6287–6305. doi:10.1002/adfm.201500823.
- [112] V. Dubost, T. Cren, C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, et al., Resistive Switching at the Nanoscale in the Mott Insulator Compound GaTa4Se8, *Nano Lett.* 13 (2013) 3648–3653. doi:10.1021/nl401510p.
- [113] M.M. Abd-Elmeguid, B. Ni, D.I. Khomskii, R. Pocha, D. Johrendt, X. Wang, et al., Transition from Mott Insulator to Superconductor in GaNb4Se8 and GaTa4Se8 under High Pressure, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 126403. doi:10.1103/PhysRevLett.93.126403.
- [114] C. Schindler, S.C.P. Thermadam, R. Waser, M.N. Kozicki, Bipolar and Unipolar Resistive Switching in Cu-Doped SiO₂, *IEEE Trans. Electron Devices.* 54 (2007) 2762–2768. doi:10.1109/TED.2007.904402.
- [115] A. Pirovano, A.L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, R. Bez, Electronic switching in phase-change memories, *IEEE Trans. Electron Devices.* 51 (2004) 452–459. doi:10.1109/TED.2003.823243.
- [116] S. Lupi, L. Baldassarre, B. Mansart, A. Perucchi, A. Barinov, P. Dudin, et al., A microscopic view on the Mott transition in chromium-doped V₂O₃, *Nat. Commun.* 1 (2010) 105. doi:10.1038/ncomms1109.
- [117] D.B. McWhan, J.P. Remeika, T.M. Rice, W.F. Brinkman, J.P. Maita, A. Menth, Electronic Specific Heat of Metallic Ti-Doped V₂O₃, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 941–943. doi:10.1103/PhysRevLett.27.941.
- [118] S.R. Hassan, A. Georges, H.R. Krishnamurthy, Sound Velocity Anomaly at the Mott Transition: Application to Organic Conductors and V₂O₃, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 036402. doi:10.1103/PhysRevLett.94.036402.
- [119] S. Populoh, P. Wzietek, R. Gohier, P. Metcalf, Lattice softening effects at the Mott critical point of Cr-doped V₂O₃, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 075158. doi:10.1103/PhysRevB.84.075158.
- [120] D. Fournier, M. Poirier, M. Castonguay, K.D. Truong, Mott Transition, Compressibility Divergence, and the (P-T) Phase Diagram of Layered Organic Superconductors: An Ultrasonic Investigation, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 127002. doi:10.1103/PhysRevLett.90.127002.
- [121] E. Souchier, M.-P. Besland, J. Tranchant, B. Corraze, P. Moreau, R. Retoux, et al., Deposition by radio frequency magnetron sputtering of GaV₄S₈ thin films for resistive random access memory application, *Thin Solid Films.* 533 (2013) 54–60. doi:10.1016/j.tsf.2012.11.051.
- [122] J. Tranchant, A. Pellaroque, E. Janod, B. Angleraud, B. Corraze, L. Cario, et al., Deposition of GaV₄S₈ thin films by H₂/Ar reactive sputtering for ReRAM applications, *J. Phys. Appl. Phys.* 47 (2014) 065309. doi:10.1088/0022-3727/47/6/065309.

[123] E. Souchier, L. Cario, B. Corraze, P. Moreau, P. Mazoyer, C. Estournès, et al., First evidence of resistive switching in polycrystalline GaV4S8 thin layers, *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.* 5 (2011) 53–55. doi:10.1002/pssr.201004392.

[124] É. Souchier, *Élaboration de couches minces de GaV4S8 par pulvérisation magnétron: du matériau au premier dispositif pour mémoire à transition résistive (RRAM)*, Thèse de doctorat, École doctorale Matériaux, Matières, Molécules en Pays de la Loire, 2010.

[125] J. Tranchant, E. Janod, L. Cario, B. Corraze, E. Souchier, J.-L. Leclercq, et al., Electrical characterizations of resistive random access memory devices based on GaV4S8 thin layers, *Thin Solid Films.* 533 (2013) 61–65. doi:10.1016/j.tsf.2012.10.104.

[126] M. Janousch, G.I. Meijer, U. Staub, B. Delley, S.F. Karg, B.P. Andreasson, Role of Oxygen Vacancies in Cr-Doped SrTiO3 for Resistance-Change Memory, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2232–2235. doi:10.1002/adma.200602915.

Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] M. Foex, Dilatometric and electric studies of the anomaly of vanadium sesquioxide at low temperatures., *Compt Rend.* 223 (1946) 1126–8.
- [2] F.J. Morin, Oxides of the 3d Transition Metals*, *Bell Syst. Tech. J.* 37 (1958) 1047–1084. doi:10.1002/j.1538-7305.1958.tb01542.x.
- [3] J. Feinleib, W. Paul, Semiconductor-To-Metal Transition in V₂O₃, *Phys. Rev.* 155 (1967) 841–850. doi:10.1103/PhysRev.155.841.
- [4] D. Adler, Insulating and Metallic States in Transition Metal Oxides, in: D.T. and H.E. Frederick Seitz (Ed.), *Solid State Phys.*, Academic Press, 1968: pp. 1–113. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708607390>.
- [5] D. ADLER, Mechanisms for Metal-Nonmetal Transitions in Transition-Metal Oxides and Sulfides, *Rev. Mod. Phys.* 40 (1968) 714–736. doi:10.1103/RevModPhys.40.714.
- [6] N.F. MOTT, Metal-Insulator Transition, *Rev. Mod. Phys.* 40 (1968) 677–683. doi:10.1103/RevModPhys.40.677.
- [7] D.B. McWhan, T.M. Rice, J.P. Remeika, Mott Transition in Cr-Doped V₂O₃, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 1384–1387. doi:10.1103/PhysRevLett.23.1384.
- [8] T.M. Rice, A.S.B. Jr, B.I. Halperin, D.B. McWhan, Antiferromagnetism in Chromium and its Alloys, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 1337–1343. doi:10.1063/1.1657663.
- [9] T.M. Rice, D.B. McWhan, Metal-insulator Transition in Transition Metal Oxides, *IBM J. Res. Dev.* 14 (1970) 251–257. doi:10.1147/rd.143.0251.
- [10] D.B. McWhan, J.P. Remeika, Metal-insulator transition in (V_{1-x}Cr_x)₂O₃, *Phys. Rev. B.* 2 (1970) 3734.
- [11] A. Jayaraman, D.B. McWhan, J.P. Remeika, P.D. Dernier, Critical Behavior of the Mott Transition in Cr-Doped V₂O₃, *Phys. Rev. B.* 2 (1970) 3751–3756. doi:10.1103/PhysRevB.2.3751.
- [12] D.B. McWHAN, A. Menth, J.P. Remeika, METAL-INSULATOR TRANSITIONS IN TRANSITION METAL OXIDES, *J. Phys. Colloq.* 32 (1971) C1–1079–C1–1085. doi:10.1051/jphyscol:19711388.
- [13] D.B. McWhan, J.P. Remeika, J.P. Maita, H. Okinaka, K. Kosuge, S. Kachi, Heat Capacity of Vanadium Oxides at Low Temperature, *Phys. Rev. B.* 7 (1973) 326–332. doi:10.1103/PhysRevB.7.326.
- [14] D.B. McWhan, A. Menth, J.P. Remeika, W.F. Brinkman, T.M. Rice, Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V₂O₃, *Phys. Rev. B.* 7 (1973) 1920–1931. doi:10.1103/PhysRevB.7.1920.
- [15] D.B. McWhan, J.P. Remeika, S.D. Bader, B.B. Triplett, N.E. Phillips, Heat Capacity of Metallic V₂O₃ at High Pressure, *Phys. Rev. B.* 7 (1973) 3079–3083. doi:10.1103/PhysRevB.7.3079.
- [16] D.B. McWhan, A. Jayaraman, J.P. Remeika, T.M. Rice, Metal-Insulator Transition in (V_{1-x}Cr_x)₂O₃, *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975) 547–550. doi:10.1103/PhysRevLett.34.547.
- [17] C.H. Griffiths, H.K. Eastwood, Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 2201–2206. doi:10.1063/1.1663568.
- [18] R.E. Loehman, C.N.R. Rao, J.M. Honig, Crystallography and defect chemistry of solid solutions of vanadium and titanium oxides, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 1781–1784. doi:10.1021/j100726a025.
- [19] M. Morinaga, J.B. Cohen, The defect structure of VO_x. I. The ordered phase, VO_{1.30}, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 35 (1979) 745–756. doi:10.1107/S056773947900173X.

- [20] H. Katzke, P. Tolédano, W. Depmeier, Theory of morphotropic transformations in vanadium oxides, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 024109. doi:10.1103/PhysRevB.68.024109.
- [21] Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan, Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41 (2011) 337–367. doi:10.1146/annurev-matsci-062910-100347.
- [22] S. Kachi, K. Kosuge, H. Okinaka, Metal-insulator transition in V_nO_{2n-1} , *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 258–270. doi:10.1016/0022-4596(73)90189-8.
- [23] W.R. Robinson, High-temperature crystal chemistry of V_2O_3 and 1% chromium-doped V_2O_3 , *Acta Crystallogr. Sect. B.* 31 (1975) 1153–1160. doi:10.1107/S0567740875004700.
- [24] R.E. Word, S.A. Werner, W.B. Yelon, J.M. Honig, S. Shivashankar, Spin waves in vanadium sesquioxide V_2O_3 , *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 3533–3540. doi:10.1103/PhysRevB.23.3533.
- [25] C. Castellani, C.R. Natoli, J. Ranninger, Magnetic structure of V_2O_3 in the insulating phase, *Phys. Rev. B.* 18 (1978) 4945–4966. doi:10.1103/PhysRevB.18.4945.
- [26] C. Castellani, C.R. Natoli, J. Ranninger, Metal-insulator transition in pure and Cr-doped V_2O_3 , *Phys. Rev. B.* 18 (1978) 5001–5013. doi:10.1103/PhysRevB.18.5001.
- [27] J.-H. Park, L.H. Tjeng, A. Tanaka, J.W. Allen, C.T. Chen, P. Metcalf, et al., Spin and orbital occupation and phase transitions in V_2O_3 , *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 11506–11509. doi:10.1103/PhysRevB.61.11506.
- [28] K. Held, G. Keller, V. Eyert, D. Vollhardt, V.I. Anisimov, Mott-Hubbard Metal-Insulator Transition in Paramagnetic V_2O_3 : An LDA+DMFT(QMC) Study, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 5345–5348. doi:10.1103/PhysRevLett.86.5345.
- [29] G. Keller, K. Held, V. Eyert, D. Vollhardt, V.I. Anisimov, Electronic structure of paramagnetic V_2O_3 : Strongly correlated metallic and Mott insulating phase, *Phys. Rev. B.* 70 (2004). doi:10.1103/PhysRevB.70.205116.
- [30] F. Rodolakis, J.-P. Rueff, M. Sikora, I. Alliot, J.-P. Itié, F. Baudelet, et al., Evolution of the electronic structure of a Mott system across its phase diagram: X-ray absorption spectroscopy study of $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 245113. doi:10.1103/PhysRevB.84.245113.
- [31] I. Balberg, Empirical band scheme for rhombohedral V_2O_3 , *Phys. Lett. A.* 43 (1973) 497–498. doi:10.1016/0375-9601(73)90010-8.
- [32] D.B. McWhan, A. Menth, J.P. Remeika, W.F. Brinkman, T.M. Rice, Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V_2O_3 , *Phys. Rev. B.* 7 (1973) 1920–1931. doi:10.1103/PhysRevB.7.1920.
- [33] J.B. Goodenough, P. Hagenmuller, A. Casalot, *Les oxydes des métaux de transition*, Gauthier-Villars, Paris; Bruxelles; Lausanne, 1973.
- [34] A. Menth, J.P. Remeika, Magnetic Properties of $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, *Phys. Rev. B.* 2 (1970) 3756–3762. doi:10.1103/PhysRevB.2.3756.
- [35] D.B. McWhan, J.P. Remeika, T.M. Rice, W.F. Brinkman, J.P. Maita, A. Menth, Electronic Specific Heat of Metallic Ti-Doped V_2O_3 , *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 941–943. doi:10.1103/PhysRevLett.27.941.
- [36] S.-K. Mo, H.-D. Kim, J.W. Allen, G.-H. Gweon, J.D. Denlinger, J.-H. Park, et al., Filling of the Mott-Hubbard Gap in the High Temperature Photoemission Spectrum of $(V_{0.972}Cr_{0.028})_2O_3$, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 076404. doi:10.1103/PhysRevLett.93.076404.
- [37] P. Limelette, A. Georges, D. Jérôme, P. Wzietek, P. Metcalf, J.M. Honig, Universality and Critical Behavior at the Mott Transition, *Science.* 302 (2003) 89–92. doi:10.1126/science.1088386.
- [38] P. Hansmann, A. Toschi, G. Sangiovanni, T. Saha-Dasgupta, S. Lupi, M. Marsi, et al., Mott-Hubbard transition in V_2O_3 revisited, *Phys. Status Solidi B.* 250 (2013) 1251–1264. doi:10.1002/pssb.201248476.

- [39] S. Lupi, L. Baldassarre, B. Mansart, A. Perucchi, A. Barinov, P. Dudin, et al., A microscopic view on the Mott transition in chromium-doped V₂O₃, *Nat. Commun.* 1 (2010) 105. doi:10.1038/ncomms1109.
- [40] P. Hansmann, A. Toschi, G. Sangiovanni, T. Saha-Dasgupta, S. Lupi, M. Marsi, et al., Mott-Hubbard transition in V₂O₃ revisited, *ArXiv Prepr. ArXiv13032050*. (2013). <http://arxiv.org/abs/1303.2050> (accessed June 12, 2013).
- [41] I. Lo Vecchio, L. Baldassarre, F. D'Apuzzo, O. Limaj, D. Nicoletti, A. Perucchi, et al., Optical properties of V₂O₃ in its whole phase diagram, *Phys. Rev. B.* 91 (2015) 155133. doi:10.1103/PhysRevB.91.155133.
- [42] G. Lantz, M. Hajlaoui, E. Papalazarou, V.L.R. Jacques, A. Mazzotti, M. Marsi, et al., Surface effects on the Mott-Hubbard transition in archetypal V₂O₃, *ArXiv150702116 Cond-Mat*. (2015). <http://arxiv.org/abs/1507.02116>.
- [43] B. Mansart, A. Barinov, P. Dudin, L. Baldassarre, A. Perucchi, E. Papalazarou, et al., Photoemission microscopy study of the two metal-insulator transitions in Cr-doped V₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 014108–014108–4. doi:10.1063/1.3675445.
- [44] P.D. Dernier, M. Marezio, Crystal Structure of the Low-Temperature Antiferromagnetic Phase of V₂O₃, *Phys. Rev. B.* 2 (1970) 3771–3776. doi:10.1103/PhysRevB.2.3771.
- [45] L. Paolasini, C. Vettier, F. de Bergevin, F. Yakhou, D. Mannix, A. Stunault, et al., Orbital Occupancy Order in V₂O₃: Resonant X-Ray Scattering Results, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 4719–4722. doi:10.1103/PhysRevLett.82.4719.
- [46] R.M. Moon, Antiferromagnetism in V₂O₃, *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970) 527–529. doi:10.1103/PhysRevLett.25.527.
- [47] H. Kuwamoto, J.M. Honig, J. Appel, Electrical properties of the (V_{1-x}Cr_x)₂O₃ system, *Phys. Rev. B.* 22 (1980) 2626–2636. doi:10.1103/PhysRevB.22.2626.
- [48] T. Oyama, Y. Iimura, K. Takeuchi, T. Ishii, Synthesis of (Cr_xV_{1-x})₂O₃ fine particles by a laser-induced vapor-phase reaction and their crystal structure, *J. Mater. Sci.* 34 (n.d.) 439–444. doi:10.1023/A:1004517906572.
- [49] S.A. Shivashankar, J.M. Honig, Metal—antiferromagnetic-insulator transition in V₂O₃ alloys, *Phys. Rev. B.* 28 (1983) 5695–5701. doi:10.1103/PhysRevB.28.5695.
- [50] L.W. Finger, R.M. Hazen, Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃, and V₂O₃ to 50 kbars, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 5362–5367. doi:10.1063/1.327451.
- [51] D.B. McWhan, T.M. Rice, J.P. Remeika, Mott Transition in Cr-Doped V₂O₃, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 1384–1387. doi:10.1103/PhysRevLett.23.1384.
- [52] D.B. McWhan, A. Menth, J.P. Remeika, Metal-Insulator Transitions in Transition Metal Oxides, *J. Phys. Colloq.* 32 (1971) C1–1079.
- [53] Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, Phase diagram and some physical properties of V₂O_{3+x} (0 ≤ x ≤ 0.080), *J. Solid State Chem.* 31 (1980) 171–188. doi:10.1016/0022-4596(80)90019-5.
- [54] S.A. Shivashankar, R. Aragón, H.R. Harrison, C.J. Sandberg, J.M. Honig, Preparation and Electrical Properties of V₂O₃ Single Crystals of Controlled Stoichiometry, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2472–2475. doi:10.1149/1.2127272.
- [55] I. Lo Vecchio, L. Baldassarre, F. D'Apuzzo, O. Limaj, D. Nicoletti, A. Perucchi, et al., Optical properties of V₂O₃ in its whole phase diagram, *Phys. Rev. B.* 91 (2015). doi:10.1103/PhysRevB.91.155133.
- [56] E.A. Gulbransen, K.F. Andrew, The Kinetics of the Reactions of Vanadium with Oxygen and Nitrogen, *J. Electrochem. Soc.* 97 (1950) 396–404. doi:10.1149/1.2777900.

- [57] J. Fan, W. Paul, Preparation and properties of thin vanadium oxide films (Vanadium oxide thin vapor transport films on single crystal aluminum oxide, using RF sputtering of powdered targets), *Le Vide*. 25 (1970) 232–243.
- [58] F.C. Case, A novel deposition technique for switchable vanadium sesquioxide (V₂O₃) thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 9 (1991) 461–465. doi:10.1116/1.577389.
- [59] H. Schuler, S. Klimm, G. Weissmann, C. Renner, S. Horn, Influence of strain on the electronic properties of epitaxial V₂O₃ thin films, *Thin Solid Films*. 299 (1997) 119–124. doi:10.1016/S0040-6090(96)09399-6.
- [60] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Ueda, Z. Hiroi, Epitaxial strain effects on the metal–insulator transition in V₂O₃ thin films, *Solid State Commun.* 129 (2004) 245–248. doi:10.1016/j.ssc.2003.10.024.
- [61] B.S. Allimi, S.P. Alpay, C.K. Xie, B.O. Wells, J.I. Budnick, D.M. Pease, Resistivity of V₂O₃ thin films deposited on a-plane (110) and c-plane (001) sapphire by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 202105–202105–3. doi:10.1063/1.2921787.
- [62] B. Sass, C. Tusche, W. Felsch, N. Quaas, A. Weismann, M. Wenderoth, Structural and electronic properties of epitaxial V₂O₃ thin films, *J. Phys. Condens. Matter*. 16 (2004) 77–87. doi:10.1088/0953-8984/16/1/008.
- [63] P.A. Metcalf, S. Guha, L.P. Gonzalez, J.O. Barnes, E.B. Slamovich, J.M. Honig, Electrical, structural, and optical properties of Cr-doped and non-stoichiometric V₂O₃ thin films, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 3421–3425. doi:10.1016/j.tsf.2006.10.003.
- [64] L. Dillemans, R.R. Lieten, M. Menghini, T. Smets, J.W. Seo, J.-P. Locquet, Correlation between strain and the metal–insulator transition in epitaxial V₂O₃ thin films grown by Molecular Beam Epitaxy, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 4730–4733. doi:10.1016/j.tsf.2011.11.064.
- [65] L. Dillemans, T. Smets, R.R. Lieten, M. Menghini, C.-Y. Su, J.-P. Locquet, Evidence of the metal–insulator transition in ultrathin unstrained V₂O₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 071902. doi:10.1063/1.4866004.
- [66] J. Brockman, M.G. Samant, K.P. Roche, S.S.P. Parkin, Substrate-induced disorder in V₂O₃ thin films grown on annealed c-plane sapphire substrates, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 051606–051606–5. doi:10.1063/1.4742160.
- [67] S. Autier-Laurent, Films minces d’oxydes préparés par ablation laser pulsé : répliques du matériau massif ?, Caen, 2005. <http://www.theses.fr/2005CAEN2041>.
- [68] S. Autier-Laurent, B. Mercey, D. Chippaux, P. Limelette, C. Simon, Strain-induced pressure effect in pulsed laser deposited thin films of the strongly correlated oxide V₂O₃, *Phys. Rev. B*. 74 (2006) 195109. doi:10.1103/PhysRevB.74.195109.
- [69] C. Grygiel, C. Simon, B. Mercey, W. Prellier, R. Frésard, P. Limelette, Thickness dependence of the electronic properties in V₂O₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 262103–262103–3. doi:10.1063/1.2824465.
- [70] C. Grygiel, Etude multi-échelle de la transition métal-isolant de films minces du composé V₂O₃, Caen, 2008. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00330541/document>.
- [71] C. Grygiel, A. Pautrat, W. Prellier, B. Mercey, Hysteresis in the electronic transport of V₂O₃ thin films: non-exponential kinetics and range scale of phase coexistence, *ArXiv08101868 Cond-Mat*. (2008). doi:10.1209/0295-5075/84/47003.
- [72] J. Sakai, P. Limelette, H. Funakubo, Transport properties and c/a ratio of V₂O₃ thin films grown on C- and R-plane sapphire substrates by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 241901. doi:10.1063/1.4937456.

- [73] J. Brockman, N.P. Aetukuri, T. Topuria, M.G. Samant, K.P. Roche, S.S.P. Parkin, Increased metal-insulator transition temperatures in epitaxial thin films of V₂O₃ prepared in reduced oxygen environments, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 152105–152105–3. doi:10.1063/1.3574910.
- [74] P. Homm, L. Dillemans, M. Menghini, B.V. Bilzen, P. Bakalov, C.-Y. Su, et al., Collapse of the low temperature insulating state in Cr-doped V₂O₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 111904. doi:10.1063/1.4931372.
- [75] C.B. Greenberg, D.E. Singleton, Thermoresistive transitions in V₂O_{3+x} thin films, *Sol. Energy Mater.* 16 (1987) 501–508. doi:10.1016/0165-1633(87)90051-7.
- [76] J. Piao, S. Takahashi, S. Kohiki, Preparation and Characterization of V₂O₃ Powder and Film, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 6519. doi:10.1143/JJAP.37.6519.

Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] S. Autier-Laurent, Films minces d'oxydes préparés par ablation laser pulsé : répliques du matériau massif?, Caen, 2005. <http://www.theses.fr/2005CAEN2041>.
- [2] S. Autier-Laurent, B. Mercey, D. Chippaux, P. Limelette, C. Simon, Strain-induced pressure effect in pulsed laser deposited thin films of the strongly correlated oxide V₂O₃, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 195109. doi:10.1103/PhysRevB.74.195109.
- [3] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Ueda, Z. Hiroi, Epitaxial strain effects on the metal-insulator transition in V₂O₃ thin films, *Solid State Commun.* 129 (2004) 245–248. doi:10.1016/j.ssc.2003.10.024.
- [4] B.S. Allimi, S.P. Alpay, C.K. Xie, B.O. Wells, J.I. Budnick, D.M. Pease, Resistivity of V₂O₃ thin films deposited on a-plane (110) and c-plane (001) sapphire by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 202105–202105–3. doi:10.1063/1.2921787.
- [5] B. s. Allimi, S. p. Alpay, D. Goberman, T. Huang, J. i. Budnick, D. m. Pease, et al., Growth of V₂O₃ thin films on a-plane (110) and c-plane (001) sapphire via pulsed-laser deposition, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 2825–2831. doi:10.1557/JMR.2007.0378.
- [6] É. Souchier, Élaboration de couches minces de GaV₄S₈ par pulvérisation magnétron: du matériau au premier dispositif pour mémoire à transition résistive (RRAM), Thèse de doctorat, École doctorale Matériaux, Matières, Molécules en Pays de la Loire, 2010.
- [7] E. Souchier, L. Cario, B. Corraze, P. Moreau, P. Mazoyer, C. Estournès, et al., First evidence of resistive switching in polycrystalline GaV₄S₈ thin layers, *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.* 5 (2011) 53–55. doi:10.1002/pssr.201004392.
- [8] E. Souchier, M.-P. Besland, J. Tranchant, B. Corraze, P. Moreau, R. Retoux, et al., Deposition by radio frequency magnetron sputtering of GaV₄S₈ thin films for resistive random access memory application, *Thin Solid Films.* 533 (2013) 54–60. doi:10.1016/j.tsf.2012.11.051.
- [9] J. Tranchant, A. Pellaroque, E. Janod, B. Angleraud, B. Corraze, L. Cario, et al., Deposition of GaV₄S₈ thin films by H₂/Ar reactive sputtering for ReRAM applications, *J. Phys. Appl. Phys.* 47 (2014) 065309. doi:10.1088/0022-3727/47/6/065309.
- [10] S.A. Shivashankar, R. Aragón, H.R. Harrison, C.J. Sandberg, J.M. Honig, Preparation and Electrical Properties of V₂O₃ Single Crystals of Controlled Stoichiometry, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 2472–2475. doi:10.1149/1.2127272.
- [11] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 4087–4090. doi:10.1016/j.tsf.2009.10.145.
- [12] B.S. Allimi, M. Aindow, S.P. Alpay, Thickness dependence of electronic phase transitions in epitaxial V₂O₃ films on (0001) LiTaO₃, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 112109–112109–3. doi:10.1063/1.2978352.
- [13] J. Brockman, N.P. Aetukuri, T. Topuria, M.G. Samant, K.P. Roche, S.S.P. Parkin, Increased metal-insulator transition temperatures in epitaxial thin films of V₂O₃ prepared in reduced oxygen environments, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 152105–152105–3. doi:10.1063/1.3574910.
- [14] J. Brockman, Electric field-induced conductivity switching in vanadium sesquioxide nanostructures, Stanford University, 2010.
- [15] Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, Phase diagram and some physical properties of V₂O_{3+x} (0 ≤ x ≤ 0.080), *J. Solid State Chem.* 31 (1980) 171–188. doi:10.1016/0022-4596(80)90019-5.

- [16] S.A. Shivashankar, J.M. Honig, Metal—antiferromagnetic-insulator transition in V₂O₃ alloys, *Phys. Rev. B.* 28 (1983) 5695–5701. doi:10.1103/PhysRevB.28.5695.
- [17] M.A. Abdullaev, I.K. Kamilov, E.I. Terukov, Preparation and properties of stoichiometric vanadium oxides, *Inorg. Mater.* 37 (2001) 271–273.
- [18] Sébastien Bourdreux, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand, Cours de chimie. Diagramme d'Ellingham., (n.d.). http://www.lerepairedessciences.fr/sciences/agregation_fichiers/LECONS/CHIMIE/lc37.pdf (accessed January 28, 2016).
- [19] DoITPoMS - TLP Library Ellingham Diagrams - The interactive Ellingham diagram, (n.d.). http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php (accessed December 15, 2015).
- [20] D.B. McWhan, A. Menth, J.P. Remeika, W.F. Brinkman, T.M. Rice, Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V₂O₃, *Phys. Rev. B.* 7 (1973) 1920–1931. doi:10.1103/PhysRevB.7.1920.
- [21] D.B. McWhan, J.P. Remeika, Metal-insulator transition in (V_{1-x}Cr_x)₂O₃, *Phys. Rev. B.* 2 (1970) 3734.
- [22] T. Oyama, Y. Iimura, K. Takeuchi, T. Ishii, Synthesis of (Cr_xV_{1-x})₂O₃ fine particles by a laser-induced vapor-phase reaction and their crystal structure, *J. Mater. Sci.* 34 (n.d.) 439–444. doi:10.1023/A:1004517906572.
- [23] P.A. Metcalf, S. Guha, L.P. Gonzalez, J.O. Barnes, E.B. Slamovich, J.M. Honig, Electrical, structural, and optical properties of Cr-doped and non-stoichiometric V₂O₃ thin films, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 3421–3425. doi:10.1016/j.tsf.2006.10.003.
- [24] L. Dillemans, T. Smets, R.R. Lieten, M. Menghini, C.-Y. Su, J.-P. Locquet, Evidence of the metal-insulator transition in ultrathin unstrained V₂O₃ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 071902. doi:10.1063/1.4866004.
- [25] P. Stoliar, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, C. Guillot-Deudon, S. Salmon-Bourmand, et al., Universal Electric-Field-Driven Resistive Transition in Narrow-Gap Mott Insulators, *Adv. Mater.* (2013). <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201301113/full> (accessed October 24, 2013).

Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] J. Tranchant, E. Janod, L. Cario, B. Corraze, E. Souchier, J.-L. Leclercq, et al., Electrical characterizations of resistive random access memory devices based on GaV4S8 thin layers, *Thin Solid Films*. 533 (2013) 61–65. doi:10.1016/j.tsf.2012.10.104.
- [2] E. Janod, J. Tranchant, B. Corraze, M. Querré, P. Stoliar, M. Rozenberg, et al., Resistive Switching in Mott Insulators and Correlated Systems, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 6287–6305. doi:10.1002/adfm.201500823.
- [3] ITRS, Emerging Research Devices, Int. Technology Roadmap Semicond. (2011).
- [4] P. Stoliar, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, C. Guillot-Deudon, Salmon-Bourmand, et al., Universal electric field-driven insulator to metal transition in strongly correlated systems, in: Nantes, 2013.

Références bibliographiques des annexes

- [1] V. Kovacova, Thèse en préparation sur la synthèse de couches minces de PZT par voie CSD, CEA LETI, Grenoble, 2015.
- [2] G.R. Trichy, D. Chakraborti, J. Narayan, J.T. Prater, Epitaxial FePt thin films and nanodots integrated with Si (1 0 0), *J. Phys. Appl. Phys.* 40 (2007) 7273. doi:10.1088/0022-3727/40/23/003.
- [3] H.M. Smith, A.F. Turner, Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser, *Appl. Opt.* 4 (1965) 147–148. doi:10.1364/AO.4.000147.
- [4] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min Lee, et al., Preparation of Y Ba Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 619–621. doi:10.1063/1.98366.
- [5] Y. Corredores, A. Le Febvrier, X. Castel, R. Sauleau, R. Benzerger, S. Députier, et al., Study of ferroelectric/dielectric multilayers for tunable stub resonator applications at microwaves, *Thin Solid Films*. 553 (2014) 109–113. doi:10.1016/j.tsf.2013.11.068.
- [6] S.J. Patwe, S.N. Achary, J. Manjanna, R.M. Kadam, H.G. Salunke, A.K. Tyagi, Crystal structure, thermal and magnetic properties of Cr₂V₄O₁₃, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 2770–2778. doi:10.1016/j.jssc.2010.09.015.
- [7] Y.O. Jin, M.W. Horn, T.N. Jackson, Potential for reactive pulsed-dc magnetron sputtering of nanocomposite VO_x microbolometer thin films, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.* 32 (2014) 061501. doi:10.1116/1.4894268.
- [8] D. Severin, O. Kappertz, T. Kubart, T. Nyberg, S. Berg, A. Pflug, et al., Process stabilization and increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides and oxynitrides, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 161504. doi:10.1063/1.2196048.
- [9] D. Depla, R. De Gryse, Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering, *Surf. Coat. Technol.* 183 (2004) 190–195. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.007.
- [10] R. Snyders, J.-P. Dauchot, M. Hecq, Synthesis of Metal Oxide Thin Films by Reactive Magnetron Sputtering in Ar/O₂ Mixtures: An Experimental Study of the Chemical Mechanisms, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) 113–126. doi:10.1002/ppap.200600103.
- [11] S. Berg, T. Nyberg, Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, *Thin Solid Films*. 476 (2005) 215–230. doi:10.1016/j.tsf.2004.10.051.
- [12] J.A. Thornton, Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (1978) 171–177. doi:10.1116/1.569448.
- [13] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*. 56 (2000) 159–172. doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
- [14] M. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, US3330697 A, 1967. <http://www.google.com/patents/US3330697>.
- [15] S.M. Zanetti, E. Longo, J.A. Varela, E.R. Leite, Microstructure and phase evolution of SrTiO₃ thin films on Si prepared by the use of polymeric precursors, *Mater. Lett.* 31 (1997) 173–178.
- [16] M. Liu, D. Wang, Preparation of La_{1-z}Sr_zCo_{1-y}Fe_yO_{3-x} thin films, membranes, and coatings on dense and porous substrates, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 3210–3221. doi:10.1557/JMR.1995.3210.

- [17] I.T. Weber, A. Rousseau, M. Guilloux-Viry, V. Bouquet, A. Perrin, Microstructure comparison between KNbO₃ thin films grown by polymeric precursors and PLD methods, *Solid State Sci.* 7 (2005) 1317–1323. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2005.06.013.
- [18] Q. Simon, Croissance et caractérisations de couches minces ferroélectriques de KTa_{1-x}Nb_xO₃ pour des applications hyperfréquences : contribution à la diminution des pertes diélectriques, Thèse Université de Rennes 1, Rennes, 2009. <http://www.theses.fr/2009REN1S097>.
- [19] Q. Simon, V. Bouquet, A. Perrin, M. Guilloux-Viry, Synthesis of KTa_xNb_{1-x}O₃ (KTN) powders and thin films by polymeric precursor method, *Solid State Sci.* 11 (2009) 91–95. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.06.015.

Thèse de Doctorat

Madec QUERRÉ

Couches minces de $V_{2}O_{3}:Cr$ et réalisation de mémoires résistives de Mott

Mott resistive memories based on $V_{2}O_{3}:Cr$ thin films

Résumé

Le sesquioxyde de vanadium substitué au chrome ($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$ est un isolant de Mott à faible gap dans lequel l'application d'impulsions électriques induit une transition résistive isolant-métal de plusieurs ordres de grandeur. Observée initialement dans des monocristaux, cette transition non-volatile et réversible est liée à un phénomène d'avalanche électronique qui apparaît universellement dans tous les isolants de Mott. Ces transitions résistives ont un fort intérêt pour la réalisation d'un nouveau type de mémoires résistives non-volatiles ReRAMs, les mémoires de Mott. Cependant l'utilisation de ces matériaux en tant que mémoire nécessite une étape cruciale de mise en forme en couches minces.

Nous avons réalisé des couches minces de ($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$, tout d'abord par ablation laser pulsé afin de valider sur couches minces la présence de la transition résistive observée dans les monocristaux. Ensuite, nous avons développé la technique de co-pulvérisation cathodique magnétron sous gaz réactif Ar/ O_2 , qui nécessite une phase d'optimisation plus importante, mais qui a l'avantage d'être transférable vers l'industrie microélectronique.

Par ces deux techniques, nous avons synthétisé des couches minces d'isolant de Mott ($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$ bien contrôlées en termes de pureté, de qualité cristalline, de taux de chrome et de stœchiométrie en oxygène et réalisé des micro-dispositifs mémoires résistives de Mott basés sur une architecture MIM symétrique TiN/($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$ /TiN. Les performances mémoires évaluées sur ces micro-dispositifs (amplitude, tension et durée d'impulsions, endurance, rétention...) se comparent très favorablement à celles des autres types de mémoires non-volatiles émergentes.

Mots clés

V_2O_3 ; ($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$; Isolant de Mott; Couche mince; Pulvérisation magnétron; Ablation laser pulsé; Mémoire ReRAM; Transition Résistive

Abstract

Vanadium sesquioxide substituted with chromium ($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$ is a narrow gap Mott insulator in which the application of electric pulses induces a resistive switching of several orders of magnitude related to an insulator to metal transition. Initially observed in single crystals, such reversible non-volatile transitions arise from an electronic avalanche breakdown phenomenon which is universal to all Mott insulators. This resistive switching is very interesting for applications in a new type of non-volatile resistive memory ReRAM, the Mott memory. However, using these materials for memory applications requires a critical step of thin films deposition.

We synthesized ($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$ thin films, first by pulsed laser deposition in order to validate that the resistive switching initially observed in single crystals also appears in thin films. Then, we developed the reactive DC magnetron co-sputtering technique under Ar/ O_2 , which requires a more important optimization process, while being easily transferable to microelectronic industry.

By both techniques, we synthesized ($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$ Mott insulator thin films well controlled in terms of purity, crystallinity, chromium content and oxygen stoichiometry. We implemented then Mott memories micro devices based on a symmetrical TiN/($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$ /TiN MIM architecture. The memory performances of such devices, namely amplitude, voltage and pulse duration, endurance, retention, appear as very promising compared to those of other emerging non-volatile memories.

Key Words

V_2O_3 ; ($V_{1-x}Cr_x$) $_2O_3$; Mott insulator; Thin film; Magnetron sputtering; Pulsed laser deposition; ReRAM memory; Resistive switching